

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԴԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (դեմ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալյուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Мнджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

ВФ 02447

Заказ № 96

Изд. № 1531

Тираж 650

Сдано в набор 24/II 1958 г., подписано к печати 29/IV 1958 г.

5,5 печ. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Абовяна, 124.

К. А. Костанян и С. О. Малчаджян

О методике измерения удельной электропроводности расплавленных стекол

Электропроводность расплавленных стекол сравнительно мало изучена несмотря на то, что значение ее для производства (электроварка стекла) и для теории строения стекла общеизвестно [1, 2]. Причины этого заключаются, по-видимому, в трудностях, возникающих при измерении, поскольку данные, полученные для стекол одного и того же состава различными авторами, отличаются друг от друга в два и больше раза [3].

Измерение электропроводности расплавленных стекол обычно выполняется с помощью линейного моста переменного тока, причем предварительно, с помощью стандартных растворов, определяется значение постоянной сосуда C . Основной источник ошибок при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол коренится в определении постоянной C ; последняя меняется в зависимости от удельной электропроводности электролита, применяемого для градуировки. По Евстропьеву для постоянства C при измерении, между сопротивлением ячейки R и поверхностью электродов S необходимо иметь соотношение

$$R > \frac{250}{S} \quad (1)$$

Изменение значения постоянной сосуда в зависимости от удельной электропроводности измеряемого электролита связано с приэлектродными явлениями—образованием емкости на электродах за счет двойного электрического слоя и перенапряжения [4].

Для компенсации емкостного сопротивления, возникающего на электродах ячейки, обычно параллельно эталонному сопротивлению в плече моста включается емкость. Компенсация емкостного сопротивления ячейки осуществляется также включением емкости последовательно эталонному сопротивлению [5]. С целью устранения влияния емкостного сопротивления Пейшез выполнил измерение электропроводности с помощью тока высокой частоты— 10^5 герц [1]. Для ориентировочных измерений удельной электропроводности расплавленного стекла можно исходить из геометрических размеров ячейки [6].

Использование упомянутых выше методов для измерения удельной электропроводности расплавленных стекол связано с рядом затруднений или с новыми источниками ошибок. Настоящая работа была предпринята с целью изыскания новых методов измерения удельной электропроводности расплавленных стекол.

1. Для устранения влияния приэлектродных явлений на величину сопротивления стекла применяется зондовый метод измерения

удельной электропроводности электролитов [7]. В ячейке (рис. 1), наполненной испытуемой жидкостью, с помощью электродов Э создается определенное падение напряжения, которое между зондами $З_1$ и $З_2$ измеряется с помощью вольтметра V с высоким входным сопротивлением. Это обеспечивает прохождение ничтожного тока по цепи $З_1-V-З_2$, вследствие чего не имеет места дополнительного падения напряжения на зондах $З_1$ и $З_2$. Электропроводность при этом методе можно вычислить на основании закона Ома либо исходя из геометрических размеров сосуда между зондами $З_1$ и $З_2$, либо предварительно градуировав ячейку с помощью стандартных растворов. Проверка этого метода производилась с помощью стандартных растворов электролитов в стеклянном Н-образном сосуде* (рис. 1). Зонды были из платины, впаянные в стекло. В качестве вольтметра был использован катодный осциллограф ЭО-4, предварительно градуированный с помощью аstaticеского вольтметра. Сила тока измерялась аstaticеским миллиамперметром. В таблице 1 приведены результаты измерения постоянной ячейки С с помощью различных электролитов. Как видно из таблицы, несмотря на большую разницу между электропроводностями измеренных электролитов, постоянная ячейки С практически остается неизменной. Для измерения удельной электропроводности расплавленного стекла была применена ячейка с погружающимися электродами (рис. 2). Зонды, с помощью фарфоровых трубок неподвижно закрепленные с держателями электродов, одновременно служили и для контроля одинакового погружения электродов в исследуемую жидкость как при градуировке, так и при измерении удельной электропроводности расплавленного стекла. Как показали измерения, изменение постоянной ячейки при этом не превышает 5%.

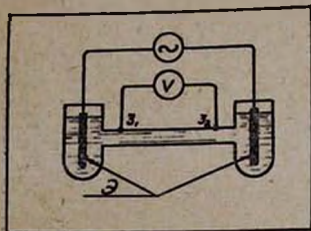


Рис. 1.

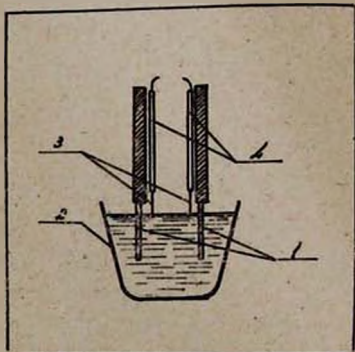


Рис. 2. 1—платиновые электроды, 2—тигель, 3—платиновые зонды и 4—фарфоровая трубка

Таблица 1

Раствор	Удельная электропроводность ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Постоянная ячейки С
KCl 0,01N	0,00144	5,70
KCl 0,1N	0,01188	5,76
KCl 1N	0,10771	5,80
NaCl, насыщ.	0,24416	5,76

Измерение удельной электропроводности расплавленных стекол выполнялось в фарфоровых тиглях. С помощью этого метода можно получить вполне надежные данные при использовании соответствующих приборов (вольтметра высокого входного сопротивления и амперметра).

* Можно применять сосуды также любой другой формы.

2. Для облегчения измерений с помощью зондов была применена схема, представленная на рисунке 3. Переменный ток с помощью автотрансформатора АТр и разделительного трансформатора РТр подается в электрическую ячейку Я. Переменное сопротивление R служит для регулирования силы тока, подаваемого в ячейку. При прохождении тока создается определенное падение напряжения в электролите между зондами $З_1$ и $З_2$ и между точками a и b переменного сопротивления R_c . С помощью последнего выбирается такое сопротивление, при котором падение напряжения между точками a и b равно падению напряжения между зондами $З_1$ и $З_2$ (если коэффициент трансформации трансформатора $Tr=1$). При этом, так как точки a и b и зонды соединены противоположными полюсами, то осциллограф O покажет отсутствие тока. В этом случае сопротивление между зондами

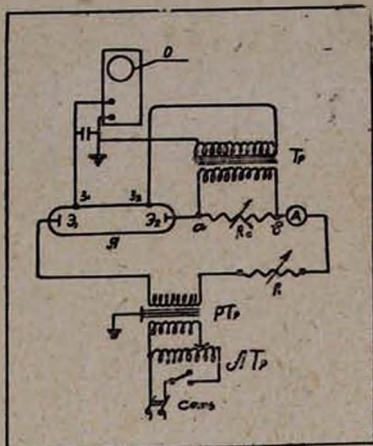


Рис. 3. АТр—автотрансформатор, РТр—разделительный трансформатор, R и R_c —переменные сопротивления, A —амперметр, Tr —трансформатор, $З_1$ и $З_2$ —электроды, $Я$ —электролитическая ячейка, $З_1$ и $З_2$ —зонды и O —катодный осциллограф.

$$R_{зч} = \frac{R_c}{n} \quad (2)$$

где n — коэффициент трансформатора Tr . Сопротивление высокой стороны трансформатора Tr , соединенное параллельно с сопротивлением, составляло 2500 Ω при измерении постоянным током*. Необходимо отметить, что в приведенной схеме имеет место некоторое расхождение фаз между силой тока и напряжением, вызываемое трансформатором Tr , наличием емкости на поверхности электрода $З_2$, в результате чего очень часто не удается добиться полной компенсации. В этом случае луч осциллографа показывает минимум длины. Однако с помощью этой схемы удастся измерять малые сопротивления ячейки. Использование этого метода с помощью специальной ячейки дало возможность производить измерение удельной электропроводности расплавленного стекла в стекловаренной электрической печи [8].

Первоначально проверка этого метода производилась с помощью расплавленных солей. В Н-образной ячейке (рис. 1) были измерены удельные электропроводности нескольких легкоплавких солей— KNO_3 , $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$. В таблицах 2, 3 и 4 сопоставлены результаты наших измерений с литературными данными.

* Так как сопротивление нашей ячейки при измерении этим методом не превышало 25 Ω , а сопротивление высокой стороны трансформатора Tr при переменном токе всегда больше 2500 Ω , то погрешность измерения сопротивления не превышала 1%.

Проверка метода при погружающихся электродах (рис. 2) производилась с помощью расплавленного KCl. В таблице 5 приведены полученные нами данные по удельной электропроводности расплавленного KCl, а на рисунке 4 эти данные сопоставлены с литературными данными.

Таблица 2

Удельная электропроводность расплавленного KNO_3		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ОМ-1.СМ-1	ОМ-1.СМ-1 по [9]
435	0,913	0,926
420	0,880	0,882
406	0,831	0,840
400	0,822	0,821
380	0,752	0,760
375	0,740	0,744
347	0,657	0,658

Таблица 3

Удельная электропроводность расплавленного NaNO_3		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ОМ-1.СМ-1	ОМ-1.СМ-1 по [9]
465	1,61	1,61
445	1,56	1,50
400	1,37	1,38
395	1,36	1,36
388	1,34	1,31
382	1,32	1,31

Таблица 4

Удельная электропроводность расплавленного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ОМ-1.СМ-1	ОМ-1.СМ-1 по [10]
460	0,332	0,316
451	0,315	0,299
444	0,303	0,287
437	0,289	0,275
428	0,274	0,258
418	0,257	0,240
415	0,251	0,235

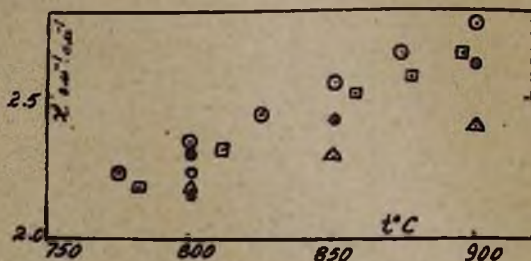


Рис. 4. Удельная электропроводность расплавленного KCl по различным данным: $\bigcirc$ — [11]; $\square$ — наши данные; $\bullet$ — Справочник химика [9]; $\triangle$ — [12].

Таблица 5

Температура °C	890	877	858	810	782
Удельная электропроводность ОМ-1.СМ-1	2,65	2,56	2,51	2,43	2,18

Метод 2 особенно следует рекомендовать при измерении малых сопротивлений.

3. Если приэлектродное падение напряжения рассматривать как результат образования емкостного сопротивления, то величина последнего будет зависеть от частоты применяемого тока. Как показали опыты, повышение частоты тока значительно устраняет расхождения между значениями постоянной ячейки, полученными при различных растворах электролитов без применения зондов. Эти опыты проводились с помощью линейного моста переменного тока, состоящего из генера-

тора ЗГ—10, нуль-инструмента—осциллографа ЭО—4, реохорда и магазина сопротивлений. Была употреблена ячейка с погружающимися электродами, с поверхностью электродов— $S=2,3 \text{ см}^2$. В таблице 6 приведены результаты измерения постоянной ячейки с помощью ра-

Таблица 6

Раствор	Уд. электро- проводность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Постоянная ячейки С, при				
		500 герц	1000 герц	5000 герц	10000 герц	21000 герц
0,01 н. KCl	0,091199	0,348	0,348	0,344	0,344	0,344
0,1 н. KCl	0,01095	0,360	0,356	0,350	0,347	0,346
1 н. KCl	0,09631	0,466	0,427	0,375	0,371	0,370
NaCl насыщенный	0,2111	0,485	0,464	0,411	0,411	0,38

створов электролитов различной удельной электропроводности при различных частотах. Из данных таблицы видно, что при низких значениях удельной электропроводности измеряемого электролита (и высоких значениях сопротивления ячейки) постоянная ячейки С практически не зависит от частоты применяемого тока; однако с повышением удельной электропроводности измеряемого электролита зависимость С от частоты значительно увеличивается. С другой стороны, повышенная частота тока уменьшает расхождения между значениями постоянной ячейки, полученными с помощью электролитов различной удельной электропроводности. Необходимо отметить, что данные таблицы 6 получены без применения емкости в эталонном плече моста переменного тока. На рисунке 5 приведена кривая изменения постоянной

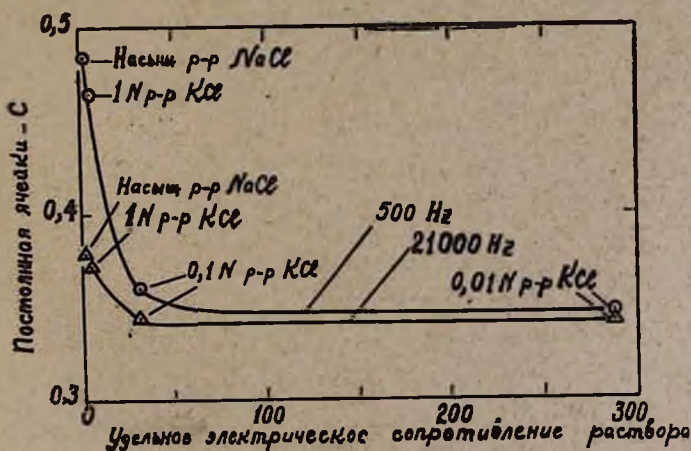


Рис. 5. Зависимость постоянной ячейки С от ее сопротивления

ячейки в зависимости от ее сопротивления при частотах 500 и 21000 гц. Как видно из рисунка, при использовании частоты 21000 гц значение постоянной нашей ячейки остается неизменным до сопротивления ячейки 25—30 ом, что значительно меньше, чем должно быть по

уравнению (1) — $\frac{250}{2,3}$. Опыты показали, что при измерении удельной

электропроводности расплавленных стекол постоянная ячейки S остается неизменной для значений сопротивления ячейки значительно меньших, чем это показывает измерение растворов электролитов (рис. 5). Это было подтверждено получением одинакового значения удельной электропроводности расплавленного стекла в двух разных ячейках в области сопротивлений ячеек ниже 1 ом.

Последнее обстоятельство показывает, что при одинаковых значениях величины удельной электропроводности приэлектродное падение напряжения у расплавленных стекол значительно меньше, чем у растворов. Этим и можно объяснить тот факт, что простое определение постоянной ячейки, исходя из геометрических размеров, приводит к правильным значениям удельной электропроводности расплавленного стекла [6]. С помощью метода 3 наиболее надежными следует считать измерения в ячейках со сравнительно высокими сопротивлениями (в нашем случае—больше 10 ом при частоте $100 + 21000$ герц).

Очень часто, при измерении с помощью погружающихся электродов по методу 3, мы производили измерения сопротивления ячейки с удовлетворительной точностью и ниже 10 ом; при этом мы пользовались схемой, изображенной на рисунке 6, являющейся измененной схемой, приведенной на рисунке 3. Здесь, как это видно из рисунка, зонды отсутствуют, и непосредственно измеряется сопротивление между электродами.

4. Нами было использовано также определение постоянной ячейки, исходя из ее геометрических размеров. На рисунке 7 приведена схема ячейки, в которой производилось измерение удельной электропроводности расплавленного стекла.

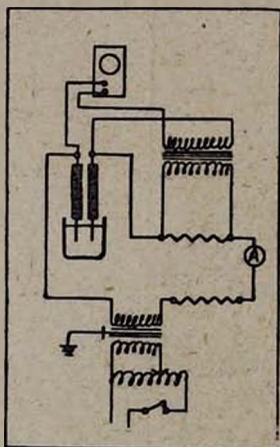


Рис. 6. Схема для измерения небольших сопротивлений ячейки.

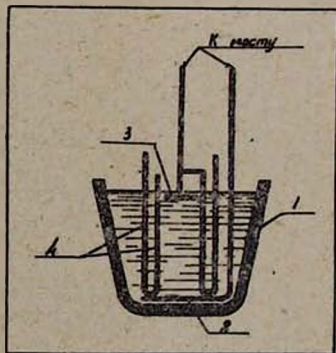


Рис. 7. Схема ячейки, где постоянная сосуда определялась из геометрических размеров. 1—шамотный тигель, 2 и 3—электроды и 4—двойная кварцевая трубка.

На дно шамотного тигля (1), наполненного расплавленным стеклом, опускается электрод (2) из жароупорной стали или платины. В

расплавленное стекло опускается двойная кварцевая трубка (4), в которую сверху опускается другой электрод (3). Сопротивление измеряется с помощью моста переменного тока. Этот метод выгодно отличается от подобного ему метода [6] тем, что здесь геометрические размеры ячейки строго ограничены кварцевой трубкой. С помощью последнего метода нам удалось произвести измерения удельной электропроводности расплавленного стекла в стекловаренной электрической печи № 3 Химического института. Сопротивление между электродами печи составляло 0,2 ома. Схема измерения приведена на рисунке 8. Из отверстия в расплавленную стекломассу опускается двойная кварцевая трубка К с электродом Э, которая вместе с электродом печи соединяется в измерительную схему. Измеренное сопротивление между электродом печи и электродом Э складывается из двух сопротивлений: сопротивления стекломассы в ванне печи и сопротивления стекла в кварцевой трубке К. Так как измеренное сопротивление было порядка 10 ом, то сопротивлением стекломассы в ванне (0,2 ома) можно было пренебречь. Измерения проводились при частоте 21000 герц.

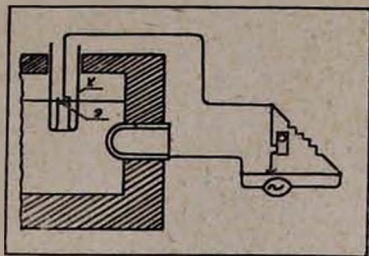


Рис. 8. Схема измерения удельной электропроводности стекла в стекловаренной электрической печи.

На рисунках 9, 10 и 11 приведены результаты измерения электропроводности трех стекол с помощью вышеописанных методов. Как видно из рисунков, данные, полученные разными методами, лежат на одной кривой, что говорит о правильности примененных ме-

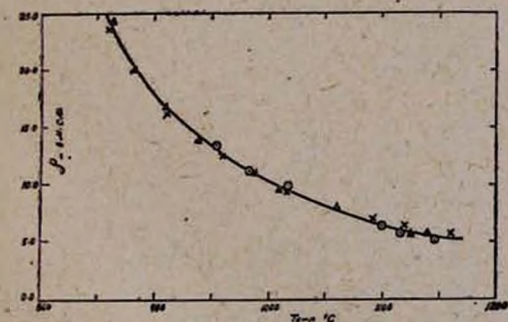


Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления стекла „Е“ от температуры, полученная по разным методам. Состав стекла: SiO_2 —67,06%; Al_2O_3 —3,0%; BaO —2,0%; CaO —7,0%; MgO —4,3%; Na_2O —16%.

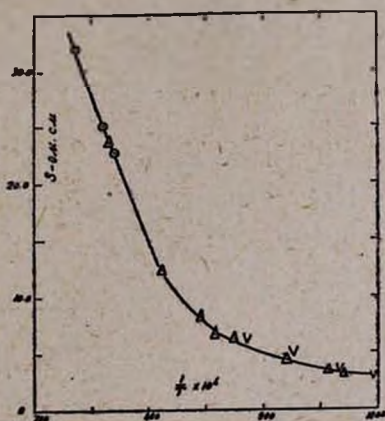


Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления стекла 2—28—NaK от температуры, полученная по разным методам. Состав стекла: Na_2O —21,0 мол. %; K_2O —7, мол. %; B_2O_3 —7,2 мол. %.

тодов. Данные по измерению удельной электропроводности буры в широком температурном интервале сопоставлены с данными Шукарева и Мюллера [13] для твердой стеклообразной буры.

վում է նրանում չափվող էլեկտրոլիտի էլեկտրահաղորդչությունից կախված: Բջջի հաստատունի փոփոխումը մերձէլեկտրոդային ունակության առաջացման և գերլարվածության հետևանք է, որոնցից խուսափելու համար հողվածում առաջարկվում է զոնդային մեթոդը: Այդ մեթոդն օգտագործելիս (նկար 1) անհրաժեշտ է, որպեսզի զոնդի շղթայում պոտենցիալների տարբերությունը ցույց տվող գործիքը մեծ մոտոքային դիմադրություն ունենա:

Վերջին պայմանին բավարարում են էլեկտրոնային վոլտմետրը և կաթոդային օսցիլոգրաֆը: Մեծ մոտոքային դիմադրությունը զոնդի շղթայում անհրաժեշտ է՝ վերջինով անցնող հոսանքի ուժը նվազագույնի հասցնելու համար, որի հետևանքով զոնդերի վրա դիմադրության լրացուցիչ անկում չի առաջանում:

Նկար 3-ում բերված է զոնդային մեթոդի կատարելագործված սխեմը, որը հնարավորություն է տալիս անմիջապես ստանալ բջջի դիմադրության արժեքը: Առաջարկված զոնդային մեթոդները ստուգվել են մի քանի այնպիսի դիտարանալ աղերի օգնությամբ, որոնց տեսակարար էլեկտրահաղորդչության արժեքները դրականության մեջ լավ հայտնի են (աղյուսակներ 2—5): Աջխատանքում փորձարկման է ենթարկվել նաև ապակիների տեսակարար էլեկտրահաղորդչության որոշման կամրջային եղանակը՝ ընկղմվող էլեկտրոդների օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ այս դեպքում կարելի է ստանալ բավարար, արդյունքներ, եթե բջջի դիմադրության արժեքը մեծ է:

Հողվածում քննարկված է նաև հալված ապակիների տեսակարար էլեկտրահաղորդչության չափման այն մեթոդը, ըստ որի բջջի հաստատունը որոշվում է իր երկրաչափական չափսերից: Ցույց է տրված, որ այդ դեպքում կարելի է ստանալ բավարար արդյունքներ: Վերջին մեթոդը փորձարկված է ապակու հալման էլեկտրոլիտի վառարաններում՝ ապակու տեսակարար էլեկտրահաղորդչությունը չափելու համար (նկար 8): Հողվածում բերված են նաև մի քանի բորային և սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության չափման արդյունքները:

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Peyches, J. Soc. Glass Techn. 148, 399 (1949).
2. О. К. Ботвинник, Сборник по физике и физико-химии стекла, Гизлегпром, Москва, 1933.
3. К. С. Еостропьев, Физико-химические свойства тройной системы, Сб., АН СССР, Москва—Ленинград, 1949; О. К. Ботвинник и М. В. Охотин, Новейшие работы по физико-химии стекла, Гизлегпром, Москва, 1936; С. L. Baeock, J. Am. Cer. Soc. 7, 329 (1934).
4. M. Shaw, A. E. Remick, J. Electrochem. Soc. 97, 324, (1950).
5. Э. С. Вержховская, Диссертация, Москва, 1953; J. K. Grierson, Electronic Eng. 25, 110 (1953). Современный катодный осциллограф, ч. 3, ИЛ, Москва, 1954.
6. Н. А. Шелудяков, Научно-информационный бюллетень ВНИИС 8—9, 44 (1952).
7. W. Wien, F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik, B. XII, Teil, 1, 16 (1932).
8. С. О. Налчаджян, К. А. Костянян, А. Ф. Мелик-Ахназаров, Стекло и керамика, 3, 7 (1956).
9. Справочник химика, т. III, 461, 1951.
10. C. Lorentz, A. Kalmus, Z. phys. Chem. 59, 244 (1907).
11. Int. Crit. Tables V, 6.
12. K. Biltz, B. Klemm, Z. phys. Chem. 110, 318 (1924).
13. С. А. Цукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 629 (1930).

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

О механизме окисления полухлористой меди персульфатом калия

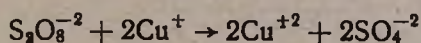
Известно много окислительных процессов, которые катализируются ионами металлов переменной валентности. Известно также, что ряд ионов, реагируя с перекисными соединениями, даже при низких температурах, генерирует свободные радикалы или ион-радикалы [1]. Поэтому в промышленности, особенно при процессах полимеризации, широко применяются окислительно-восстановительные системы [2].

Исходя из того, что персульфат калия при полимеризационных процессах применяется как инициатор, а ион одновалентной меди в ряде случаев—как восстановитель, и что последний является хорошим комплексообразователем, мы поставили перед собой задачу исследовать механизм окисления полухлористой меди персульфатом калия.

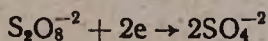
Рядом авторов исследовано окисление некоторых ионов персульфатом калия при комнатной температуре, причем, полученные результаты можно разделить на две группы: а) окислительные реакции, протекающие очень медленно, например, окисление ионов Cr^{+3} [3], Ce^{+3} [4], VO_2^{+2} [5] и т. д., б) окислительные реакции, протекающие быстро, например, Fe^{+2} [6], Ag^+ [7].

К последней группе относится также и реакция окисления одновалентной меди персульфатом калия, явившаяся предметом нашего исследования, очень сложная с аналитической точки зрения, так как следить за ходом реакции обычными титрометрическими методами невозможно.

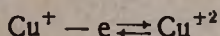
В виду того, что в сопряженной системе



реакция



как известно, не строго обратима, а реакция



отбратима, то целесообразно следить за ходом реакции, измеряя потенциал системы во времени. Для выяснения кинетической картины изучаемой окислительно-восстановительной реакции используем уравнение Нернста для обратимой реакции $\text{Cu}^+ - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^{+}}}$$

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} [\ln a_{\text{Cu}^{+2}} - \ln a_{\text{Cu}^{+}}], \quad (1)$$

где $n = 1$, a —активность данного иона: $a = c\gamma$, c —концентрация того же иона, а γ —коэффициент активности.

Уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} [(\ln C_{\text{Cu}^{+2}} - \ln C_{\text{Cu}^{+}}) - \ln \gamma], \quad (2)$$

где $\gamma = \frac{\gamma_{\text{Cu}^{+}}}{\gamma_{\text{Cu}^{+2}}}$

Возьмем производную этого уравнения по времени

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{d \ln C_{\text{Cu}^{+2}}}{dt} - \frac{d \ln C_{\text{Cu}^{+}}}{dt} \right) - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (3)$$

или

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{1}{C_{\text{Cu}^{+2}}} \cdot \frac{dC_{\text{Cu}^{+2}}}{dt} - \frac{1}{C_{\text{Cu}^{+}}} \cdot \frac{dC_{\text{Cu}^{+}}}{dt} \right) - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (4)$$

Если начальная концентрация иона одновалентной меди — $(C_{\text{Cu}^{+}}) = A$, а в момент времени t окислилось $x \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$, то текущие концентрации $(C_{\text{Cu}^{+}}) = A - x$ и $(C_{\text{Cu}^{+2}})_t = x$.

Но, так как в растворах купро-ионов всегда существует определенное количество купри-ионов, то правильнее написать $(C_{\text{Cu}^{+2}})_t = b + x$, где b —количество купри-ионов, уже имеющих в растворе комплексов полухлористой меди.

Закон эквивалентности при химических реакциях дает нам право писать:

$$dC_{\text{Cu}^{+2}} = -dC_{\text{Cu}^{+}} = dx;$$

подставляя это в уравнение (4), получим:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{1}{b+x} + \frac{1}{A-x} \right) \frac{dx}{dt} - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (5)$$

Уравнение (5) явилось исходной формулой, по которой и определяли порядок изучаемой нами реакции.

Допустим, что изучаемая нами реакция первого порядка; тогда

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x) \text{ и } x = A - Ae^{-kt}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt} &= \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{b+x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{1}{A-x} \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] = \\ &= \frac{RT}{F} \left[\frac{k(A-x)}{b+x} + k - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \end{aligned}$$

Интегрируя последнее выражение, получаем:

$$\pi = \frac{RTk}{2,3F} \left[\frac{1}{k} \lg \left(\frac{\frac{A+b}{A} e^{kt} - 1}{e^{kt}} \right) + t \right] - \frac{RT}{2,3F} \Delta \lg \gamma + \text{const.}$$

При значениях $t > t_{1/2}$, $e^{kt} \gg 1$; поскольку $b \ll A$, то $\frac{A+b}{A} e^{kt} \gg 1$; поэтому после некоторого времени, достаточно большего, чем $t_{1/2}$,

$$\pi = \frac{RT}{2,3F} \left(\lg \frac{A+b}{A} - \Delta \lg \gamma + \text{const.} \right) + \frac{RTk}{2,3F} \cdot t$$

или

$$\pi = B + Dt. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что если исследуемая реакция является реакцией первого порядка, то зависимость между потенциалом и временем становится прямолинейной.

Если же исследуемая реакция второго порядка, то

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(P-x)$$

В частном случае $A=P$, $\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2$. В последнем случае применение уравнения (5) приводит к выражению:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{t + b/kAc} \right) - \frac{RT}{F} \cdot \frac{d \ln \gamma}{dt}, \quad [\text{где } c = A + b].$$

Интегрируя последнее, получаем:

$$\pi = \frac{RT}{2,3F} \lg \left(t + \frac{b}{kAc} \right) - \frac{RT}{2,3F} \Delta \lg \gamma + \text{const.}$$

Так как $b < A$ (по данным измерения потенциала, равного 0,032 вольта в отсутствие $S_2O_8^{2-}$), то $t \gg \frac{b}{kAc}$, поэтому

$$\pi \cong B' + D' \lg t \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что в этом случае зависимость между потенциалом и временем логарифмическая.

Различие функций $\pi = f(t)$ при реакциях различного порядка дает возможность определить порядок изучаемой реакции по характеру этой функции.

Следует отметить, что потенциометрия для изучения кинетики была применена также Г. Квартом и В. Вильямсом [8], а также А. Поснером [9] и др. Однако, поставленные ими задачи и полученные результаты существенно отличаются от наших.

Экспериментальная часть

Соли ($K_2S_2O_8$, KCl , K_2SO_4), употребленные нами, были дважды перекристаллизованы из бидистиллата. Соль $CuCl$ была освобождена от следов купри-иона промыванием ее 5%-ным раствором уксусной кислоты, абсолютным спиртом и затем эфиром. Чистота полухлористой меди проверена перманганатометрически. Все растворы готовились на бидистиллате. Потенциал реакционной системы измерялся относительно насыщенного каломельного электрода с точностью до одного милливольт.

Во избежание соприкосновения реакционной смеси с органическими веществами (с агар-агаром, резиной и т. д.) употреблялся реактор, изображенный на рисунке 1.

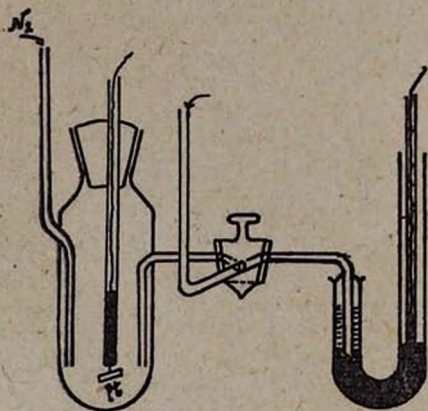


Рис 1.

Полухлористая медь растворялась в растворе хлористого калия, подкисленном соляной кислотой. Для растворения навески полухлористой меди бралось, по возможности, минимальное количество хлористого калия и соляной кислоты. После того, как раствор пер-

сульфата принимал температуру термостата, приливали его к раствору полухлористой меди, после чего начинали измерения потенциала системы.

Вначале нас интересовало изменение потенциала системы в зависимости от отношения $[S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]$ (в отсутствии $CuCl$). С этой целью были приготовлены растворы с известными отношениями $[S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]$ и измерены их потенциалы. Откладывая значения $\lg [S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]^2$ на оси абсцисс, а значения потенциалов на оси ординат, получали прямые линии с разными тангенсами угла наклона для разных серий опытов.

Отсюда следует, что:

1. система $S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$ не строго обратима, и
2. потенциал системы $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ уменьшается с уменьшением отношения концентраций компонентов.

Проделав то же самое с системой Cu^{2+}/Cu^+ мы установили, что с увеличением отношения $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$ потенциал системы увеличивается.

Предварительными опытами было показано, что если начальные концентрации персульфата и полухлористой меди больше $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л, то реакция протекает мгновенно; поэтому в дальнейшем опыты

ставились при начальной концентрации, равной $[S_2O_8^{2-}]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Результаты измерения потенциалов во времени приведены в следующих таблицах:

Таблица 1

Изменение потенциала ячейки $Pt(S_2O_8^{2-}, Cu^+) KCl (Hg_2Cl_2) Hg (Pt)$ во времени при температуре $16,2^\circ C$.

Начальные концентрации: $[S_2O_8^{2-}] = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л.,

$[KCl] = 0,05$ мол/л., $[HCl] = 0,025$ мол/л

(a)		
t (мин.)	lg t	E (мв.)
0	—	220
2,5	0,40	280
5	0,70	300
10	1,00	324
20	1,30	335
27	1,43	340
37	1,57	345
45	1,65	349
55	1,74	350
63	1,80	354

(б)		
t (мин.)	lg t	E (мв.)
0	—	220
2,5	0,40	290
5	0,70	301
10	1,00	325
20	1,30	334
27	1,43	342
37	1,57	347
45	1,65	347
55	1,73	352
70	1,84	356

Данные таблицы представлены на рисунке 2 в координатах E/t , а также на рисунке 3 в координатах $E/\lg t$. (E —потенциал гальванического элемента в милливольтх).

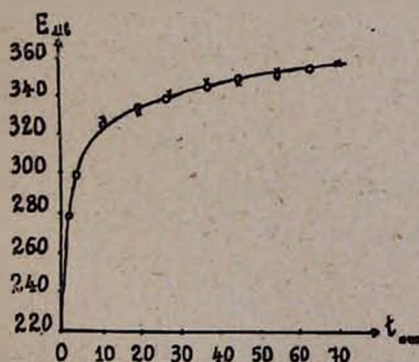


Рис. 2.

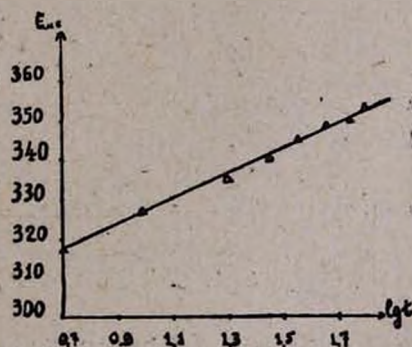


Рис. 3.

Из рисунка 2 видно, что платиновый электрод регистрирует преимущественно потенциал системы Cu^{+2}/Cu^+ . Рисунок 3 свидетельствует

о прямолинейной зависимости значений потенциала от логарифма времени; следовательно, согласно (7) изучаемая нами реакция—второго порядка.

Воспроизводимость результатов говорит о том, что потенциал-образующая система обратима и предложенный нами метод применим для определения порядка скорости изучаемой нами реакции.

Для составления ясного представления о механизме изучаемой реакции было необходимо выяснение следующих вопросов:

а) стехиометрии суммарной реакции;

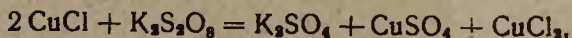
б) природы иона, подвергающегося окислению (свободный Cu^+ -ион, комплексный анион CuCl_3^{-2} или оба вместе).

Для выяснения стехиометрии суммарной реакции полухлористая медь бралась в избытке и избыток обратно оттитровывался раствором перманганата. Результат измерений приведен в таблице 2.

Таблица 2

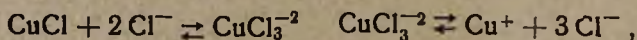
Взятое количество CuCl в г	Взятое количество $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в г	Время в мин.	Расход раствора KMnO_4 (0,0560 N) в мл	Непрореагировавшее количество CuCl в г	Моли $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
					Моли CuCl
0,4853	0,5406	0	1,76	0,09956	2
		30	1,75	0,09850	
		45	1,76	0,09856	
		85	1,76	0,09856	
				0,09856	

Полученные данные показывают, что с одним моле персульфата реагируют два моля полухлористой меди; следовательно, суммарная реакция описывается уравнением:



откуда видно, что стехиометрия реакции не соответствует ее порядку.

Для решения второго вопроса были поставлены опыты при различных начальных концентрациях хлор-ионов. Так как



то из этого следует, что концентрация свободного купро-иона уменьшается с увеличением концентрации хлор-иона и увеличивается с увеличением концентрации анионного комплекса CuCl_3^{-2} . Если бы с увеличением концентрации хлор-иона наблюдалось ускорение окисления, то это значило бы, что комплексный анион легче подвергается окислению. Результаты опытов приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

$[K_2S_2O_8]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л
 $[KCl] = 0,025$ мол/л, $[HCl] = 0,025$ мол/л

t (мин.)	$\lg t$	E (мВ)
0	—	220
7	0,34	336
10	1,00	335
20	1,30	354
30	1,48	360
40	1,60	370
50	1,70	373
70	1,84	380
90	1,90	384

Таблица 4

$[K_2S_2O_8]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л
 $[KCl] = 0,005$ мол/л, $[HCl] = 0,025$ мол/л

t (мин.)	$\lg t$	E (мВ)
0	—	220
8	0,90	330
10	1,00	340
13	1,11	350
18	1,25	367
23	1,36	380
35	1,54	392
45	1,65	408
53	1,72	410
60	1,78	415
70	1,84	425
33	1,92	430

Данные таблиц 1, 3, 4 представлены на рисунке 4 в координатах $E/\lg t$.

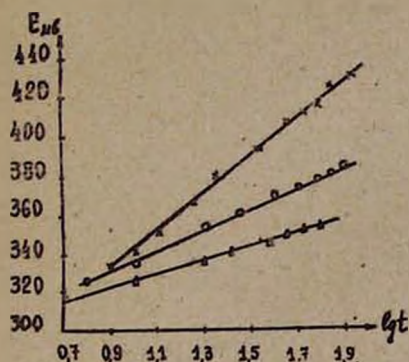


Рис. 4. (Δ) — $[KCl] = 0,050$ мол/л,
 ($\circ$) — $[KCl] = 0,025$ мол/л.
 ($\times$) — $[KCl] = 0,005$ мол/л.

Из рисунка 4 видно, что реакция замедляется с увеличением концентрации хлор-иона. Это значит, что окислению подвергается преимущественно свободный Cu^+ ион, а не $CuCl_3^{-2}$ -анион.

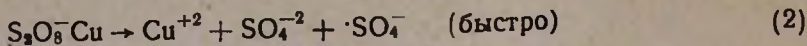
Надо было ожидать, что катионный комплекс купро-иона более способен к окислению, чем анионный комплекс. Для проверки этого предположения нами было исследовано окисление полухлористой меди в аммиачном растворе. Опыты показали, что окисление в этом случае протекает мгновенно.

Обсуждение результатов

Результаты опытов, приведенные в таблицах 1, 3 и 4 свидетельствуют о том, что платиновый электрод регистрирует преимущественно потенциал обратимой системы $Cu^+ - e \rightleftharpoons Cu^{+2}$, так как в ходе реакций отношение $[S_2O_8^{-2}]/[SO_4^{-2}]$ уменьшается, а $[Cu^{+2}]/[Cu^+]$ увеличивается. Если бы потенциал всей системы обуславливался потенциалом $S_2O_8^{-2}/SO_4^{-2}$ то наблюдалось бы падение потенциалов системы, что не имеет места.

Из рисунка 3 видно, что реакция персульфата с полухлористой медью является реакцией второго порядка, хотя по стехиометрическому уравнению должна была быть третьего порядка. Это дает нам право принять, что окисление купро-иона происходит по стадиям, причём,

самая медленная стадия, обуславливающая скорость всей реакции, бимолекулярна. По-видимому реакция протекает по следующей схеме:

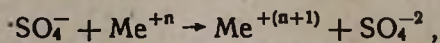
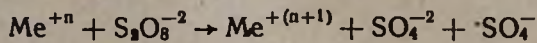


Возможны также побочные реакции:



Самая медленная стадия (1)—второго порядка. Она вероятна потому, что, во-первых, благодаря кулоновским силам противоположно заряженные ионы приближаются друг к другу, а, во-вторых, купро-ион способен отдавать один электрон, нарушая, таким образом, электронное равновесие перекисного мостика и приводя ионы персульфата к гомолитическому расщеплению (стадия 2). Элементарные акты 3, 4, 5 и 6 не отражаются на порядке реакции, так как они протекают очень быстро, благодаря участию свободных ион-радикалов $\cdot\text{SO}_4^-$ и $\text{HO}\cdot$.

Фордгам и Вильямс (6), исследуя систему $\text{Fe}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а также Боун и Маргарисон (7)—систему $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ пришли к выводу, что окисление ионов металла персульфатом происходит следующим образом:



что полностью совпадает с нашим заключением. Однако указанные авторы не пытались объяснить механизм самого медленного бимолекулярного акта.

Из данных таблиц 1, 3 и 4 видно, что реакция замедляется с увеличением начальной концентрации хлор-иона. Это говорит о том, что свободный Cu^+ -ион окисляется легче, чем ион CuCl_3^{2-} . Это и понятно, так как анионный комплекс имеет одноименный с реагентом заряд и его приближение к иону персульфата затруднено.

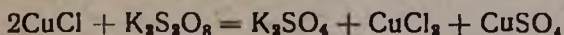
Было бы ошибочным предположение, что окисляется только лишь свободный ион Cu^+ , а ион CuCl_3^{2-} вовсе не окисляется. Если бы это имело место, то окисление Cu^+ -иона при прибавлении хлор-ионов замедлилось бы значительно резче, так как раствор по отношению к купро-иону должен был бы разбавиться пропорционально кубической степени концентрации хлор-иона, но при увеличении концентрации хлор-иона в десять раз тысячекратного замедления не наблюдалось.

Мгновенное окисление иона Cu^+ в аммиачном растворе объясняется, во-первых, тем, что в присутствии аммиака все количество купро-иона практически входит в состав положительно заряженного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$; во-вторых, этот комплекс кинетически активен и, значит, способствует расщеплению перекисной связи; в-третьих, в щелочной среде облегчается гомолитический распад персульфата [10]. Аммиак в присутствии купро-иона персульфатом практически не окисляется.

В ы в о ы

1. Предложен и проверен потенциометрический метод определения порядка скорости реакции.

2. Показано, что суммарная реакция между персульфатом и полухлористой медью выражается уравнением



3. Показано, что эта реакция второго порядка; окисление купро-иона протекает стадиями.

4. Свободный Cu^+ -ион окисляется легче анионного комплекса.

5. В аммиачном растворе окисление купро-иона персульфатом протекает мгновенно.

Ереванский государственный
университет

Поступило 24 VIII 1957

Հ. Հ. Ջալիկյան և Ն. Մ. Անյւրյան

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

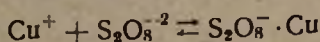
Ա մ փ օ փ ու մ

Ելնելով այն հանգամանքից, որ ինչպես կալիումի պերսուլֆատը՝ որպես օքսիդիչ, այնպես էլ պղնձի մոնոքլորիդը՝ որպես ռեդուցիչ, ունեն արդյունաբերական կիրառություն, որոշեցինք ուսումնասիրել պղնձի մոնոքլորիդի և կալիումի պերսուլֆատի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմը: Քանի որ այս օբյեկտը անալիտիկ տեսակետից շատ բարդ է, փորձեցինք ռեակցիայի կինետիկային հետևել ժամանակի ընթացքում չափելով ռեակցիոն սիստեմի պոտենցիալը:

Մենք դուրս ենք բերել քանակական առնչություն՝ սիստեմի պոտենցիալի, ժամանակի և ռեակցիայի մեջ մտնող կոմպոնենտներից մեկի՝ պղնձի մոնոքլորիդի ընթացիկ կոնցենտրացիայի միջև: Այդ կապն արտահայտվում է (5) դիֆերենցիալ հավասարումով, որն արտածված է ներմուտի բանաձևը խիստ դարձելի $\text{Cu}^+ - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$ սիստեմի նկատմամբ կիրառելով:

Փորձնական տվյալներից եզրակացված է, որ ռեակցիայի կարգը և ստեխիոմետրիկան իրար չեն համապատասխանում: Այս հակասությունը բացատրված է նրանով, որ արագությունը պայմանավորող ամենադանդաղ ստա-

դիան կուպրո- և պերսուլֆատ-իոնների միջև կոմպլեքսազոլացման պրոցեսն է, որն ըստ էության բիմոլեկուլյար ակտ է



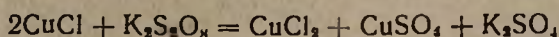
Ուսումնասիրված է նույնպես քլոր-իոնի ազդեցությունը հիշյալ ոեակցիայի վրա: Քլոր-իոնի ավելացումով նկատվում է օքսիդացման դանդաղում. այդ ասում է այն մասին, որ կոմպլեքսային անիոնը ավելի դժվար է օքսիդանում, քան ազատ կուպրո-իոնը:

Նույն փորձը ամոնիակային լուծույթում կատարելիս նկատվում է, որ օքսիդացումն ընթանում է ակնթարթորեն: Այս բացատրվում է նրանով, որ նախ՝ ամոնիակային լուծույթում կուպրո-իոնը գործնականորեն լրիվ մտնում է դրականորեն լիցքավորված կատիոնային կոմպլեքսի մեջ, երկրորդ՝ ամոնիակի ստեղծած հիմնային միջավայրում պերսուլֆատն ավելի մեծ չափով է ենթարկվում հոմոլիտիկ տրոհման:

Ե Զ Ր Ա Կ Ա Ց Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն Ն Ե Ր

1. Ռեակցիայի արագության կարգի որոշման համար առաջարկված և փորձնականորեն ստուգված է պոտենցիոմետրական մի եղանակ:

2. Ապացուցված է, որ պերսուլֆատի և կուպրո-իոնների միջև գոյացված ռեակցիան արտահայտվում է



հավասարումով:

3. Ցույց է տրված, որ այս ռեակցիան երկրորդ կարգի է և կուպրո-իոնի օքսիդացումն ընթանում է սաադիաներով:

4. Ազատ կուպրո-իոնը ավելի հեշտ է օքսիդանում, քան անիոնային կոմպլեքսը:

5. Ամոնիակային լուծույթում կուպրո-իոնը պերսուլֆատով օքսիդանում է ակնթարթորեն:

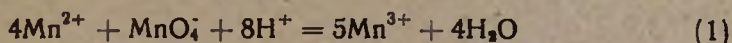
ЛИТЕРАТУРА

1. R. Orr, H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 77, 3715 (1955); J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Tr. Farad. Soc. 42, 155 (1946).
2. Pin-Kang Shen, Shao-Chien Jang, Research Bull. of the Taiwan Fertiliser Co. 2, 132 (1951).
3. D. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
4. S. Fronaeus, C. Östman, Acta Chem. Scand. 9, 902 (1955).
5. D. Jost, W. Clausen, J. Am. Chem. Soc. 53, 3349 (1931).
6. J. Fordham, H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 73, 4855 (1951).
7. C. Bawn, D. Margarison, Tr. Far. Soc. 51, 925 (1955).
8. H. Kwart, W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 75, 6147 (1953).
9. A. Pesner, Tr. Far. Soc. 49, 382 (1953).
10. J. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Ch. Soc. 73, 3055 (1951).

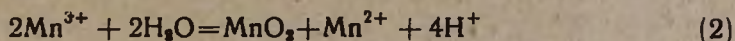
В. М. Тараян и М. Г. Экимян

Влияние пирофосфата и фторида на окислительно-восстановительный потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы

Из объемных методов определения марганца, получивших распространение за последнее время, заслуживают внимания методы, основанные на следующей реакции:



Для того, чтобы предотвратить распад образующегося трехвалентного марганца



его связывают во фторидный или в пирофосфатный комплекс. В присутствии избытка комплексообразующего аниона реакция окисления двухвалентного марганца в трехвалентный строго стехиометрична и протекает согласно уравнению (1). Это позволило разработать как потенциометрический [1], так и визуальный методы [2] определения марганца, основанные на вышеупомянутой реакции (1).

Результаты, получаемые этими методами, хорошо воспроизводимы, а само определение осуществляется значительно проще и быстрее, чем другими методами, так как отпадает необходимость в предварительном окислении марганца до семивалентного состояния.

В отличие от других объемных методов определения марганца — висмутатного, персульфатно-серебряного, хлоратного и т. д. — этот метод применим в присутствии кобальта, хрома и хлоридов. Таким образом, рассматриваемый метод имеет ряд преимуществ, что несомненно должно способствовать его дальнейшему внедрению в практику аналитических лабораторий. Однако теоретические основы этого метода еще недостаточно разработаны и, поэтому, не получили соответствующего отражения в литературе. Так, например, нет систематических данных о влиянии различных комплексообразующих анионов на потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} системы, не во всех случаях известен состав образующихся в растворе комплексных соединений трехвалентного марганца, нет данных о влиянии комплексообразующих анионов на окислительный потенциал применяемого окислителя, т. е. MnO_4^-/Mn^{3+} — системы и т. д.

Выяснение всего вышеперечисленного поможет установить состав и свойства интересных для аналитической химии соединений трехвалентного марганца, а также укажет на оптимальные условия,

необходимые для оксидиметрического определения марганца по схеме $\text{Mn}^{2+} - e = \text{Mn}^{3+}$.

Данная статья посвящена изучению влияния пирофосфата и фторида на потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы.

1. Влияние пирофосфата на окислительно-восстановительный потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы

Кроме введения специфических комплексообразующих анионов, изменение величины окислительно-восстановительного потенциала может быть вызвано изменением кислотно-щелочного равновесия среды; поэтому потенциал интересующей нас $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы был исследован в зависимости от двух вышеуказанных факторов. При этом применялась следующая методика: к 150 мл насыщенного раствора дважды перекристаллизованного пирофосфата натрия добавляли 5 или 10 мл 0,1 М раствора сульфата двухвалентного марганца. Затем исследуемый раствор нейтрализовался 4 н. H_2SO_4 в присутствии индикатора. Последний от опыта к опыту подбирался таким образом, чтобы рН испытуемой смеси последовательно повышался. К подготовленному описанным образом раствору двухвалентного марганца прибавлялся из бюретки титрованный раствор перманганата калия в количестве, необходимом для того, чтобы в растворе соотношение концентраций Mn^{3+} к Mn^{2+} стало равным 1:1*. Остальные детали измерения были аналогичны описанным ранее в другой нашей статье [3]. По окончании измерения рН испытуемого раствора проверялся электрометрически с применением хингидронного или стеклянного электрода. Был охвачен интервал значений рН, применяемый при определении марганца исследуемым методом, т. е. та область значений рН, в которой образующийся пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца обладает еще достаточной стабильностью (рН=3—8).

При сравнении величин потенциалов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы, полученных для различных значений рН в насыщенном растворе пирофосфата натрия, ясно видна зависимость указанного потенциала от рН (см. табл. 1 и рис. 1).

Согласно литературным данным [4], потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы в 15 н. серной кислоте равен примерно 1,51 вольт. Данные таблицы 1 говорят о том, что в присутствии пирофосфата при рН=3 потенциал исследуемой окислительно-восстановительной системы снижается до 0,96 вольт. Дальнейшее понижение кислотности заметно изменяет потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы и при рН=6—7 последний достигает почти 0,50 вольт.

* При расчете учитывалось и то количество Mn^{3+} , которое получалось в результате восстановления MnO_4^- иона.

Такое изменение величины потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы можно объяснить следующим образом. Константы ионизации пирофосфорной кислоты равны:

$$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1} (pK_1 = 0,85) \quad K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} (pK_2 = 1,96)$$

$$K_3 = 2,9 \cdot 10^{-7} (pK_3 = 6,54) \quad K_4 = 4,0 \cdot 10^{-10} (pK_4 = 9,40)$$

Таблица 1
Влияние пирофосфата на величину потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы при различн. pH ($C_{Na_2P_2O_7} \approx 0,3M, t = 22^\circ$)

pH	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
3,09	0,96
3,48	0,92
3,92	0,82
3,98	0,79
4,24	0,70
4,40	0,69
5,46	0,61
5,60	0,60
5,58	0,59
5,84	0,56
6,12	0,52
6,21	0,52
6,63	0,51
6,83	0,51
7,02	0,49
7,90	0,43

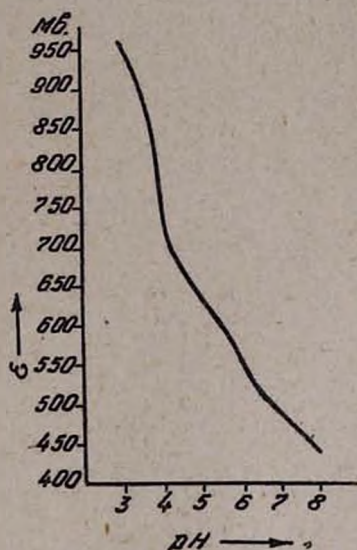
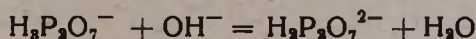


Рис. 1. Потенциал системы Mn^{3+}/Mn^{2+} при различном pH в насыщенном растворе пирофосфата натрия.

Следовательно, в растворе, содержащем пирофосфат натрия, в зависимости от pH возможно образование нескольких различных по составу комплексообразующих анионов. Так, при

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{0,85 + 1,96}{2} = 1,40$$

исследуемый раствор будет содержать практически только $H_2P_2O_7^-$ -ионы; при дальнейшем повышении pH, последние будут переходить в $H_2P_2O_7^{2-}$ -ионы



Переход в основном завершается при:

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{1,96 + 6,54}{2} = 4,25$$

В более щелочных растворах будет присутствовать также и $HP_2O_7^{3-}$ -ион: $H_2P_2O_7^{2-} + OH^- = HP_2O_7^{3-} + H_2O$, концентрация кото-

рого достигает своего максимального значения (т. е. раствор будет содержать почти целиком $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионы) при

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_3 + \text{pK}_4}{2} = \frac{6,54 + 9,40}{2} = 7,97.$$

При значении $\text{pH} > 8$ пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца разлагается согласно уравнению (2).

Таким образом, характер комплексообразующего аниона меняется с изменением pH раствора. Соответственно меняются состав и устойчивость комплексов трехвалентного марганца, а именно: при $\text{pH} \approx 4,25$ потенциал исследуемой системы будет определяться стабильностью $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ -комплексного аниона, при $\text{pH} > 4,25$ раствор кроме указанного комплекса будет содержать также и $[\text{Mn}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ -ион.

Как это видно из данных таблицы 1, второй из указанных комплексных ионов обладает большей стабильностью, так как потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы с дальнейшим повышением значения pH продолжает последовательно снижаться. Образование стабильных комплексов трехвалентного марганца следует объяснить и то обстоятельство, что потенциал рассматриваемой системы почти не зависит от концентрации $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионов, если концентрация превышает стехиометрически необходимую (см. табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации* пирофосфата на потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы ($\text{pH} \approx 6,90$, $t = 18^\circ$)

$\text{C}_{\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ мл	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
0,28	0,48
0,28	0,48
0,56	0,48
0,56	0,48
1,12	0,49
1,12	0,49
1,68	0,50
1,68	0,50
2,24	0,50
2,24	0,50

2. Влияние фторида на окислительно-восстановительный потенциал

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы

Сначала была исследована зависимость потенциала интересующей нас системы от pH при постоянной концентрации щелочного фторида. Значение pH регулировалось добавлением разбавленной (4 н.) серной кислоты. В ходе опытов выяснилось, что фторидный комплекс трехвалентного марганца при значениях $\text{pH} < 2$ образуется, а при $\text{pH} > 5,5$ разлагается согласно уравнению (2). Поэтому приведенные в таблице 3 и на рисунке 2 данные охватывают сравнительно узкий интервал значений pH .

* Ввиду ограниченной растворимости пирофосфата натрия в этой серии опытов был применен пирофосфат калия.

Таблица 3

Влияние фторида на величину потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы при различном рН ($C_{NH_4F} = 2,0M$, $t = 18^\circ$)

рН	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
2,61	0,96
3,72	0,76
4,19	0,73
5,44	0,70

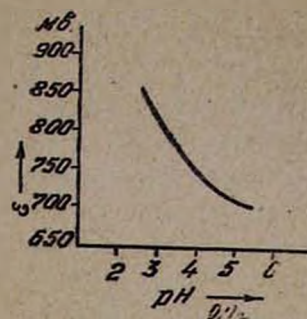


Рис. 2. Потенциал системы Mn^{3+}/Mn^{2+} при различном рН, в 2,0 M растворе фторида аммония.

Применение в качестве комплексообразующего* аниона сравнительно слабой кислоты (рК для $H_2F_2 = 3,13$) требует ограничения кислотности, так как с увеличением рН растет концентрация свободного аниона. Отсюда следует, что концентрация фтор-иона фактически регулируется изменением рН. Чтобы уяснить себе зависимость потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы от концентрации фторида, необходимо измерение проводить при одной и той же величине рН. Поэтому был поставлен еще один ряд опытов, где при одном и том же рН изменялась концентрация фторида (см. табл. 4 и рис. 3).

Таблица 4

Влияние концентрации фторида на величину потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы (рН ≈ 4,20, $t = 18^\circ$)

C_{NH_4F} мМ	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
0,4	0,85
0,8	0,81
1,2	0,78
2,0	0,73
3,2	0,69

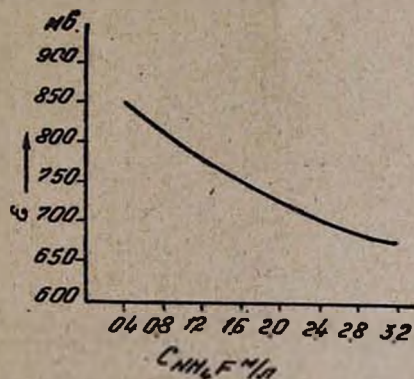


Рис. 3. Влияние концентрации фторида на величину потенциала системы Mn^{3+}/Mn^{2+} , при рН ≈ 4,20.

При сравнении всех полученных данных можно сделать предварительные выводы о стабильности исследуемых комплексов трехвалентного марганца. Исходя из того факта, что в присутствии пи-

* Согласно данным некоторых авторов образующееся соединение трехвалентного марганца, по-видимому, представляет собою двойную соль трехвалентного марганца типа $(MnF_6)Me$ или $(MnF_6)Me_2$.

рофосфата окислительно-восстановительный потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} - системы характеризуется более низкими значениями, можно прийти к заключению, что пиррофосфатный комплекс устойчивее фторидного.

Полученные данные позволяют судить об оптимальных условиях кислотности и концентрации комплексообразующих анионов для исследуемого оксидиметрического определения марганца. Эти же данные могут быть использованы для расчета константы равновесия основной реакции рассматриваемого метода определения марганца при различных условиях, для расчета константы устойчивости пиррофосфатных и фторидных комплексов трехвалентного марганца, если состав последних достоверно известен и т. д.

В ы в о д ы

1. Исследовано влияние pH и концентрации пиррофосфата на окислительно-восстановительный потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} - системы.

2. Определена зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала Mn^{3+}/Mn^{2+} - системы от кислотности и концентрации фторида.

Ереванский государственный
университет

Поступило 7 VIII 1957

Վ. Մ. Թառայան և Մ. Գ. Հեթիմյան

ՊԻՐՈՓՈՍՖԱՏԻ ԵՎ ՖՏՈՐԻԴԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Mn^{3+}/Mn^{2+} ՍԻՍՏԵՄԻ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ-ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՎՐԱ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Հետազոտված է մի քանի կոմպլեքսազոլացնողների ազդեցությունը Mn^{3+}/Mn^{2+} սխտեմի պոտենցիալի վրա՝ հոարժեք մանգանի միացությունները ուսումնասիրելու նպատակով:

Պիրոֆոսֆատի ներկայությամբ փորձնականորեն ստացված տվյալների համաձայն հետազոտվող սխտեմի պոտենցիալը, երբ $pH=3$, իջնում է մինչև 0,96 վոլտ: pH -ի արժեքի հետագա բարձրացումը նկատելիորեն փոխում է պոտենցիալը և $pH=6-7$ դեպքում վերջինս հասնում է 0,5 վոլտի: Հետազոտվող սխտեմի օքսիդացման — վերականգնման պոտենցիալի մեծության ալդ իջնելը բացատրվում է տարբեր բաղադրության կոմպլեքսների առաջացմամբ: Երբ $pH>8$, հոարժեք մանգանի պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսը քայքայվում է:

Եոարժեք մանգանի բավականաչափ կայուն կոմպլեքսների առաջացմամբ պետք է բացատրել և այն հանգամանքը, որ Mn^{3+}/Mn^{2+} սխտեմի պոտենցիալը կախված չէ պիրոֆոսֆատի կոնցենտրացիայից, եթե վերջինիս կոնցենտրացիան անցնում է ստեխիոմետրորեն անհրաժեշտ կոնցենտրացիայից: Եոարժեք մանգանի ֆտորիդային կոմպլեքսը կայուն է $pH=2-2,5$ ին-

տերվալում: Թթվալուծված նշված պայմաններում Mn^{3+}/Mn^{2+} սխտեմի պոտենցիալը փոփոխվում է 0,86—0,7 վոլտի սահմաններում: Ֆտորիդի կոնցենտրացիան 0,4 — 3,2 մլ փոփոխելիս հետազոտվող սխտեմի պոտենցիալը, pH-ի միևնույն արժեքի դեպքում ($pH=4$), փոփոխվում է 0,85—0,68 վոլտ: Պիրոֆոսֆատի ներկալուծվածք Mn^{3+}/Mn^{2+} - սխտեմի օքսիդացնող-վերականգնող պոտենցիալի համար բնորոշ են ավելի ցածր արժեքներ. հետևաբար պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսը ֆտորիդային կոմպլեքսի համեմատությամբ ավելի կալուն է:

Ստացված տվյալները թույլ են տալիս դատելու մանգանի օքսիդիմեարիկ որոշման ժամանակ թթվալուծված օպտիմալ պայմանների և կոմպլեքսացնող անիոնի կոնցենտրացիայի մասին: Այդ տվյալները կարող են օգտագործվել ուսակցիալի հալսասարակշռության, եռարժեք մանգանի պիրոֆոսֆատային և ֆտորիդային կոմպլեքսների կալունության հաստատունը հաշվելու համար, եթե վերջիններիս բաղադրությունը ճշտորեն հայտնի է:

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Müller, O. Wale, Z. anorg. Chem. 129, 33 (1923); 130, 63 (1923); В. Гильтнер, Практика потенциометрических анализов, ОНТИ, Москва, 1936, стр. 128; В. М. Звенигородская, Р. Г. Готсдинер, Заводская лаборатория XII, 142 (1946); J. Lingans, R. Karplas, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 191 (1946); А. И. Бусев, Заводская лаборатория XIV, 1198 (1948); Д. А. Пчелинцев, Заводская лаборатория XXI, 1307 (1955).
2. В. М. Звенигородская, Заводская лаборатория XII, 152 (1946).
3. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Заводская лаборатория XIX, 639 (1953).
4. G. Grube, K. Huberich, Z. Electrochem. 29, 12 (1923).

И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Н. Фрейдлин

Получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот

Сообщение II. Изучение длительности „жизни“ катализаторов-
катионитов и возможности их регенерации

В первом сообщении [1] нами были приведены данные о зависимости скорости изучаемой реакции от концентрации поливинилацетата и спирта (метанола), количества и природы катионита, температуры, характера спирта, количества воды в реакционной смеси, кинетические кривые и данные о величине энергии активации и порядке реакции.

В настоящем сообщении приводятся результаты дальнейших исследований, проведенных в направлении установления длительности „жизни“ изучаемых катализаторов, возможности их регенерации и уточнения причин каталитического действия катионитов.

Лосевым и Тростянской [2], при изучении реакции этерификации с использованием в качестве катализатора катионитов, было установлено, что при каждом последующем использовании катионита снижается его кислотность и уменьшается скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от многократности использования одного и того же катионита нами изучалась по методике, описанной в первом сообщении [1]. Определялась кислотность (полная обменная емкость в статических условиях) исходного катионита и проводилась реакция с использованием его в качестве катализатора.

Длительность реакции во всех опытах была принята равной 24 часам. По окончании реакции катионит отделялся от реакционной смеси фильтрованием, сушился и определялась его кислотность.

Катионит, использованный в первом опыте, использовался повторно. В каждом опыте определялся процент конверсии поливинилацетата в поливиниловый спирт. Полученные данные приведены в таблице 1:

Из таблицы видно, что скорость реакции во втором опыте снизилась более чем в три раза, в то время как кислотность использованного во втором опыте катионита меньше кислотности катионита, использованного в I опыте, всего лишь на 11%.

Одновременно было замечено наличие на поверхности использованного катионита некоторого количества растворимого в воде полимера.

Можно было предположить, что ухудшение катализа объясняется как уменьшением кислотности, так и закрытием поверхности катионита образующимся поливиниловым спиртом. Для выяснения правильности такого предположения, а также установления возможности регенерации катионита, отработанный катионит обрабатывался 2 н. HCl, промывался водой до отсутствия хлор-ионов (перевод в H-форму)

Таблица 1

Зависимость каталитического действия катионита от
множественности его использования.
(концентрация поливинилацетата—32%, температура 63°C)

Катализатор	О п ы т ы					
	I			II		
	Кч	К	Кч ₂	Кч ₃	К	Кч ₃
Катионит МСФ-3 (25% к весу поливинилацетата)	310	69	274	274	20	215,6

Кч—кислотное число исходного катионита в мг КОН на г; К—конверсия поливинилацетата в поливиниловый спирт в %. Кч₂, Кч₃—кислотное число катионита в конце I и II опытов, соответственно.

и высушивался в вакууме при 70°C. Обработкой соляной кислотой восстанавливалась кислотность катионита, а последующая промывка водой смывала с поверхности катионита растворимый полимер.

На обработанном таким образом катионите были поставлены два опыта по алкоголизу поливинилацетата. В связи с тем, что такая обработка не дала положительных результатов, в целях выяснения причин потери активности катионитов были поставлены опыты с применением свежего катионита, обработанного 2 н. HCl и промытого водой, промытого только водой и промытого только метанолом. Полученные результаты сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Конверсия поливинилацетата в поливиниловый спирт при применении
в качестве катализатора свежего катионита и подвергнувшегося регенерации
(Температура 63°C, концентр. ПВА лака 25%, кол-во катионита 10% к весу ПВА)

Марка катионита	К о н в е р с и я в %					
	при применении свежего катионита	при применении отработанного катионита, обраб. 2 н. HCl, промыт. водой и высушенного	при применении свежего катионита			
			обработанного 2 н. HCl и промытого водой	промытого 20-кратным к-вом воды	промытого 20-кратным к-вом метанола	промытого 10-кратным к-вом метанола
МСФ . . .	14,7	5,8; 5,1	4,2	—	—	—
СВС . . .	11,37		4,5	—	—	—
СМ-12 . .	21,3		7,7	—	—	—
МСФ-3 . .	33,3		4,1	4,6	12,2	21,7; 24

Из таблицы 2 видно, что при принятой методике перевода катионита в Н-форму или обработке катионита большим количеством воды или метанола каталитическая активность его резко падает. Полученные результаты позволяют предположить, что при промывке катионитов водой и метанолом вымываются какие-то продукты, являющиеся активными катализаторами процесса алкоголиза.

Для проверки этого предположения были получены и исследованы метанольные вытяжки из катионитов. С этой целью навески (4 г) катионитов марок МСФ-3 и СДВ-3 были засыпаны в бюретки. Нижний конец бюретки закрывался ваткой. Из капельницы, со скоростью 1 мл/мин в бюретки спускалось по 120 мл метанола; стекающий из бюретки метанол собирался в колбы и упаривался на водяной бане. При выпаривании на дне колб образовывался гелеподобный остаток, слегка окрашенный в желто-коричневой цвет.

После добавления в колбу 15 мл метанола остаток быстро растворялся. Раствор был также окрашен в желто-коричневый цвет. Бюретка с катионитом была высушена под лампой инфракрасного света и катионит оттуда высыпан.

Полученные таким образом отмытые катиониты марок МСФ-3 и СДВ-3 и метанольные вытяжки были использованы в качестве катализаторов реакции алкоголиза поливинилацетата. Результаты опытов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Алкоголиз поливинилацетата при применении в качестве катализатора промывного метанолом катионита и метанольной вытяжки. Температура реакционной смеси 63°C.

Катализатор и его кол-во в г	Конц. лака в %	Длит. реакции в часах	Конверсия в %
Катионит МСФ-3, 4 г (25% к весу полимера) промытый 120 мл метанола и высушенный	32	24	13,8
Метанольная вытяжка с 4 г катионита МСФ-3, упаренная и растворенная в 15 мл метанола	32	24	73,5 70*
Исходный катионит МСФ-3, 4 г (25% к весу полимера)	32	24	81,3 84,5
Катионит СДВ-3, 4 г (25% к весу полимера) промытый 120 мл метанола и высушенный	25	8	85,0 3,6
Метанольная вытяжка с 4 г катионита СДВ-3, упаренная и растворенная в 15 мл метанола	25	8	32,2

* Конверсия определена по ацетатным группам в полимере

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее активной частью катализатора являются растворимые в метаноле и в воде продукты.

Для выяснения природы растворимых продуктов, содержащихся в катионите МСФ-3, была получена вытяжка так, как это указано выше. Метанольный раствор упаривался и титровался 0,1 н. NaOH до нейтрализации.

Полученный осадок переносился в делительную воронку, где взбалтывался с равным количеством диэтилового эфира, декантировался, фильтровался и сушился на воздухе.

Элементарный анализ полученного продукта дал следующие результаты:

Найдено %: С 18,16; Н 0,95; S 22,1.

Известные исходные продукты, применяемые для производства катионита МСФ-3, кислый характер метанольной вытяжки и результаты элементарного анализа, дают основание предположить, что вымываемый из катионита МСФ-3 продукт представляет собой смесь низкомолекулярных полифенолсульфокислот.

В связи с полученными результатами представляет интерес дальнейшее изучение реакции алкоголиза поливинилацетата с применением в качестве катализатора также и сульфокислот.

Данные, полученные в настоящей работе (сообщения I и II), показывают, что реакция алкоголиза поливинилацетата метанолом наиболее значительно катализируется катионитами, содержащими в своей молекуле остатки серной кислоты.

Сравнение катионитов по обменной емкости (табл. 2, сообщ. I) показывает, что каталитическая активность их в изучаемой реакции не является функцией их обменных емкостей. Так, наиболее активный катализатор — катионит марки МСФ-3 — имеет обменную емкость в 2 раза меньшую, чем неактивные катиониты марок КМ и КМД.

По-видимому, большой каталитический эффект катионитов, содержащих в молекуле остатки серной кислоты, можно объяснить высокой степенью диссоциации последней, обеспечивающей сравнительно высокую концентрацию ионов водорода в растворе. Решающее значение в определении каталитической силы катионитов имеет наличие в них низкомолекулярных растворимых полисульфокислот. В литературе не содержится прямых указаний на наличие таких продуктов в катионитах, и, тем более, не говорится об их роли в процессах. Естественно, что если рассматривать катионит как ионообменник, то наличием небольших количеств растворимых продуктов можно пренебречь; однако в случае применения катионита в качестве катализатора наличие низкомолекулярных продуктов может оказывать значительное влияние на его свойства.

Любопытно, что если о сроке службы катионитов в качестве ионообменников в литературе говорится о 5—10 годах, то при при-

менении катионитов в качестве катализаторов процесса этерификации Сасман [3] говорит о 5—10 циклах, при длительности цикла от 0,5 часа до 5 часов. При этом не указывается на возможность регенерации катионитов. Не связано ли уменьшение активности катионитакатализатора с вымыванием растворимых сульфокислот? Ответ на этот вопрос может дать только специальное исследование. В нашем случае это несомненно доказано. К такому же выводу можно придти рассмотрев данные, приведенные Лосевым и Тростянской [2] при исследовании зависимости каталитического действия катионита при реакции этерификации от многократности использования катионита.

По данным этих авторов, использовавших одну и ту же пробу катионита последовательно в трех опытах, во II опыте, по сравнению с I-ым, скорость реакции уменьшилась почти в четыре раза, а кислотность снизилась всего лишь на 24%; в III опыте по сравнению со II-ым опытом скорость снизилась в 1,5 раза, а кислотность на 10%. Очевидно, что в данном случае такое снижение каталитического эффекта может объясняться вымыванием более эффективного, чем твердый катионит, катализатора. Иначе скорость реакции должна была бы уменьшаться соответственно уменьшению общей кислотности катионита.

Возрастание скорости реакции с увеличением концентрации поливинилацетата, учитывая что во всех случаях имеется значительный избыток метанола, вытекает непосредственно из закона действия масс. Наличие предельного значения концентрации, после которого имеет место снижение скорости реакции, как это было объяснено ранее, вызвано ростом вязкости раствора, препятствующей движению ионов в растворе.

Уменьшение скорости реакции при увеличении содержания воды в реакционной смеси вызвано образованием ионов гидроксония по реакции $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$; образующиеся ионы гидроксония при реакции алкоголиза менее активны, чем ионы метоксония [4]. Снижение скорости реакции в 6 раз при применении этанола взамен метанола объясняется различием в величине диэлектрической постоянной, а также, в известной мере, влагой, вносимой с 97% этанолом. Влияние влаги не является решающим, так как концентрация воды в растворе при применении этанола не превышает 3%. Как было показано ранее, наличие влаги в таких количествах не приводит к резкому уменьшению скорости реакции. Ускорение реакции при повышении температуры очевидно объясняется активацией молекул.

В ы в о д ы

1. Наиболее значительным эффектом в катализируемой поликислотами-катионитами реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт обладают содержащиеся в катионите растворимые низкомолекулярные полифенолсульфокислоты.

2. Активность катализатора-катионита быстро падает, вследствие чего катионит не может быть многократно использован.

3. Принятым методом перевода катионита в Н-форму катионит-катализатор не регенерируется.

4. Практическое использование катионитов в качестве катализаторов реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт не целесообразно.

Ереванский завод „Поливинилацетат“

Поступило 17 VII 1957

Ի. Պ. Լոսևի, Օ. Յա. Ֆեդոտովայ, Գ. Ն. Ֆրեյդլին

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱԼԿՈՂՈԼԻԶՈՎ, ՈՐՊԵՍ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿԻՐԱՌԵԼՈՎ ՊՈԼԻԹՅՈՒՆԵՐ

Հաղորդում II. Կառավարող-կատիոնիտների ուսումնասիրությունը

Մեր առաջին հաղորդման մեջ [1] բերված են տվյալներ՝ ուսումնասիրված ալկոհոլիզի ռեակցիայի արագության վերաբերյալ: Ներկա հոդվածում բերված են հետագա հետազոտությունների արդյունքները, որոնք վերաբերում են ուսումնասիրված կատալիզատորների «կյանքի տևողության» որոշմանը, նրանց ռեգեներացիայի հնարավորությանը և կատիոնիտների կատալիտիկ հատկության պատճառի ճշտմանը: Ցույց է տրված, որ կատիոնիտներն արագ կերպով կորցնում են իրենց կատալիտիկ ակտիվությունը, որը բացատրվում է կատիոնիտից փոքրամոլեկուլ պոլիֆենոլսուլֆոթթթվների լվացմամբ — հեռացումով: Ցույց է տված, որ վերջիններս կատալիտիկ մեծ ակտիվություն ունենւմ են Վերոհիշլալի կապակցությամբ կատիոնիտներն իրենց կատալիտիկ ակտիվությունը կորցնում են մեծ քանակությամբ ջրով և մեթանոլով լվանալիս:

Կատիոնիտը H-ձևին փոխադրելու ընդունված մեթոդիկան չի ապահովում նրա կատալիտիկ հատկության վերականգնումը:

Հոդվածում տրված է I-ին և II-րդ հաղորդումներում բերված օրինաչափությունների բացատրությունը: Պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզով պոլիվինիլային սպիրտ ստանալու համար կատիոնիտների՝ որպես կատալիզատորի կիրառումը նպատակահարմար չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Г. Н. Фрейдлин, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 393 (1957).
2. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Исследование в области хроматографии. АН СССР, Москва 1952, стр. 191.
3. С. Сасман, Ионный обмен. Сб. под ред. К. В. Чмутова, ИЛ, Москва 1951, стр. 277.
4. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований. Госхимиздат, Москва 1949, стр. 75.

С. А. Вартанян и А. Г. Терзян

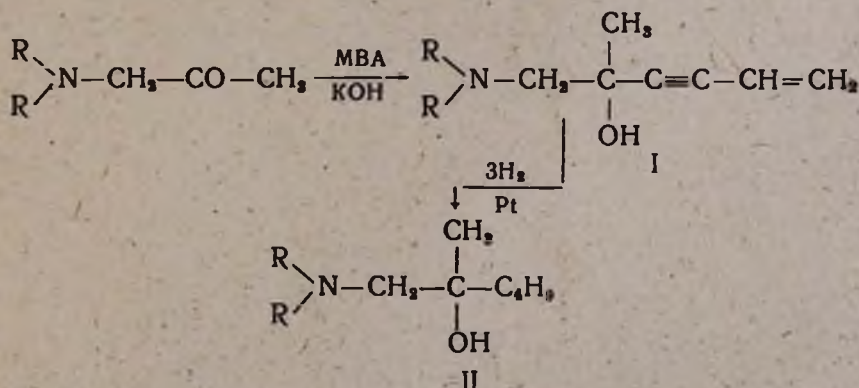
Химия винилацетиленов

Сообщение VII. Синтез и превращения α -аминовинилацетиленовых спиртов

Один из нас совместно с Назаровым проводил исследование по синтезу и превращениям винилацетиленовых спиртов, содержащих алкоксильные группы в β -положении [1].

Было известно, что циклические β -алкокси-, β -амино-, β -тиокетонны [2], а также β -аминокетонны алифатического ряда [3] способны конденсироваться с винилацетиленом в сухом эфире в присутствии порошкообразного едкого кали. Как видно из этого, все кетоны содержат функциональные группы в β -положении к карбонильной группе. Интересно было выяснить возможность конденсации винилацетиленов с кетонами, которые содержат функциональные группы в α -положении и изучить превращения полученных при этом спиртов винилацетиленового ряда.

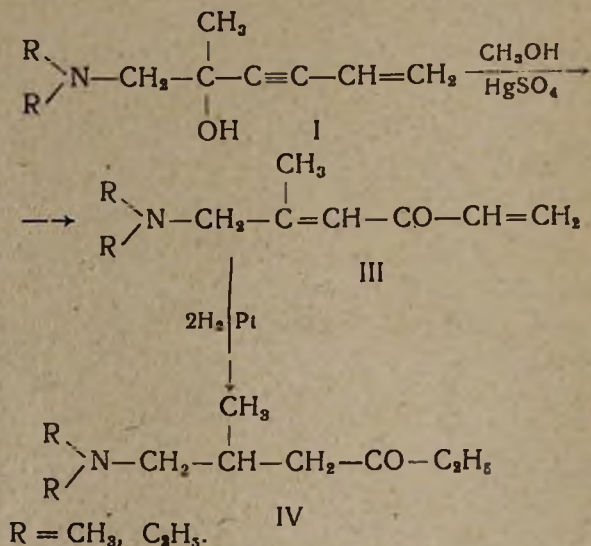
В настоящей работе мы описываем синтез и превращения α -аминовинилацетиленовых спиртов, полученных путем конденсации винилацетиленов с α -аминокетонами по методу Фаворского. α -Аминокетонны, нужные для нашего синтеза, мы синтезировали известным способом [4], путем хлорирования ацетона с последующим взаимодействием хлор-ацетона со вторичными аминами. α -Диметил-, α -диэтиламинкетонны конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире по методу Фаворского и образуют соответствующие аминоспирты винилацетиленового ряда (I).



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

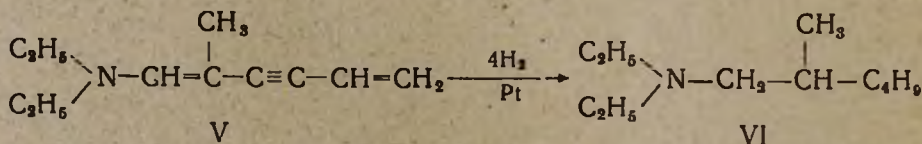
Эти аминоспирты (I) гидрируются в растворе этилового спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора. При этом они поглощают три молекулы водорода и получаются предельные аминоспирты (II).

Сульфаты аминоспиртов (I), аналогично другим винилацетиленовым спиртам, при нагревании в растворе метанола в присутствии сернистой ртути изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны. Образовавшиеся аминодивинилкетоны (III), в отличие от других дивинилкетонов, абсолютно не способны присоединять метанол по незамещенной винильной группе в условиях опыта.



Аминодивинилкетоны (III), при гидрировании в растворе метанола в присутствии платинового катализатора, поглощают три молекулы водорода и образуют γ -аминокетоны (IV). Аминоспирты (I) при нагревании с серной кислотой дегидратируются в диенины, содержащие аминогруппы (V).

При гидрировании в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора 1-диэтиламино-2-метил-1,5-гексадиен-3-ин поглощает четыре молекулы водорода и образует соответствующий насыщенный амин (VI).



Экспериментальная часть

Синтез метил-(диэтиламинометил)-винилэтилкарбинола (I, R=C₂H₅). В смесь 110 г порошкообразного едкого кали и 350 мл сухого эфира при постоянном перемешивании и охлаждении смесью

воды и льда (около 10—4°) постепенно внесено около 100 г винилацетилена и в течение 3,5 часов небольшими порциями прибавлено 150 г диэтиламиноацетона в равном объеме сухого эфира. Реакционная смесь перемешивалась 3 часа при охлаждении ледяной водой и три часа при комнатной температуре. На следующий день эфирный раствор продукта реакции был промыт водой и выделен сернокислым магнием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 166 г (выход 78%) метилдиэтиламинометилвинилэтинилкарбинола (I, $R=C_2H_5$), бесцветного, подвижного, желтеющего при стоянии вещества, с характерным аминным запахом. Т. кип. 82—84° при 4 мм; d_4^{20} 0,8894; n_D^{20} 1,4754. MR_D найдено 57,36; вычислено 55,99.

Найдено %: C 72,76; H 10,63; N 7,41

$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: C 72,92; H 10,50; N 7,73.

Т. пл. пикрата 215—216° (из спирта).

Найдено %: N 13,89; 14,01

$C_{17}H_{22}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,63.

Гидрирование метил-(диэтиламинометил)-винилэтинилкарбинола. 6,5 г свежеперегнанного аминокарбинола гидрировались в 20 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Гидрирование вначале шло быстро, а под конец—медленно. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 5,9 г (выход 72,2%) 1-диэтиламино-2-метилгексан-2-ола (II, $R=C_2H_5$). Т. кип. 71—72° при 3 мм; d_4^{20} 0,8476; n_D^{20} 1,4400. MR_D найдено 58,14; вычислено 58,46.

Найдено %: C 70,44; 70,41; H 13,30; 13,49

$C_{11}H_{25}ON$. Вычислено %: C 70,58; H 13,36;

Т. пл. пикрата 80—82° (из спирта).

Синтез метил-(диметиламинометил)-винилэтилкарбинола (I, $R=CH_3$). Взято 50 г едкого кали, 150 мл сухого эфира, 50 г винилацетилена и 50 г диметиламиноацетона. В результате обычной обработки продукта реакции было получено 48 г (выход 68%) метил-(диметиламинометил)-винилэтилкарбинола, представляющего собой бесцветную жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. 69—71° при 3 мм; d_4^{20} 0,9075; n_D^{20} 1,4770. MR_D найдено 48,15; вычислено 46,76.

Найдено %: N 9,44; 9,66

$C_9H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,15.

Т. пл. пикрата 148—149° (из спирта).

Найдено %: N 15,08

$C_{15}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,67.

Гидрирование метил-(диметиламинометил)-винилэтинилкарбинола. Раствор 7 г карбинола в 28 мл спирта гидрировался в при-

сутствии окиси платины. После обработки получено 5,6 г (выход 75,6%) 1-диметиламино-2-метилгексан-2-ола (II, $R=CH_3$). Представляет собой бесцветную, подвижную жидкость со своеобразным аминным запахом. Т. кип. 66—67,5° при 5 мм; d_4^{20} 0,8599; n_D^{20} 1,4420. MR_D найдено 48,92; вычислено 49,22.

Найдено %: N 9,39; 9,62

$C_9H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,81.

Т. пл. пикрата 80—81° (из спирта).

Найдено %: N 15,35; 15,25

$C_{15}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,49.

Изомеризация метил-(диэтиламинометил)-винилэтинилкарбинола. К раствору 27 г карбинола в 120 г метилового спирта прибавлено 4 мл серной кислоты ($d=1,84$). Смесь перемешивалась с 2 г сернокислой ртути при температуре 35—40° в течение 6 часов.

Восстановление катализатора началось через час после нагревания. Реакционная смесь была отфильтрована от катализатора и растворитель удален при уменьшенном давлении. Остаток нейтрализован раствором соды, экстрагирован эфиром, высушен сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток отогнан в вакууме. Получено 20 г (выход 74,6%) 1-диэтиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она (III, $R=C_2H_5$) в виде подвижной, светло-желтой жидкости, густеющей при стоянии. Т. кип. 66—68° при 4 мм, d_4^{20} 0,8954; n_D^{20} 1,4742. MR_D найдено 57,52; вычислено 56,04.

Найдено %: C 72,98; 73,39; H 10,67; 10,69

$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: C 72,92 H 10,50

Т. пл. пикрата 148—149° (из спирта).

Найдено %: N 13,59.

$C_{17}H_{22}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,63.

Хлористоводородная соль, т. пл. 66—67°.

Найдено %: Cl 16,60; 16,89.

$C_{11}H_{20}ONCl$. Вычислено %: Cl 16,32.

Гидрирование 1-диэтиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она. 9 г дивинилкетона (III, $R=C_2H_5$) и 40 мл этилового спирта гидрировались в присутствии окиси платины. Получено 8,4 г (выход 90,5%) 1-диэтиламино-2-метил-4-гексанона (IV, $R=C_2H_5$). Т. кип. 61—62° при 3 мм, d_4^{20} 0,8566; n_D^{20} 1,4480. MR_D найдено 57,55; вычислено 56,95.

Найдено %: C 71,43; H 12,23; N 7,69, 7,86

$C_{11}H_{23}ON$. Вычислено %: C 71,35; H 12,43; N 7,56.

Т. пл. пикрата 86° (из спирта).

Изомеризация метил-(диметиламинометил)-винилэтинилкарбинола (I, $R=CH_3$). К раствору 15,3 г карбинола в 80 г метилового спир-

та прибавлено 4,9 г серной кислоты и 2 г сернокислой ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 35—48°. После обработки получено 5,8 г (выход 37,8%) аминокодиенона (III, $R=CH_3$) в виде светло-желтой жидкости, которая при стоянии загустевает. Т. кип. 65—68° при 5 мм; d_4^{20} 0,9120; n_D^{20} 1,4760. MR_D найдено 47,31; вычислено 46,78.

Найдено %: N 9,15; 9,14

$C_9H_{11}ON$. Вычислено %: N 9,15.

Т. пл. пикрата 149—150° (из спирта).

Гидрирование 1-диметиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она. 2 г свежеперегнанного аминокодиенона (III, $R=CH_3$) прогидрированы в присутствии окиси платины в растворе этилового спирта. Получено 1,7 г (выход 84,3%) γ-аминокетона (IV, $R=CH_3$). Т. кип. 78—79° при 10 мм; d_4^{20} 0,8530; n_D^{20} 1,4360. MR_D найдено 48,13; вычислено 47,71.

Найдено %: N 9,15

$C_9H_{10}ON$. Вычислено %: N 8,81.

Т. пл. пикрата 85—86°.

Дегидратация метил-(диэтиламинометил)-винилэтинилкарбинола. (I, $R=C_2H_5$) Смесь 60,3 г карбинола и 106 г 76% серной кислоты перемешивалась в течение 6,5 часов на водяной бане при температуре 55°. К реакционной смеси прибавлено небольшое количество воды и смесь при охлаждении нейтрализована углекислым калием, экстрагирована эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме и после вторичной перегонки получено 27 г (выход 54,03%) слегка желтоватой, темнеющей при стоянии жидкости с аминным запахом. Т. кип. 70—72° при 5 мм; d_4^{20} 0,8835; n_D^{20} 1,4807. MR_D найдено 57,76; вычислено 53,8.

Найдено %: N 8,39; 8,60

$C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,58.

Т. пл. пикрата 200° (из спирта).

Найдено %: N 14,16; 13,92

$C_{17}H_{20}O_7N_4$. Вычислено %: N 14,28.

Гидрирование 1-диэтиламино-2-метил-1,5-гексадиен-3-ина (V, $R=C_2H_5$). 8,9 г свежеперегнанного аминокодиенина прогидрированы в 40 мл спирта в присутствии окиси платины. Водорода поглощено теоретическое количество. Получено 7,5 г (выход 80,9%) 1-диэтиламино-2-метилгексана (VI, $R=C_2H_5$). Т. кип. 73—74° при 4 мм. d_4^{20} 0,8492; n_D^{20} 1,4405. MR_D найдено 53,12; вычислено 56,92.

Найдено %: N 8,32; 8,02

$C_{11}H_{20}N$. Вычислено %: N 8,18.

Т. пл. пикрата 86° (из спирта).

Найдено $\%$: N 14,29; 14,02

$C_{17}H_{28}O_7N_4$. Вычислено $\%$: N 14,00

Дегидратация метил-(диметиламинометил)-винилэтинилкарбинола (I, $R=CH_3$). Смесь 20,4 г аминокарбинола и 50 г 75% серной кислоты при перемешивании нагревалась в течение 6 часов при $55-60^\circ$. После обычной обработки получено 8 г (выход 45,6%) слегка желтоватого вещества (V, $R=CH_3$) в виде подвижной жидкости с т. кип. $55-58^\circ$ при 2 мм; d_4^{20} 0,9004; d_D^{20} 1,4824. MR_D найдено 46,41; вычислено 44,56.

Найдено $\%$: N 9,90; 10,07

$C_9H_{13}N$. Вычислено $\%$: N 10,37.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -аминокетоны конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире.

2. При нагревании α -аминовинилацетиленовых спиртов с серной кислотой они дегидратируются с образованием аминов дивинилацетиленового ряда.

3. Установлено, что сульфаты аминокарбинолов в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны, причем в отличие от алкоксидиенонов, аминокетодииены (III) не способны присоединять метанол в условиях реакции.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1957

Ս. Հ. Վարդանյան և Ս. Գ. Թերզյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում VII. α -Ամինավինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը
և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում առաջին անգամ [1] ուսումնասիրվել են β -տեղում ալկոքսի խումբ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները:

Հալտնի է, որ ցիկլիկ β -ալկոքսի-, β -ամինա-, β -թիոկետոնները [2], նուլնպես և ալիֆատիկ շարքի β -ամինակետոնները [3] չոր եթերային լուծուցիչում, կծու կալիումի ներկայությամբ ընդունակ են կոնդենսվելու վինիլացետիլենի հետ: Այս բոլոր կետոններում ֆունկցիոնալ խումբը գտնվում է կարբոնիլային խմբի նկատմամբ β -դիրքում:

Հետաքրքիր էր իրականացնել վինիլացետիլենի կոնդենսումը ալնպիսի կետոնների հետ, որոնք ֆունկցիոնալ խումբը պարունակում են 2-տեղում, և ուսումնասիրել դրանցից ստացվող վինիլացետիլենալին սպիրտների փոխարկումները:

Ներկա աշխատանքում մենք նկարագրում ենք վինիլացետիլենի և 2-ամինակետոնների կոնդենսումից ստացվող 2-ամինավինիլացետիլենալին սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները:

Մեր աշխատանքի համար անհրաժեշտ 2-ամինակետոնները սինթեզված են հալոնի եղանակով՝ քլորելով ացետոնը և ապա մոնոքլորացետոնը ռեակցիայի մեջ մոցնելով երրորդալին ամինների հետ:

2-Նիմեթիլ-, 2-դիէթիլամինակետոնները կոնդենսվում են վինիլացետիլենի հետ փոշի կծու կալիումի ներկայությամբ, չոր եթերալին լուծույթում և առաջացնում են համապատասխան վինիլացետիլենալին շարքի ամինասպիրտներ (I): Այս ամինասպիրտները էթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ կլանում են երեք մոլեկուլ ջրածին և առաջացնում համապատասխան ամինասպիրտներ (II):

Ամինասպիրտների (I) սուլֆատները, ալլ վինիլացետիլենալին սպիրտների նման, մեթանոլի լուծույթում անդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս իզոմերանում են, տալով համապատասխան դիվինիլկետոններ (III): Ի տարբերություն մյուս դիվինիլկետոնների, առաջացած ամինադիվինիլկետոնները բացարձակապես ընդունակ չեն փորձի պայմաններում չտեղակայված վինիլալին խմբին մեթիլանոլ միացնելու. մեթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի երեք մոլեկուլ, առաջացնելով 3-ամինակետոններ (IV):

Ամինասպիրտները (I) ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, տալով ամինախումբ պարունակող դիենիներ (V): Վերջիններս էթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի չորս մոլեկուլ, տալով համապատասխան ամիններ (VI):

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1829, 1582 (1950).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; ЖОХ 18, 1338 (1948); И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 68, 504; 1948, 631; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурович, ЖОХ 19, 2168 (1949); 20, 376 (1950).
3. А. Г. Терзян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 4, 35 (1953).
4. J. W. Magee, H. R. Nenze, J. Am. Chem. Soc. 61, 2146 (1938).

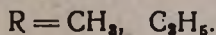
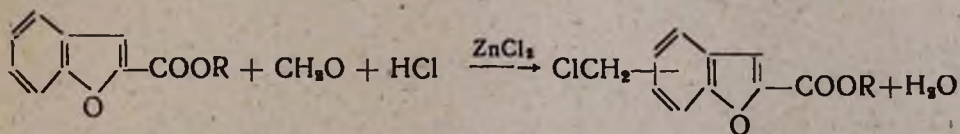
А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян

Исследования в области производных бензофурана

Сообщение I. Хлорметилирование эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

Работы, проведенные по хлоралкилированию эфиров фуран-2-карбоновой кислоты [1,2,3], выявили некоторые закономерности этой реакции. Было выяснено, что хлоралкильная группа в первую очередь замещает водород в 5-ом положении фуранового кольца. В случае наличия заместителя в 5-ом положении хлоралкильная группа вступает в положение 4. 3-Хлоралкилированные производные в продуктах реакции не были обнаружены.

Представлялось интересным изучение реакции хлоралкилирования в ряду соединений с конденсированным фурановым кольцом. В качестве объекта исследования нами были выбраны эфиры бензофуран-2-карбоновой кислоты. Эти исследования дали бы возможность помимо получения некоторых, интересных с точки зрения органического синтеза соединений, выяснить, как изменяется реакционная способность фуранового и бензольного циклов в конденсированной системе. Хлорметилирование метилового и этилового эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты проводилось в среде хлороформа параформальдегидом и хлористым водородом, в присутствии безводного хлористого цинка.



Наилучшие выходы (около 80%) получаются при проведении реакции в пределах 30—33° температуры. Ниже этой температуры часть эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты остается непрореагировавшей, выше — получается большое количество высококипящей фракции.

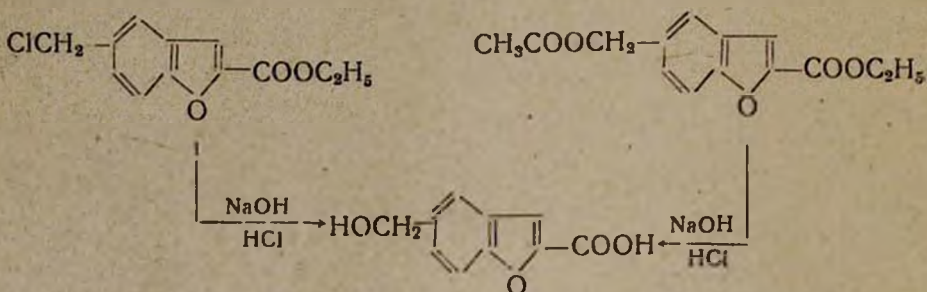
Температуры кипения хлорметильных соединений, а также температуры плавления некоторых кристаллических производных, полученных для характеристики показали, что продукты реакции представляют собой смеси изомеров. Перекристаллизацией продукта хлорметилирования этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты из абсолютного метилового спирта можно получить бесцветное кристал-

лическое вещество с т. пл. 66—67° (I). По литературным данным [4] этиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, синтезированный другим способом, плавится при 65—66°.

Из фильтрата выделяется жидкость, кипящая при 158—164°/1 мм (II), которая по процентному содержанию хлора также соответствует хлорметильному производному.

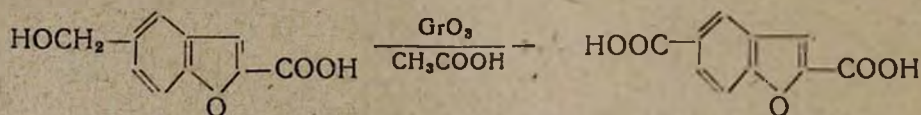
Для окончательного установления положения хлорметильной группы, кристаллический изомер с температурой плавления 66—67° подвергался следующим превращениям:

а) Гидролизом 10%-ным водным раствором едкого натра получена 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. Та же кислота была получена гидролизом этилового эфира 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты.



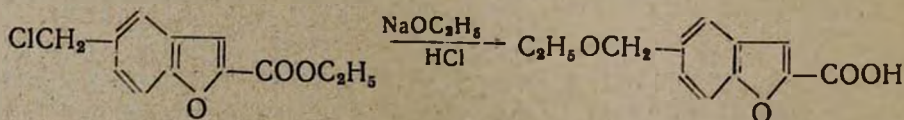
Продукт реакции плавится при 208—209°. По литературным данным [4] 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота, синтезированная иным путем, имеет т. пл. 210°.

Окислением оксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты хромовым ангидридом в среде уксусной кислоты получается бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота, которая разлагается выше 310°.



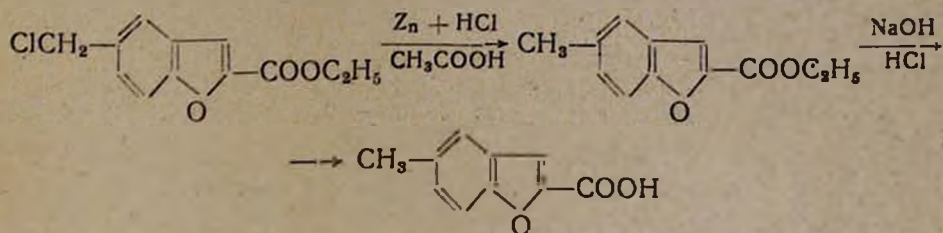
В литературе есть указание [4] о том, что бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота до 310° не плавится.

б) Взаимодействием этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты с этилатом натрия получена 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота с т. пл. 162—163°.



По литературным данным [4] 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота, также синтезированная иным путем, плавится при 163—164°.

в) Восстановлением этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты цинковой пылью и хлористым водородом, в среде ледяной уксусной кислоты и последующим гидролизом продукта реакции, получена 5-метилбензофуран-2-карбоновая кислота с т. пл. 227—228°



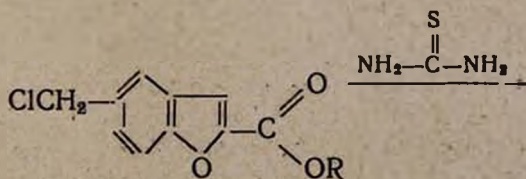
5-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота не описана в литературе; однако точка плавления полученной нами кислоты резко отличается от точек плавления других изомерных метилбензофуран-2-карбоновых кислот [5,6,7,8]. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллический изомер с т. пл. 66—67°, выделенный при перекристаллизации продукта хлорметилирования этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты, является именно этиловым эфиром 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты.

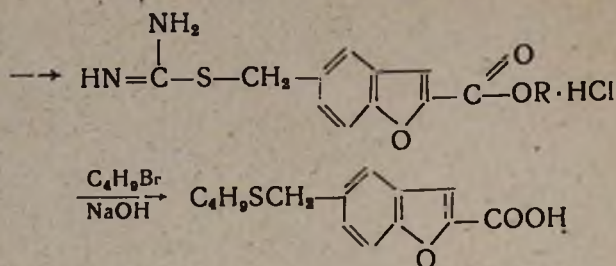
Следует отметить, что описанные выше реакции, благодаря высоким выходам могут найти применение и как препаративные методы получения указанных соединений.

Аналогичным образом, перекристаллизацией продукта хлорметилирования метилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты из абсолютного метанола получается бесцветный кристаллический продукт с т. пл. 88—89° (III). Из фильтрата выделяется жидкость, кипящая при 160—167°/2 мм (IV).

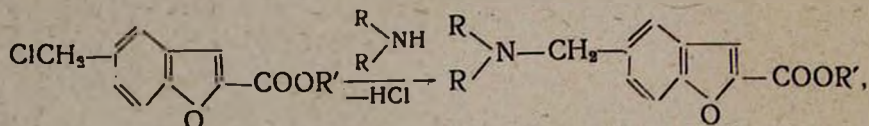
Большой интервал температур кипения жидких продуктов хлорметилирования (II) и (IV), а также температуры плавления некоторых кристаллических производных этих соединений указывают на то, что они представляют собой смесь изомеров. Окончательное установление структуры этих изомеров требует дальнейших исследований.

Метиловый и этиловый эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты являются хорошими исходными продуктами для многочисленных синтезов; поэтому помимо вышеуказанных реакций мы применили их для получения 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновой кислоты.





а также—эфиров диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновых кислот



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

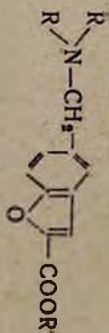
С целью исследования физиологических свойств синтезированных соединений получены их растворимые в воде соли—хлоргидраты, иодметилаты, иодэтилаты.

Перечень полученных аминосоединений и некоторые их физико-химические свойства приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты*. В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и обратным холодильником, конец которого соединен с газоотводной трубкой, помещают 95 г (0,5 моля) этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты [9], 30 г (1 моль) параформальдегида, 25 г безводного хлористого цинка и 200 мл хлороформа. Перемешивая и поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30—33°, пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. После насыщения (на что требуется 1—1,5 часа) в течение одного часа продолжают пропускать более медленный ток хлористого водорода и перемешивают при той же температуре еще 4 часа. Затем содержимое колбы вливают в делительную воронку и отделяют нижний слой раствора хлористого цинка в воде. Хлороформенный слой 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя при уменьшенном давлении (водоструйный насос) остаток перегоняют в вакууме на сплыве Вуда, собирая фракцию,

* Продукты хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты действуют раздражающе на слизистую оболочку и кожный покров лица и рук. Все операции, связанные с их синтезом, следует проводить в резиновых перчатках, под тягой.



R	R'	Выход в %	T, кип. в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ в %				T. пл. солей в °C				
							вычислено	найдено	C	H	N	иодметилат	иодэтилат	хлоргидрат			
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	71,2	173—175	3	1,1369	1,5650	63,20	66,83	66,93	66,80	6,48	6,53	6,00	6,28	162—63	—	178—180
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77,2	171—173	2	1,0982	1,5530	72,43	76,08	68,93	66,98	7,32	7,31	5,35	5,70	130—131	—	166—169
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	74,0	181—183	2	1,0588	1,5410	81,67	85,87	70,52	70,88	8,01	7,97	4,84	5,06	102—104	—	148—149
C ₂ O ₅	C ₂ H ₅	75,0	205—207	3	1,0462	1,5348	80,80	84,23	71,89	71,81	8,57	8,38	4,41	4,29	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,5	176—177	3	1,1043	1,5535	67,82	71,68	67,99	67,91	6,83	7,02	5,66	5,52	183—185	—	181—183
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	74,1	210—211	5	1,0710	1,5440	77,05	81,12	69,80	69,79	7,68	7,70	5,09	5,02	148—150	—	156—158
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73,4	203—205	4	1,0458	1,5352	98,29	80,38	71,25	71,60	8,35	8,55	4,61	4,93	—	—	152—153
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	76,7	210—212	2	1,0273	1,5285	95,53	88,55	72,47	72,57	8,82	8,68	4,22	4,11	—	—	104—106

кипящую при 170—177°/2 мм (выход 95,5 г или 80,2% теории). К отогнанному продукту прибавляют 50 мл абсолютного метилового спирта и, оставив на ночь в холодильнике, отсасывают выделившийся эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, промывают 10 мл абсолютного метанола и сушат на воздухе. Выход 58 г (48,7% теории, считая на исходный этиловый эфир бензофуран-2-карбоновой кислоты); т. пл. 66—67°

Найдено %: Cl 14,87

$C_{12}H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,89.

От фильтрата отгоняют метиловый спирт, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 158—164°/1 мм. Выход 31 г (26,0% теории); d_4^{20} 1,2663; n_D^{20} 1,5800.

Найдено %: Cl 14,83

$C_{12}H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,89.

Метиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 88 г (0,5 моля) метилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты, 30 г (1 моль) параформальдегида, 25 г безводного хлористого цинка и 200 мл хлороформа хлорметилируют вышеописанным методом. После отгонки растворителя при уменьшенном давлении остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 165—172°/2 мм. Выход 89 г или 79,5%. Дважды перекристаллизованный из метанола метиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты плавится при 88—89°. Выход 56,5 г (50,5% теории).

Найдено %: Cl 15,96

$C_{11}H_9ClO_3$. Вычислено %: Cl 15,80.

5-Оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. Смесь 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 100 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3-х часов, после чего реакцию смесь подкисляют соляной кислотой, фильтруют и фильтр промывают водой. Сырой продукт плавится при 203—206°. Перекристаллизованная из 50% уксусной кислоты 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота плавится при 208—209°. Выход 17,5 г или 91,1% теоретического количества.

Найдено %: C 62,45; H 4,22

$C_{10}H_8O_4$. Вычислено %: C 62,50; H 4,17.

5-Этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 150 мл абсолютного этанола и постепенно, небольшими кусочками вносят 9,2 г (0,4 г-ат.) металлического натрия. Нагревают на водяной бане до растворения натрия, затем при перемешивании из капельной воронки по каплям приливают 23,8 г (0,1 моля) этилового

эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, растворенной в 30 мл теплого абсолютного этилового спирта.

Перемешивание и нагревание на кипящей водяной бане продолжают в течение двух часов, после чего приливают 100 мл воды, нагревают еще 30 минут и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют этиловый спирт. Еще горячую реакцию смесь вливают в стакан, содержащий 150 мл льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившуюся 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 35%-ной уксусной кислоты. Выход 19,5 г или 88,6% теории; т. пл. 162—163°.

Найдено %: С 65,63; Н 5,24

$C_{12}H_{12}O_4$. Вычислено %: С 65,41; Н 5,45.

Этиловый эфир 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты. В полулитровую двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 12,3 г (0,15 моля) безводного уксуснокислого натрия и 150 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивая смесь, нагревают ее в течение 10 часов так, чтобы содержимое колбы энергично кипело. После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 300 мл воды со льдом, отделяют маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, затем 2 раза промывают водой, раствором углекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 190—192°/1,5 мм. Продукт при стоянии кристаллизуется; т. пл. 42—43°. Выход 20,1 г или 76,7% теории.

Найдено %: С 64,18; Н 5,43

$C_{14}H_{14}O_6$. Вычислено %: С 64,12; Н 5,38.

Омылением этилового эфира 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты 15%-ным водным раствором едкого натра и последующим подкислением соляной кислотой получают с 92%-ным выходом 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту; т. пл. 208—209°.

Бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота. В 260 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 4,8 г (0,025 моля) 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 120 мл ледяной уксусной кислоты и при перемешивании и охлаждении водой постепенно прибавляют 3 г хромового ангидрида. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут и содержимое колбы выливают в стакан с 500 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта.

Бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота выше 310° разлагается не плавясь.

Найдено %: С 58,13; Н 3,12
 $C_{10}H_6O_5$. Вычислено %: С 58,25; Н 2,93.

Этиловой эфир 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты. В 250 мл четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы для ввода хлористого водорода, помещают 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 60 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 10 минут небольшими порциями вносят 19,5 г (0,3 г-ат) цинковой пыли и в смесь пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—60°.

После насыщения реакционной смеси хлористым водородом, нагревают ее на водяной бане в течение 20 минут. По охлаждении содержимое колбы сливают в стакан, содержащий 150 мл воды со льдом и экстрагируют полученный продукт эфиром. Эфирный экстракт дважды промывают водой, затем раствором углекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 139—142°/2 мм. Выход 12,5 г (61,2% теоретического количества); d_4^{20} 1,1498; n_D^{20} 1,5648; MR_D найдено 57,83; вычислено 54,64.

Найдено %: С 70,89; Н 6,09
 $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,92.

Аналогичным образом, с такими же примерно выходами, из продукта (II) получается соответствующее метил-производное (т. кип. 135—140°/2 мм); d_4^{20} 1,1412; n_D^{20} 1,5620.

Найдено %: С 70,68; Н 6,02
 $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,92

5-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота. Смесь 20,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 100 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3-х часов. Затем содержимое колбы охлаждают и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся 5-метилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из 50% уксусной кислоты. Выход 14,6 г (83% теории); т. пл. 227—228°.

Найдено %: С 68,19; Н 5,59
 $C_{10}H_8O_3$. Вычислено %: С 68,18; Н 5,58.

Хлористоводородная S-(2-карбэтоксibenзофуран-5)-метил-тиомочевина. Смесь 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов. По охлаждении приливают 150 мл

абсолютного эфира и выделившийся маслообразный продукт перемешивают стеклянной палочкой до образования мелких, бесцветных кристаллов. Последние отсасывают, промывают 30 мл абсолютного эфира и сушат; т. пл. 197—198°. Выход 30,2 г или 96% теоретического количества.

Найдено %: S 10,36

$C_{13}H_{16}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,17.

Аналогично и с такими же выходами из продукта II получается соответствующее кристаллическое производное тиомочевины; т. пл. 145—150°.

Найдено %: S 10,31

$C_{13}H_{16}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,17

Хлористоводородная S-(2-карбметоксибензофуран-5)-метилтиомочевина. Синтез был осуществлён по описанному выше способу. Взято 22,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола. Выход 29,4 г или 98% теоретического количества. Хлористоводородная S-(2-карбметоксибензофуран-5)-метилтиомочевина плавится при 213°.

Найдено %: S 10,83

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,64.

Аналогично и с такими же выходами из продукта IV получается соответствующее кристаллическое производное тиомочевины; т. пл. 170—175°.

Найдено %: S 10,44

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,64

5-Бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновая кислота. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 31,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксибензофуран-5)-метилтиомочевины, 20,5 г (0,15 моля) бромистого бутила и 50 мл этилового спирта. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут, а затем из капельной воронки приливают 16 г (0,4 моля) едкого натра, растворенного в 250 мл 50%-ного этилового спирта. Нагревание на кипящей водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего приливают 100 мл воды и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют этиловый спирт.

Горячую реакционную смесь вливают в стакан, содержащий 150 г льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты и выделившуюся 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизуют из 50%-ной уксусной кислоты. Выход 22 г или 83,3% теории; т. пл. 159—160°.

Найдено %: S 12,36

$C_{14}H_{18}O_3S$. Вычислено %: S 12,12.

Алкиловые эфиры 5-диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 0,1 моля алкилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 0,2 моля диалкиламина и 50 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником (в случае диметил- и диэтиламинов реакцию проводят в запаянной трубке) в течение 12 часов, после чего обрабатывают охлажденной 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Отделяют бензольный слой, насыщают углекислым калием и дважды экстрагируют эфиром, затем приливают 50 мл эфира, несколько мл концентрированного раствора едкого натра и отделяют эфирный слой. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. (В случае перегонки ди-пропил- и дибутиламинопроизводных сначала перегоняется некоторое количество соответствующего амина).

В ы в о д ы

1. Изучена реакция хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты. Разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 80% выходом. Показано, что основная часть (60%) продуктов реакции является эфирами 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, которые легко могут быть отделены от остальных изомеров перекристаллизацией.

2. Для установления положения хлорметильной группы в указанных соединениях синтезированы 5-оксиметил-, 5-этоксиметил-, 5-адетоксиметил-, 5-метилбензофуран-2-карбоновые кислоты, а также бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота. Все эти соединения получают с высокими выходами, позволяющими считать этот способ препаративным методом их синтеза.

3. Метилловый и этиловый эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты были нами применены также и для синтеза 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновой кислоты и эфиров 5-диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновых кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1957

Ս. Լ. ՄԵԺՈՅԱՆ և Հ. Ս. ՀԱՐՈՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում Լ. Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը և ստացված միացությունների գործադրումը մի քանի սինթեզներում

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումն ուղղութիւնով կատարված աշխատանքների շնորհիվ ի հայտ բերվեցին այդ ռեակցիայի որոշ օրինաչափություններ, հետաքրքիր էր ուսումնասիրել նաև կոնդենսված

ֆուրանի օդակ պարունակող բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը: Այդ հնարավորություն կտար օրգանական սինթեզի տեսակետից արժեքավոր մի շարք միացությունների ստացման հետ մեկտեղ պարզել, թե ինչպե՞ս կփոփոխվեն ֆուրանի և բենզոլի օդակների ռեակցիոնունակությունները կոնդենսված սիստեմում:

Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը կատարել ենք պարաֆորմալդեհիդի և քլորաջրածնի միջոցով, անջուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ, քլորոֆորմի միջավայրում: Ամենալավ արդյունքներն ստացել ենք ռեակցիան 30—33° կատարելիս: Մոտ 80%⁰ ելքով ստացել ենք համապատասխան քլորմեթիլ-ածանցյալների տարրեր իզոմերների խառնուրդ: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերի քլորմեթիլման պրոդուկտից վերաբյուրեղացման միջոցով (մեթանոլ) մոտ 50%⁰ ելքով ստացել ենք 66—67°-ում հալվող սպիտակ բյուրեղալին նյութ: Այդ միացության մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու նպատակով կատարել ենք մի շարք փոխարկումներ. այն փոխադրեցության մեջ ղենիով նատրիումի էթիլատի հետ և սպառնացնելով ռեակցիայի պրոդուկտը, ստացել ենք էթօքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու: Սպառնացնելով նատրիումի հիդրօքսիդի ջրալին լուծույթով, ստացել ենք օքսիմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու: Միևնույն թթուն ստացել ենք նաև նատրիումի ացետատի և քլորմեթիլ պրոդուկտի փոխադրեցությունից ստացված քացախաթթվական էսթերի հիդրոլիզով: Օքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի օքսիդացմամբ (քրոմական անհիդրիդով) ստացել ենք բենզոֆուրան-4-իկարբոնաթթու: Վերականգնելով քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերը և հիդրոլիզելով վերականգնման պրոդուկտը, ստացել ենք մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու:

Ստացված այս բոլոր միացությունների և գրականությունից հայտնի համապատասխան միացությունների ֆիզիկոքիմիական հաստատունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ վերը նշված բյուրեղալին պրոդուկտը 5-քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերն է:

Նման ձևով ստացվում է նաև 5-քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերը:

Քլորմեթիլման ռեակցիայով ստացվող մյուս իզոմերների կառուցվածքը դեռևս հաստատված չէ և այն լրացուցիչ հետազոտության կարիք ունի:

5-Քլորմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ալկիլ էսթերները, բացի վերը նշված ռեակցիաներից, որոնք ընթանում են բավականաչափ բարձր ելքերով և կարող են այդ միացությունների ստացման պրեպարատիվ մեթոդ հանդիսանալ, օգտագործել ենք նաև 5-բուտիլմերկապտոմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի և 5-դիալկիլամինամեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզի համար:

Բիոլոգիական հետազոտություն կատարելու նպատակով այդ էսթերներից ստացել ենք քլորաջրածնական և չորրորդալին ամոնիումալին աղեր: Սինթեզված ամինամիացությունների ֆորմուլաները և ֆիզիկոքիմիական հաստատունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 17, 101 (1953).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 25, 267 (1957).
4. R. Stoermer, E. Oolker, Ber. 37, 199 (1904).
5. R. Stoermer, Ann. 312, 282 (1900).
6. W. Grubenmann, H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 31, 78 (1948).
7. S. Hantzsch, Ber. 19, 1292 (1886).
8. W. Bohema, Org. Synth. 33, 43 (1953).
9. S. Hantzsch, Ber. 19, 1401 (1886).

О. Л. Мнджоян

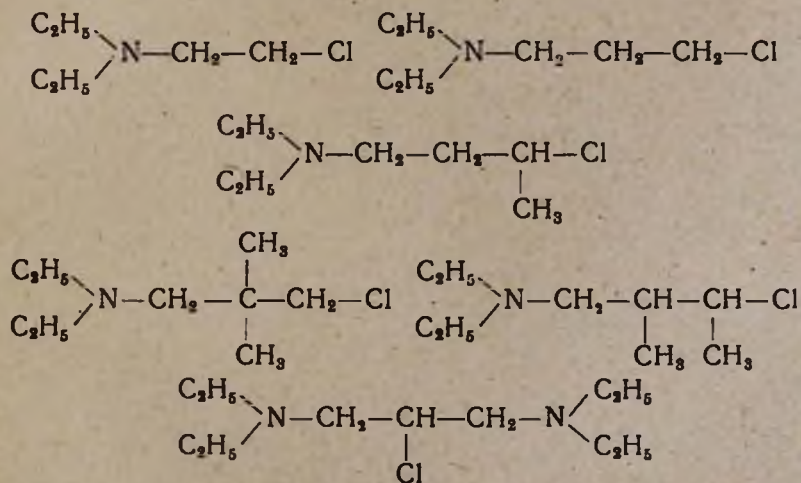
Взаимодействие некоторых диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетрамином. Получение диэтилэтилен-диамина

Как известно, одним из специальных методов получения первичных аминов является метод расщепления комплексных солей алкил- и аралкилгалогенидов, образующихся с гексаметилентетрамином.

Реакция взаимодействия гексаметилентетрамина с алкилгалогенидами (как нормального, так и изостроения) изучена довольно подробно. При этом было обнаружено, что алкилгалогениды жирного ряда с большим молекулярным весом также реагируют с гексаметилентетрамином с образованием комплексных солей, но тем медленнее, чем длиннее углеродная цепь, причем нормальные реагируют лучше, чем соединения изостроения [1].

Первичные амины жирноароматического ряда также были получены через комплексные соли галоидопроизводных с гексаметилен-тетрамином, как, например, фенилэтиламин [2], различные аминацетифеноны [3] и т. д.

С целью получения первично-третичных диаминов нами было исследовано взаимодействие диалкиламиноалкилхлоридов (как нормального, так и изостроения) с гексаметилентетрамином. Для изучения этой реакции были использованы нижеследующие диалкиламиноалкилхлориды:



При взаимодействии этих диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетрамином в среде хлороформа было обнаружено, что кроме

диэтиламиноэтилхлорида остальные как при комнатной температуре, так и при нагревании до 100° реагируют очень незначительно или вовсе не реагируют.

При расщеплении комплексной соли, полученной взаимодействием диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином, соляной кислотой и дальнейшей обработки солянокислой соли едкой щелочью образуется диэтилэтилендиамин с выходами от 50 до 75%. Полученный таким способом диамин конденсировался с хлорангидридом дифенилуксусной кислоты и этим путем был получен диэтиламиноэтиламид дифенилуксусной кислоты. Физико-химические константы диэтиламиноэтиламида дифенилуксусной кислоты и некоторых его солей вполне соответствуют константам тех же соединений, полученных из этилового эфира дифенилуксусной кислоты и диэтилэтилендиамина [4], синтезированного с помощью реакции Габриэля.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином

а) К раствору 27 г гексаметилентетрамина в 50 мл сухого хлороформа прибавлялось 27 г свежеперегнанного диэтиламиноэтилхлорида (диэтиламиноэтилхлорид был получен с 65%-ным выходом взаимодействием эквимольных количеств его хлористоводородной соли с 50%-ным раствором едкого натра). Смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 24 часов; при этом вся масса затвердевала. После фильтрования остаток на фильтре промывался хлороформом. Высушенное на воздухе вещество имело т. пл. $143-144^{\circ}$. Выход 35 г или 63,6% от теории.

Найдено %: Cl 12,99

$C_{12}H_{16}N_6Cl$. Вычислено %: Cl 12,88.

б) Смесь 30 г гексаметилентетрамина, 30 г диэтиламиноэтилхлорида и 50 мл сухого хлороформа кипятилась на водяной бане в течение 10 минут. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывался, промывался хлороформом и высушивался на воздухе. Выход комплексной соли 44 г или 89,2% от теории.

Получение диэтилэтилендиамина

а) К 35 г комплексной соли гексаметилентетрамина с диэтиламиноэтилхлоридом добавлялись 70 г 95%-ного этилового спирта и 50 г 36%-ной соляной кислоты. Смесь при этом разогревалась и расслаивалась с образованием белого осадка. Образовавшийся при этом метилендиэтиловый эфир отгонялся в смеси со спиртом. Выпавший после охлаждения хлористый аммоний отфильтровывался. К фильтрату добавлялись по 1/3 начальных количеств спирта и соляной кислоты и процесс отгонки повторялся.

В конце опыта остатки спирта, метилendiэтилового эфира и часть воды отгонялись в вакууме (35—40 мм). Остаток после охлаждения обрабатывался 50%-ным водным раствором едкого натра и экстрагировался тремя порциями эфира (по 30 мл каждая).

Соединенные эфирные экстракты высушивались над сухим едким натром, эфир отгонялся, а остаток перегонялся при 680 мм. Т. кип. 136—141°. Выход 10 г или 74,6% от теории; d_4^{20} 0,8280, n_D^{20} 1,4340; найдено MR_D 36,59; вычислено 37,87.

Найдено %: С 61,87; Н 13,43; N 23,99

$C_9H_{16}N_2$. Вычислено %: С 62,07; Н 13,79; N 24,14.

б) смесь 30 г гексаметилентетрамина. 30 г диэтиламиноэтилхлорида и 88 г 95%-ного этилового спирта кипятится в течение 10 минут, после чего добавлено 67 г 36%-ной соляной кислоты. Дальнейшая обработка проводилась как и в предыдущем опыте. Выход диэтилэтилендиамина 12,5 г или 51,17% от теории.

Диэтиламиноэтиламин дифенилуксусной кислоты

К раствору 10 г хлорангидрида дифенилуксусной кислоты в 25 мл абсолютного бензола, при охлаждении льдом и солью, прибавлялся раствор 6,6 г диэтилэтилендиамина в 25 мл абсолютного бензола. После прибавления смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение получаса и обрабатывалась насыщенным раствором карбоната калия. После высушивания раствора над сульфатом натрия и отгонки бензола остаток закристаллизовывался. Перекристаллизованное из бензина (т. кип. 70—80°) вещество имело т. пл. 93—94°.

В ы в о д ы

1. Диалкиламиноалкилхлориды, подобно алкилгалогенидам алифатического ряда, в среде хлороформа реагируют с гексаметилентетрамином, образуя комплексные соли. Как и в случае алкилгалогенидов алифатического ряда, при удлинении и разветвлении углеродной цепи между хлором и азотом, в этом ряду реакция сильно замедляется.

2. Диэтиламиноэтилхлорид легко образует комплексную соль с гексаметилентетрамином как в среде хлороформа, так и в этиловом спирте.

3. Расщеплением комплексной соли диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином можно получить диэтилэтилендиамин с выходами порядка 50—75%.

2. Լ. ՄԵՃՈՅԱՆ

ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԿԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՇԵՔԱՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱ-
ՄԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԴԻԷԹԻԼԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջնա-երրորդային դիամիտներ առանալու նպատակով ուսումնասիր-վել է դիալկիլամինալկիլքլորիդների (ինչպես նորմալ, այնպես էլ իդո շղթա ունեցող) և հեքսամեթիլենտետրամինի փոխազդեցությունը:

Ինչպես ցույց են տալիս կատարված փորձերի տվյալները, դիալկիլ-ամինալկիլքլորիդների, քլորի և ազոտի միջև ընկած ածխածնային շղթայի ինչպես երկարացման, այնպես էլ հետագա ճյուղավորման դեպքերում հեքսամեթիլենտետրամինի հետ փոխազդեցության ունակցիան դանդաղում է: Ստացվող կոմպլեքսային աղերի առաջացումը նվազում է՝ համեմելով աննշան քանակներին:

Դիէթիլամինաէթիլքլորիդը սովորական պայմաններում հեշտությամբ միանում է հեքսամեթիլենտետրամինի հետ քլորոֆորմի միջավայրում, առա-ջացնելով բյուրեղական կոմպլեքսային միացություն, որի աղաթթվային ճեղ-քումով ստացվում է դիէթիլէթիլենդիամին 50—70% ելքերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Delepine, P. Joffeux, Ber. 31, 108 (1922).
2. E. Andre, C. Vernier, C. r. 193, 1192 (1931).
3. Mannich, Nahn, Ber. 44, 1542 (1911); Германский пат. 264.263, [C. 1913, II, 1179].
4. K. Meischer, W. Miesel, K. Hoffman, Американский пат. 2,009 [C. A. 29, 5993⁶ (1935)].

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԸճԳԻՏԱԿԱՆ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՒԻԱ

Կ. Ա. Կոստանյան և Ս. Հ. Նալչաշյան—Հալված ապակիների էլեկտրոհաղորդչու- թյան չափման մեթոդիկայի մասին	52
Հ. Հ. Չալիկյան և Ն. Մ. Իսյևրյան — Կալիումի պերսուլֆատով պղնձի մոնոքլո- րիդի օքսիդացման մեխանիզմի մասին	3
	13

ԱՅՈՐԳԱՑԱԿԱՆ և ԱՑԱԼԻՏԻԿԱԿԱՆ ԲԻՒԻԱ

Վ. Մ. Քառայան և Մ. Գ. Հեքիմյան—Պերֆոսֆատի և ֆոսֆիդի ազդեցու- թյունը Mn^{3+}/Mn^{2+} -սիստեմի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալի վրա	23
--	----

ՕՐԳԱՑԱԿԱՆ ԲԻՒԻԱ

Ի. Գ. Լոսև, Օ. Յա. Ֆեդոտով, Գ. Ն. Ֆրեյդլին—Պոլիմերիզային օպերատի ստացումը պոլիմերիզացիայի ակտիվացման, որպես կատալիզատոր չեթոնիով պո- լիթթունների չափողական II. Կատալիզատոր-կատիոնների ուսումնասի- րությունը	31
Ս. Հ. Վարդանյան և Ա. Գ. Քերզյան—Վերականգնողական քիմիան չափողական VII. a—Ամինապոլիմերիզացիային օպերատի ակտիվացում և փոխարկումները	37
Ա. Լ. Մեջրյան և Հ. Ա. Հարոյան—Հեթոտոթյուններ բենզոֆոնոլանի ածանցյալների բնագավառում չափողական I. Բենզոֆոնոլան-2-կարբոնաթթվի էսթեր- ների քլորմեթիլում և ստացված միացությունների գործադրումը մի քանի սինթեզներում	45
Հ. Լ. Մեջրյան — Մի քանի դեպիլման-լիքլորիդների և հեթոմեթիլենտետրա- մերի փոխարկություններ Դեթիլլեթիլենդեմերի ստացումը	57

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

К. А. Костанян и С. О. Налчаджян — О методике измерения удельной элек- тропроводности расплавленных стекол	Стр. 3
О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян — О механизме окисления полухлористой меди персульфатом калия	13

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян и М. Г. Экимян — Влияние пирофосфата и фторида на окисли- тельно-восстановительный потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы	23
---	----

Органическая химия

И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Н. Фрейдлих — Получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата в присутствии в качестве катализа-

тора поликислот. Сообщение II. Изучение длительности жизни катализаторов-катионитов и возможности их регенерации . . .	31
С. А. Вартамян и А. Г. Терзян—Химия винилацетилена. Сообщение VII. Синтез и превращения α-аминовинилацетиленовых спиртов . . .	37
А. Л. Минджоян и А. А. Ароян—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение I. Хлорметилирование эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты и применение полученных продуктов в некоторых синтезах	45
О. Л. Минджоян—Взаимодействие некоторых диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетрапном. Получение диэтилэтилендиамина	57