

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

С. А. Вартанян и А. О. Тосунян—Химия винилацетилен. Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2	177
С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян—Химия винилацетилен. Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетилснвых амноспиртов	185
А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение II. Синтез аминэфиров некоторых 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот	193
Г. С. Колесников и М. Г. Аветян —Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтн лена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дибром-2-фторэтилена и 1-бром-2-фторэтилена	201

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՅԻՒՆ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան:

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 06221	Заказ № 262	Изд. № 1590	Тираж 650
----------	-------------	-------------	-----------

Сдано в набор 4/VI 1958 г., подписано к печати 23/VII 1958 г.
6,2 печ. л.

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

А. У. Акопян

Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов

Изучением перенапряжения катодного восстановления кислорода на различных металлах занимались многие исследователи [1—7], но в настоящее время механизм этого процесса еще нельзя считать полностью выясненным.

Как показывают многочисленные исследования, сложность этих процессов обусловлена большим числом промежуточных стадий, в которых кроме электрохимической реакции, могут протекать и чисто химические превращения.

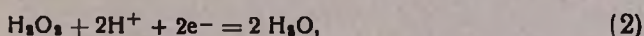
Реакция катодного восстановления кислорода является самостоятельным электрохимическим процессом, протекающим с непосредственной ионизацией кислорода. Она имеет большое практическое значение для гальванических элементов с воздушной деполяризацией, для коррозии металлов в присутствии воздуха и т. д.

Процесс катодного восстановления кислорода протекает на ряде электродов в виде двух стадий [1, 5, 6], которые могут быть описаны и изучены в отдельности.

В кислой среде этими стадиями будут реакции



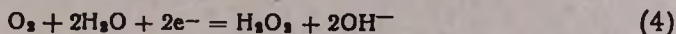
и



дающие в сумме реакцию



В щелочной среде мы имеем стадии:



и



а в сумме



В предшествовавших работах перенапряжение восстановления кислорода в основном изучалось лишь при комнатной температуре; поэтому имеющиеся данные не позволяют определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

С целью выяснения механизма и определения вышеуказанных величин ниже излагаются результаты измерений перенапряжения катодного восстановления кислорода на ртутном, золотом и серебряном

катодах в кислой и щелочной средах, при различных температурах. Для исследования служила установка, представленная на рисунке 1.

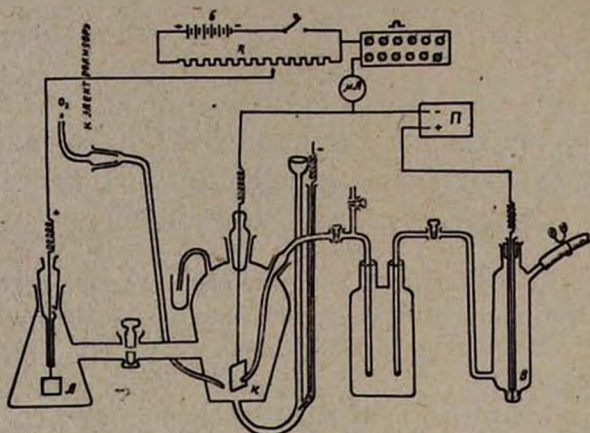


Рис 1. Схема установки.

Для создания разных температур вся система, т. е. поляризационная ячейка и электрод сравнения, помещались в водяной термостат. Колебания температуры не превышали $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Сила поляризационного тока (или плотность тока) регулировалась реостатом R , служившим как делитель напряжения и отсчитывалась при помощи микро- и миллиамперметров.

Для предотвращения колебания фиксируемых плотностей тока, вызываемых колебанием сопротивления электролита при прохождении кислорода через электролит, к прибору был включен последовательно реостат Q , с сопротивлением во много раз большим, чем сопротивление электролита.

Измерение потенциалов электродов производилось по обычной компенсационной схеме с высокоомным потенциометром постоянного тока типа ППТ—1. Нуль-инструментом служил стрелочный гальванометр; для уточнения использовался также зеркальный гальванометр.

Для приготовления ртутного электрода ртуть заранее очищалась, подвергаясь двукратной перегонке в вакууме. Поверхность ртутного электрода составляла 5 см^2 , поверхность электродов из платины, серебра и золота—по $2,5\text{ см}^2$. Золотой электрод изготовлялся из серебряной пластины, покрытой золотом гальваническим путем (толщина слоя $0,01\text{ мм}$). Эти электроды крепились непосредственно со стеклом, предварительно обрабатывались хромовой смесью и промывались дистиллированной водой, затем подвергались краткой катодной поляризации. Анодом служила платиновая пластинка с поверхностью $1,5\text{ см}^2$. Измерения производились в водных растворах $1,0158\text{ н.}$ ($0,5\text{ м}$) H_2SO_4 и 1 н. NaOH . Электродом сравнения для кислой среды

служил сернокислый ртутный электрод $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{—Hg}$, а для щелочной среды — окисно-ртутный электрод HgO—Hg . Во избежание возникновения диффузионных и термодиффузионных потенциалов электрод сравнения содержал тот же раствор, что и поляризационная ячейка и имел ту же температуру.

Измерения потенциалов катодов производились при температурах 0, 20, 40 и 60°C в атмосфере чистого кислорода, поступающего из электролизера при давлении 1 атм.

Для проверки воспроизводимости каждый опыт повторялся не менее трех раз. При совпадении результатов использовался результат первого измерения. В щелочной среде наблюдалась лучшая воспроизводимость, чем в кислой. Растворы готовились на дважды перегнанной воде из химически чистых препаратов. Опыты были произведены без перемешивания жидкости.

Результаты опытов

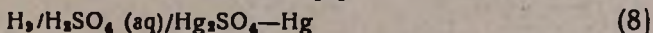
Перенапряжение катодного восстановления кислорода определяется уравнением

$$\eta = \varphi_0 - \varphi_k, \quad (7)$$

где φ_0 — потенциал равновесного кислородного электрода в данном растворе по отношению к реакциям (3) или (6), а φ_k — потенциал катода.

Вышеприведенное определение перенапряжения относится к идеальному случаю, когда скорость электродного процесса целиком зависит от скорости электрохимической реакции. Его можно распространить на случай, когда у электрода наблюдается концентрационная поляризация.

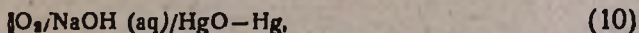
Для вычисления значений перенапряжения катодного восстановления кислорода из результатов измерений в растворе 1,0158 н. H_2SO_4 были использованы данные по э. д. с. цепи [8]



в сочетании с термодинамическими данными [9] для реакции



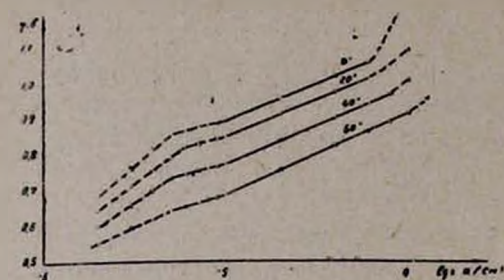
Для вычисления значений перенапряжения в растворе 1 н. NaOH использованы э. д. с. цепи



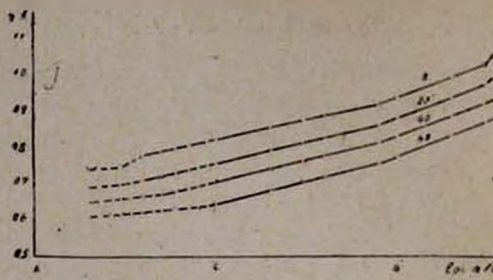
которые были определены из термодинамических данных [9] для реакции



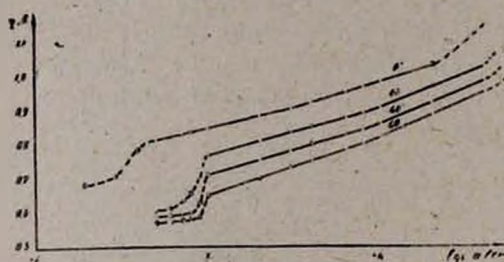
Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока при разных температурах показана на рисунке 2 для кислой среды и на рисунке 3 для щелочной среды.



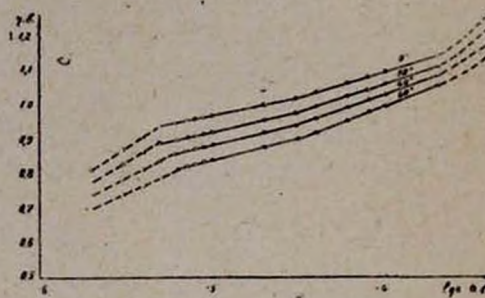
a)



b)

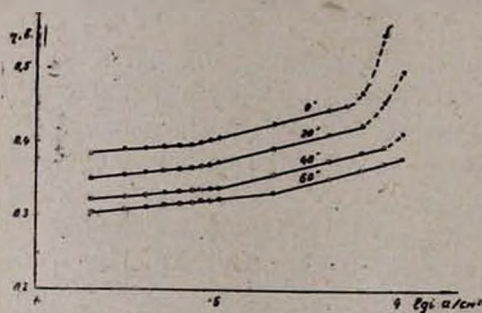


c)

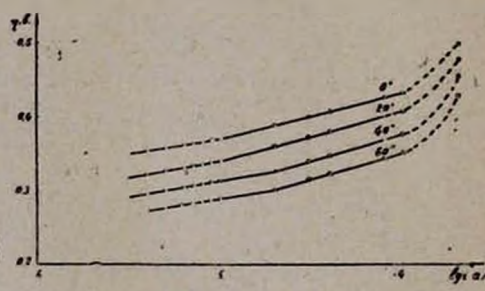


d)

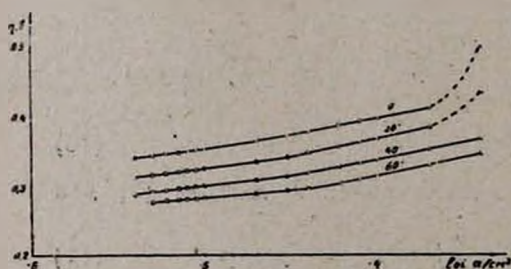
Рис. 2. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода от логарифма плотности тока в растворе 1,0158 н. H_2SO_4 при разных температурах:
а) ртуть, б) платина, в) золото и д) серебро.



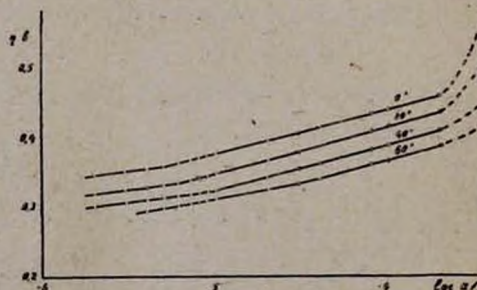
a)



b)



c)



d)

Рис. 3. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода от логарифма плотности тока в растворе 1 н. $NaOH$ при разных температурах:
а) ртуть, б) платина, в) золото и д) серебро.

Графики показывают, что зависимость содержит в основном два участка, в каждом из которых выполняется уравнение Тафеля

$$\eta = a + b \lg i,^* \quad (12)$$

где i — плотность тока, a и b постоянные; при $i = 1^a/\text{см}^2$ $a = \eta$.

В кислой среде первый участок начинается при $i \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, а второй — при $i \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$. В щелочной среде первый участок начинается при $i \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, а второй — при $i \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$. Можно принять [1, 5, 6, 12], что первый участок кривой η , $\lg i$ отвечает восстановлению кислорода в перекись водорода, т. е. реакциям (1) или (4), а второй участок — дополнительному протеканию одной из реакций восстановления перекиси водорода в воду, т. е. реакциям (2) или (5).

В таблицах 1 и 2 даны значения a .

Таблица 1

Постоянная a , первый участок.

Электроды	1,0154 н. H_2SO_4				1 н. NaOH			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
ртуть	1,500	1,475	1,450	1,425	0,530	0,525	0,520	0,515
платина	1,455	1,430	1,400	1,370	0,475	0,470	0,465	0,460
золото	1,400	1,370	1,340	1,320	0,550	0,540	0,535	0,530
серебро	1,500	1,470	1,440	1,420	0,550	0,540	0,535	0,530

Таблица 2

Постоянная a , второй участок

Электроды	1,0158 н. H_2SO_4				1 н. NaOH			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
ртуть	1,890	1,87	1,850	1,830	0,700	0,675	0,650	0,630
платина	1,650	1,630	1,615	1,600	0,685	0,660	0,640	0,620
золото	1,670	1,650	1,630	1,615	0,700	0,675	0,650	0,630
серебро	1,720	1,715	1,710	1,700	0,700	0,675	0,650	0,630

Из таблиц 1 и 2 видно, что a с ростом температуры падает, однако проверенных методов подсчета значений a для разных температур в настоящее время нет.

В таблицах 3—6 даны значения величины $b = \left(\frac{d\eta}{d \lg i} \right)_T$ а также

$$\gamma = \frac{2,303RT}{bF}, \quad (13)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — число Фарадея.

* Кроме вышеуказанных участков, у ртутного и серебряного электродов, начиная с плотности тока $i = 2 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ до $i = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, наблюдается еще один участок, где уравнения Тафеля также выполняются (см. рис. 3) и для которых константа b при 20° примерно равна 0,25—0,30.

Таблица 3

Постоянные b и γ , первый участок, 1,0158 н. H_2SO_4 .

Электроды	0°		20°		40°		60°	
	b	γ	b	γ	b	γ	b	γ
ртуть	0,110	0,49	0,120	0,48	0,130	0,47	0,140	0,47
платина	0,110	0,49	0,120	0,48	0,130	0,47	0,140	0,47
золото	0,105	0,51	0,115	0,50	0,123	0,50	0,130	0,50
серебро	0,105	0,51	0,115	0,50	0,123	0,50	0,130	0,50

Таблица 4

Постоянные b и γ , первый участок, 1 н. $NaOH$.

Электроды	0°		20°		40°		60°	
	b	γ	b	γ	b	γ	b	γ
ртуть	0,027	2,00	0,030	1,93	0,035	1,80	0,037	1,78
платина	0,027	2,00	0,030	1,93	0,033	1,88	0,035	1,88
золото	0,029	1,86	0,032	1,81	0,035	1,80	0,037	1,78
серебро	0,029	1,86	0,032	1,81	0,035	1,80	0,037	1,78

Таблица 5

Постоянные b и γ , второй участок, 1,0158 н. H_2SO_4 .

Электроды	0°		20°		40°		50°	
	b	γ	b	γ	b	γ	b	γ
ртуть	0,210	0,26	0,215	0,26	0,220	0,28	0,230	0,28
платина	0,170	0,31	0,190	0,30	0,210	0,30	0,220	0,30
золото	0,180	0,30	0,185	0,31	0,195	0,31	0,210	0,31
серебро	1,160	0,33	0,170	0,34	0,185	0,33	0,200	0,33

Таблица 6

Постоянные b и γ , второй участок, 1 н. $NaOH$.

Электроды	0°		20°		40°		60°	
	b	γ	b	γ	b	γ	b	γ
ртуть	0,060	0,90	0,065	0,90	0,069	0,91	0,070	0,94
платина	0,060	0,90	0,063	0,92	0,066	0,93	0,070	0,94
золото	0,060	0,90	0,065	0,90	0,070	0,89	0,075	0,88
серебро	0,060	0,90	0,065	0,90	0,070	0,89	0,075	0,88

Из таблиц 3—6 видно, что величины γ в пределах точности измерений не зависят от температуры. Для первого участка в кислой среде γ близка к 0,5; в щелочной среде наклон кривых значительно меньше и γ близка к 2.

Для второго участка наклон кривых примерно в два раза больше, чем для первого участка; для кислой среды γ близка к 0,25, а для щелочной среды — к 1.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о механизме катодного восстановления кислорода.

При изучении кинетики процесса для первого участка кривых η , $\lg i$ наблюдается различие кинетических закономерностей в кислых и в щелочных растворах.

В кислых растворах коэффициент переноса электродного процесса $\alpha = \gamma = 0,5$ приводит к предположению, что замедленной является стадия присоединения электрона к молекуле кислорода [3,7]



с последующим присоединением ионов водорода и второго электрона, в результате чего образуется молекула H_2O_2 , т. е. имеет место реакция (1). Тогда скорость реакции катодного восстановления кислорода выразится уравнением

$$i = k [O_2] e^{-\frac{\gamma k F}{2RT}} \quad (14)$$

где k —постоянная, а $[O_2]$ концентрация растворенного кислорода вблизи поверхности электрода [12].

Значение $\gamma = 2$ в щелочном растворе отвечает наклонам кривых, которые должны наблюдаться, если потенциал электрода является равновесным по отношению к реакции (4), а плотность тока отвечает скорости диффузии H_2O_2 от электрода.

Потенциал электрода, на котором протекает реакция (4), можно выразить уравнением

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{[H_2O_2][OH^-]^2} \quad (15)$$

Согласно диффузионной кинетике, концентрация перекиси водорода $[H_2O_2]$ выражается формулой

$$[H_2O_2] = \frac{i\delta}{2FD} \quad (16)$$

где δ —толщина диффузионного слоя, i —плотность тока, D —коэффициент диффузии, F —число Фарадея.

Подставляя значение $[H_2O_2]$ из уравнения (4) в уравнение (3) при постоянном значении δ , i , D , после преобразования можно придать ему следующий вид:

$$\varphi = \text{Const} - \frac{RT}{2F} \ln i; \quad (17)$$

тогда перенапряжение будет выражено формулой

$$\eta = a + \frac{RT}{2F} \ln i \quad (18)$$

Отсюда видно, что первый участок кривых в щелочной среде действительно удовлетворяет уравнению Тафеля, где $\gamma = 2$ показывает количество электронов, участвующих в реакции при восстановлении кислорода. Аналогичные данные на капельном ртутном электроде получены для ртути [5,7]. Они показали, что в достаточно концентрированных щелочных растворах кислород на ртути находится в равновесии с ионами HO_2^- . Наблюдаемые в этом случае поляризационные явления обусловлены в основном концентрационной поляризацией. Это означает, что в указанных условиях процесс весьма бли-

зок к обратимому и что при прохождении тока равновесие системы O_2/H_2O_2 почти не нарушается. Тогда потенциал восстановления кислорода на ртути в щелочном растворе выразится уравнением

$$\varphi_k = \text{Const} + \frac{RT}{2F} \ln [O_2] - \frac{RT}{2F} \ln [OH^-] - \frac{RT}{2F} \ln i \quad (19)$$

Это уравнение несколько отличается от выведенного Красильщико-вым уравнения [3,4] для катодного восстановления кислорода на серебре в щелочном растворе:

$$\varphi_k = \text{Const} + \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln [OH^-] - \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln i \quad (20)$$

При сопоставлении механизма катодного восстановления кислорода на ртути с механизмом его восстановления на серебре, а также на золоте, прежде всего следует отметить, что для кислых растворов наши данные хорошо согласуются с данными Красильщикова, Богацкого и Яблоковой [3,7], а для щелочных растворов — с данными Богацкого и Мотова [5, 7]. Катодное восстановление кислорода на втором участке поляризационных кривых η , $\lg i$ изучено сравнительно мало.

В кислых растворах этой стадией является восстановление перекиси водорода в воду, т. е. реакция (2). Характерной особенностью этой стадии является небольшая величина коэффициента переноса электродного процесса $\alpha = \gamma = 0,25$, что согласуется с данными Богацкого и Яблоковой [7].

В щелочных растворах соответствующей стадии отвечает реакция (5), для которой $\alpha = \gamma = 1$.

Отсюда видно, что на втором участке кривых катодное восстановление кислорода в кислых и щелочных растворах имеет различные кинетические закономерности.

Реальная энергия активации электрохимического процесса определяется [10, 11] уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2} \quad (21)$$

Оно формально приложимо при всех условиях, включая и участок кривой, где перенапряжение обусловлено концентрационной поляризацией и разностью равновесных потенциалов, отвечающих реакциям (4) и (6), т. е. первый участок в щелочной среде.

Опытные данные описываются уравнением Тафеля

$$\eta \equiv a + \frac{RT}{\gamma F} \ln i \quad (22)$$

с независимой от температуры величиной γ .

Из уравнения (22) получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta} = \frac{\gamma F \left(a - T \frac{da}{dT} \right) - \gamma F \eta}{RT^2} \quad (23)$$

Сравнивая уравнения (23) и (21) находим, что

$$A = A_0 - \gamma F \eta, \quad (24)$$

где A_0 — реальная энергия активации при $\eta = 0$ и выражается уравнением

$$A_0 = \gamma F \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \quad (25)$$

Так как $T \frac{da}{dT} = \frac{da}{d \ln T}$, то последнее уравнение принимает следующий вид

$$A_0 = \gamma F \left(a - \frac{da}{d \ln T} \right) \quad (26)$$

Графики, показывающие зависимость опытных величин a от $\ln T$, представляют собой прямые линии, наклон которых определяет $\frac{da}{d \ln T}$.

На рисунке 4 для иллюстрации приведена одна из этих кривых.

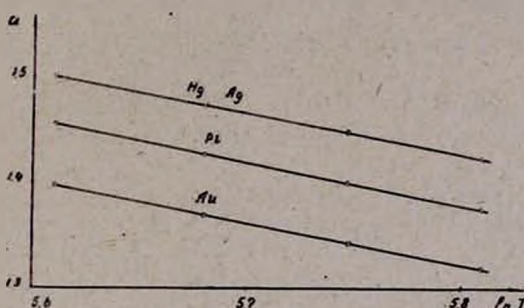


Рис. 4. Зависимость a от $\ln T$ для первого участка кривых η , lgl ртутного электрода в растворе 1,0158 н. H_2SO_4

Вычисленные по уравнению (26) величины A_0 для процесса, отвечающего первому участку, приведены в таблице 7. Там же даны величины для плотности тока $i = 1 \cdot 10^{-5}$ а/см² при 20°, полученные с помощью уравнения (24).

Аналогичные данные для процесса, отвечающего второму участку, приведены в таблице 8.

Значения A в ней рассчитаны для плотности тока $i = 1 \cdot 10^{-4}$ а/см² и 20°.

Энергия активации, кал/моль, первый участок. Таблица 7

Электроды	1,0158 н. H_2SO_4		1 н. $NaOH$	
	A_0	A	A_0	A
ртуть	20500	11300	25800	10200
платина	20000	11700	24800	10500
золото	20400	11700	24900	10600
серебро	21700	11100	25030	10700

Таблица 8

Энергия активации, кал/моль, второй участок.

Электроды	1,0158 н. H_2SO_4		1 н. $NaOH$	
	A_0	A	A_0	A
ртуть	13000	6800	20300	12500
платина	13100	6900	20300	12200
золото	13500	7000	20900	12400
серебро	13800	6500	20500	12200

Величины A для первого участка, а также для второго участка кривых η , lgi различных металлов близки между собой.

Интегрирование уравнения (21) дает:

$$i = B e^{-\frac{A}{RT}} \quad (27)$$

где B — предэкспоненциальный множитель, численно равный такой плотности тока, при которой реальная энергия активации равняется нулю. Из уравнения (27) получим

$$lgb = lgi + \frac{A}{2,303 RT} \quad (28)$$

С помощью уравнения (28) и данных таблиц 7 и 8 были вычислены значения B , которые приведены в таблице 9.

Таблица 9

Предэкспоненциальный множитель B , а/см².

Электроды	Первый участок		Второй участок	
	1,0158 н. H_2SO_4	1 н. $NaOH$	1,0158 н. H_2SO_4	1 н. $NaOH$
ртуть	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	12	$2 \cdot 10^6$
платина	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	14	$1 \cdot 10^6$
золото	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	17	$2 \cdot 10^6$
серебро	$2 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	10	$1 \cdot 10^6$

Из таблицы 9 видно, что порядок величин предэкспоненциального множителя для различных металлов в данной среде почти одинаков как в случае первого, так и в случае второго участков кривых η , lgi .

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность профессорам Б. Н. Кабанову и М. И. Темкину за ряд весьма ценных указаний при выполнении настоящей работы.

В ы в о д ы

1. Исследовано перенапряжение катодного восстановления кислорода на ртути, платине, золоте и серебре в кислом и щелочном растворах при 0, 20, 40 и 60°.

2. Полученные графики зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в основном содержат по два линейных участ-

ка, отвечающих уравнению Тафеля, с различными значениями постоянных a и b . Можно принять, что первый участок отвечает образованию перекиси водорода, второй — образованию воды.

3. Значения γ показывают, что первый участок в щелочной среде отвечает концентрационной поляризации; в других случаях по-видимому имеет место электрохимическая поляризация.

4. Из опытных данных вычислены значения реальной энергии активации A катодного восстановления кислорода и соответствующие предэкспоненциальные множители B . Величины A и B мало зависят от природы катода.

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра физики

Поступило 25 IV 1958

Ս. Հ. Հակոբյան

ԹԹՎԱԾՆԻ ԿԱԹՈԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՄԱՆ ԳԵՐԼԱՐՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Ձևալած թթվածնի կաթոդային վերականգնման ուսումնասիրությամբ զբաղվել են բազմաթիվ հետազոտողներ, բայց մինչև այժմ էլ այդ կարևոր պրոցեսի մեխանիզմը լրիվ չի պարզված:

Տարբեր ջերմաստիճաններում սնդիկե, պլատինե, ոսկե և արծաթե էլեկտրոդների վրա թթվածնի կաթոդային վերականգնման գերլարման ուսումնասիրությամբ մենք նպատակ ենք ունեցել պարզել այդ պրոցեսի մեխանիզմը և հաշվել ակտիվացման էներգիաների ու նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչների մեծությունները: Էլեկտրոդների պոտենցիալները չափելիս օգտվել ենք կոմպենսացիոն մեթոդով, բարձր դիմադրություն ունեցող ՊՊՏ-1 տիպի պոտենցիոմետրով:

Չափումները կատարվել են H_2SO_4 1,0158-ն և $NaOH$ -ի ջրային նորմալ լուծույթում, մաքուր թթվածնի միջավայրում 1 մթ. ճնշման տակ՝ 0, 20, 40°, 60°C ջերմաստիճաններում: Թթվային միջավայրում համեմատության համար որպես էլեկտրոդ վերցվել է Hg_2SO_4-Hg , իսկ հիմնային միջավայրի համար՝ $HgO-Hg$: Դիֆուզիոն-թերմոդիֆուզիոն պոտենցիալներից խուսափելու համար թե՛ այդ էլեկտրոդը և թե՛ բեռացող սխեման պարունակում էին նույն լուծույթը և պահվում էին միևնույն ջերմաստիճանում:

Դ, 1g1 կորերի առաջին հատվածներում, թթվային միջավայրի համար տեղի ունեն (1) կամ (4), իսկ կորերի երկրորդ հատվածում՝ (2) կամ (5) ռեակցիաները:

3—6 աղյուսակներում տարբեր ջերմաստիճաններում b -ի և γ -ի արժեքները ցույց են տալիս, որ կախումը Դ, 1g1 կորերի առաջին հատվածի համար թթվային միջավայրում γ -ն մոտ է 0,5-ի, հիմնային միջավայրում՝ 2-ի: Երկրորդ հատվածների համար թթվային միջավայրում այն մոտ է 0,25-ի, իսկ հիմնային միջավայրում՝ 1-ի:

$\gamma = 2$ համապատասխանում է հիմնային միջավայրի համոր η , $|\xi|$ կո-
րերի առաջին հատվածի անպիսի թեքությունը, որի դեպքում էլեկտրոդի
պոտենցիալը հավասարակշռության մեջ է գտնվում (4) ռեակցիայի նկատ-
մամբ և այդ ժամանակ հոսանքի խտությունը որոշվում է H_2O_2 դիֆուզիայի
արագությունը: Այդպիսի երևույթ դիտվում է կոնցենտրացիոն ռեկոացման
ժամանակ, որտեղ γ ցույց է տալիս տվյալ վերականգնման ռեակցիային մաս-
նակցած էլեկտրոնների թիվը: Կորերի մնացած մասերում, հավանաբար տե-
ղի ունի էլեկտրաքիմիական լեկոացումը, ընդ որում $\gamma = \alpha$, որտեղ α էլեկ-
տրոդային պրոցեսի փոխանցման գործակիցն է: Որոշակիորեն կարելի է ասել,
որ կորերի առաջին հատվածում թթվային միջավայրի համար տեղի ունի
 $O_2 + e^- = O_2^-$ ստադիան, որի դեպքում $\gamma = \alpha = 0,5$: 7 և 8 աղյուսակնե-
րում բերված են ռեակտիվացման էներգիաների մեծությունները $20^\circ C$
 $I = 1 \cdot 10^{-5}$ ա/սմ², կորի առաջին և $I = 1 \cdot 10^{-4}$ ա/սմ² կորերի երկրորդ հատված-
ների համար:

A_0 հաշվելիս օգտվել ենք (36) հավասարումից, որտեղ $\frac{da}{d \ln T}$ որոշվել է
փորձի տվյալների հիման վրա որպես a և $\ln T$ կախումն արաահայտող ուղ-
ղի թեքություն:

Վերը նշված աղյուսակներից երևում է, որ տվյալ միջավայրում տար-
բեր մետաղների ակտիվացման էներգիաները A բավականաչափ մոտ են
միմիանց:

В նախաէկսպոնենցիալ բազմապատկիչների արժեքները հաշված են (28)
բանաձևով (աղյուսակ 9). նրանք տարբեր մետաղների համար նույն կարգի
մեծություն են: Դրանից կարելի է եզրակացնել, որ A և B մեծությունների
արժեքները մետաղի բնույթից համարյա կախում չունեն:

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярнографический метод. ОНТИ, Москва, 1937.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947; А. Н. Фрумкин, Усп. хим. 18, 9 (1949); Б. Н. Кабанов, ЖФХ 22, 53 (1948); Э. А. Иофа, Я. Б. Шимшелович, Е. Ш. Андреева, ЖФХ 23, 828 (1949).
3. А. И. Красильщиков, ЖФХ 23, 332 (1949).
4. А. И. Красильщиков, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, стр. 71.
5. В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН СССР 71, 501 (1950).
6. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ 11, 1663 (1953).
7. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ДАН СССР 85, 599 (1952).
8. U. Harned, W. Hamer, J. Am. Chem. Soc. 57, 31 (1935).
9. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, Москва, 1954.
10. М. И. Темкин, ЖФХ 22, 1081 (1948).
11. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, стр. 18.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. И. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. МГУ, Москва, 1952.
13. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ. Москва, 1957.

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Реакция персульфата калия с диэтиламином

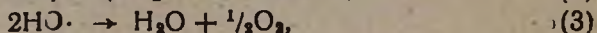
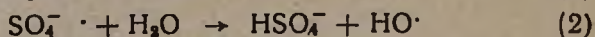
Сообщение II. Влияние pH среды на скорость реакции

Влияние реакции среды на окисляющую способность перекисей было предметом многих исследований. Более пятидесяти лет известно, что в щелочной среде персульфаты являются более сильными окислителями, чем в кислой. Эльбс [1] показал, что окисление *o*-нитрофенола персульфатом аммония протекает легче в щелочной среде (реакцию окисления персульфатом в щелочной среде принято называть реакцией Эльбса). Сетна, а также Бекер и Браун [2, 3] установили, что окисление фенола персульфатом калия имеет место в щелочной среде. По Бойланду и Симсу [4] ароматические амины легко окисляются персульфатом калия также в щелочной среде. Иодистый калий количественно и быстро окисляется персульфатом калия только в щелочной среде [5]. Одним из нас и Атанасян [6] было показано, что в слабо-щелочной среде реакция персульфата калия с *n*-дибутиламином протекает весьма медленно, а в сильно-щелочной среде (pH=14) она значительно ускоряется. В случае слабо-щелочного диэтанолamina* меняется также и порядок реакции с возрастанием pH среды. Росс [7] исследовал окисление тиодигликоля, а также триэтиламина перекисью водорода и показал, что окисление первого замедляется при повышении pH раствора от 0,3 до 6. Скорость этой реакции в щелочной среде Россом не изучалась. Реакция триэтиламина с перекисью водорода по Россу не протекает при pH=1, а в щелочной среде (щелочность за счет амина) протекает с заметной скоростью. Росс предполагает, что механизм взаимодействия перекиси водорода с тиодигликолем и триэтиламином аналогичен. По Россу, как в первом, так и во втором случае окислителем является кислота HOON^+ , но т. к. во втором случае в кислой среде триэтиламин находится преимущественно в форме сопряженной кислоты— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ и последняя не способна окисляться ионом HOON^+ , то реакция в этих условиях не протекает.

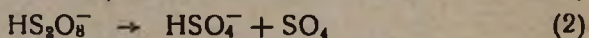
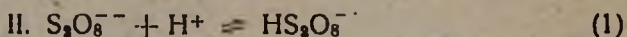
Нет сомнения, что реакция среды, влияя на свойства как перекиси, так и восстановителя, меняет механизм взаимодействия между ними. обстоятельным исследованием влияния реакции среды на механизм термического распада персульфата калия занимались Кольтофф и Миллер [8]. Они показали, что в щелочных и нейтральных

* Не опубликовано

водных растворах персульфат-ион распадается преимущественно по радикальному механизму:



а в сильно кислых растворах—преимущественно по ионному механизму:



Радикальная реакция (1) протекает по первому порядку с энергией активации 33,5 ккал., а ионная (II)—по порядку 3/2 с энергией активации 26,0 ккал.

За влиянием реакции среды на свойства восстановителей удобнее всего проследить на примере алифатических аминов, легко вступающих в реакцию с персульфатом калия (с перекисями вообще) в водных растворах. Одним из таких аминов является диэтиламин ($K_{25} = 1,26 \cdot 10^{-3}$), реакция которого с персульфатом калия изучалась одним из нас [9] без добавки кислот или щелочей. Для дифференциации характера влияния реакции среды на свойства окислителя и восстановителя и на механизм их взаимодействия мы изучили влияние добавок кислоты и щелочей на скорость реакции персульфата калия с диэтиламином. В настоящей статье сообщаются результаты этого исследования.

Описание опытов и полученные результаты

Определялись скорости реакций: а) персульфата калия с диэтиламином в сернокислой среде при $pH \approx 1, 3$ и 4, б) персульфата калия с сернокислой солью диэтиламина в водных растворах аммиака при $C_{NH_3} = 0,1401$ мол/л и 0,2320 мол/л и в) персульфата калия с диэтиламином в водных растворах едкого кали при C_{KOH} от 0,05 до 1,0 мол/л. Для определения скоростей реакций был использован реактор, описанный ранее [9] (см. рис. 1).

Отобранные пробы приливались к определенному объему раствора серной кислоты с известным титром и избыток кислоты определялся алкалометрически (индикатор-метилорытый красноры). В ряде опытов определялся также персульфат иодометрически, по известной прописи (взаимодействие с КJ в щелочной среде, затем подкисление раствора и титрование выделившегося иода раствором тиосульфата натрия). Определения скоростей реакций проводились при 20°C. Начальные концентрации как персульфата, так и диэтиламина были равны 0,025 мол/л.

а) Скорость реакции персульфата калия с диэтиламином в сернокислой среде при 20°C. В течение четырех суток взаимодействие персульфата калия с диэтиламином имело место при $\text{pH} \approx 1$ всего на 0,5%, при $\text{pH} \approx 3$ всего на 3,0%, а при $\text{pH} \approx 4$ всего на 3,2%, т. е. в кислой среде до $\text{pH} \approx 4$ скорость реакции персульфата калия с диэтиламином незначительна.

б) Скорость реакции персульфата калия с сернокислой солью диэтиламина в водном растворе аммиака при 20°C.

В течение четырех суток персульфат реагирует с сернокислой солью диэтиламина при концентрации аммиака в растворе $C_{\text{NH}_3} = 0,1401$ мол/л ($\text{pH} \approx 11$) на 13%, при $C_{\text{NH}_3} = 0,2357$ мол/л ($\text{pH} \approx 11,3$) на 21%. За тот же промежуток времени (4 суток) и при 20° персульфат калия реагирует с самим аммиаком (в отсутствии амина) при концентрации аммиака в растворе $C_{\text{NH}_3} = 0,1780$ мол/л всего на 2,80%. (Иост показал [10], что эта реакция в отсутствии катализаторов не протекает).

Учитывая поправку на реакцию с аммиаком, персульфат калия реагирует с сернокислой солью диэтиламина в аммиачном растворе за 4 суток на ~10—16% при концентрации аммиака 0,14—0,24 мол/л.

в) Скорость реакции персульфата калия с диэтиламином в водных растворах едкого кали.

В этой серии опытов в большое отделение реактора вносились растворы персульфата калия в водном растворе едкого кали данной концентрации, а в малое отделение—растворы диэтиламина в растворе едкого кали той же концентрации. Скорость реакции определялась в растворах едкого кали концентраций 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 0,80 и 1,00 мол/л. Начальные концентрации персульфата и диэтиламина (после смешения растворов двух отделений реактора), были равны 0,025 мол/л.

На рисунке 2 приведены результаты определения скорости реакции персульфат-диэтиламин в координатах $\frac{x}{A-x}$ — время в ми-

нутах, где x — число молей амина (или персульфата), вошедших в реакцию за время t , A — исходное число молей амина (или персульфата) в данном объеме раствора.

Из рисунка 2 следует, что а) при всех концентрациях едкого кали в растворе порядок реакции между персульфатом и диэтиламином остается строго вторым (при глубине превращения до 70—80%), б) в растворах едкого кали изучаемая реакция протекает довольно



Рис. 1.

быстро, в) скорость реакции возрастает с повышением концентрации едкого кали в растворе (т. е. с повышением рН раствора).

Для количественной характеристики последней зависимости на рисунке 3 на оси ординат отложены значения константы скорости второго поряд-

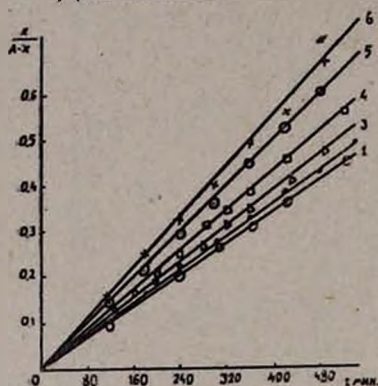


Рис. 2. Концентрация едкого кали: 1—0,0470 мол/л; 2—0,0948 мол/л; 3—0,1976 мол/л; 4—0,4936 мол/л; 5—0,7980 мол/л; 6—0,8506 мол/л.

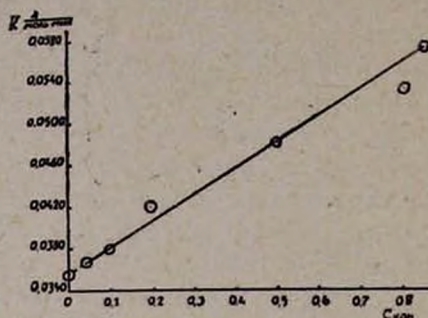


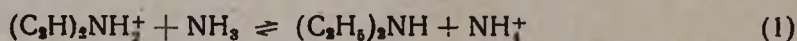
Рис. 3.

ка, а на оси абсцисс—концентрации едкого кали в растворе.

Из рисунка видна прямолинейная зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации едкого кали, причем константа скорости при $C_{\text{кон}}=0$ (щелочность за счет самого амина), определенная нами ранее [9], лежит на той же прямой.

Обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов исследования следует: 1) в кислых растворах ($\text{pH} \approx 1$ до 4), где реагенты находятся в виде ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HS_2O_8^- и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, реакция между ними практически не протекает*; 2) в щелочных (аммиачных) растворах ($\text{pH} \approx 11-11,3$) реакция между персульфатом калия и серноокислым диэтиламмонием протекает медленно и то, очевидно, благодаря образованию свободного амина по обратимой реакции:



сильно сдвинутой влево; 3) в щелочных растворах реакция между персульфатом калия и диэтиламиноом протекает тем быстрее, чем больше концентрация щелочи в растворе. Зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации гидроокиси калия в растворе (см. рис. 3) можно выразить следующим уравнением

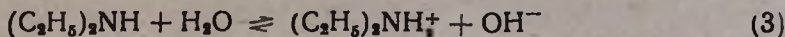
$$k_2 = k_0 + bC_{\text{кон}}, \quad (2)$$

где k — константа скорости второго порядка при данной концентра-

* Несмотря на их противоположные электрические заряды.

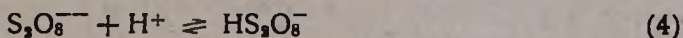
ции едкой щелочи, k_0 — константа скорости при $C_{\text{кон}}=0$, а b — тангенс угла наклона прямой. Для изучаемой нами реакции при 20° численные значения $k_0 = 0,0354 \frac{\text{л/мол.}}{\text{мол. мин.}}$, а $b = 0,025 \frac{\text{л/мол.}}{\text{мол. мин. } C_{\text{кон}}}$

Изложенные выше факты приводят к заключению, что во-первых, сопряженная с амином кислота неспособна вступать в реакцию с персульфатом калия, т. е. кинетически активной в этой реакции является свободная молекула амина. Однако прямолинейную зависимость скорости реакции от концентрации едкого кали (OH^- -ионов) нельзя объяснить смещением равновесия

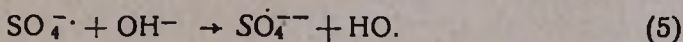


влево при значении константы равновесия этой реакции $K = 1,26 \cdot 10^{-3}$ и при $C_{\text{кон}} = 0,05-1$ мол./л. Легко показать, что при этих условиях концентрация свободного амина почти независима от концентрации OH^- -ионов.

Наблюдаемое влияние щелочи на изучаемую реакцию нельзя также объяснить смещением равновесия



влево, т. к. уже при $\text{pH} > 7$ свыше 96% персульфата находится в виде $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ — ионов [8]. Допущение образования свободных радикалов $\text{HO}\cdot$ по реакции



и последующей реакции этого радикала с амином также исключается, т. к. аналитически заметного разложения персульфата в растворах едкого кали при 20° в течение суток не наблюдается (в отсутствии амина).

Индиферентность иона $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ к персульфату указывает на то, что свободная молекула амина образует комплекс с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$. Влияние щелочи на изучаемую реакцию можно было бы объяснить допущением каталитического действия OH^- -ионов на распад комплекса амин-персульфат на конечные продукты реакции.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в реакции персульфат-диэтиламин (при комнатной температуре) сопряженная с амином кислота кинетически не активна.

2. Обнаружена прямолинейная зависимость скорости реакции персульфата с диэтиламином от концентрации едкого кали.

3. Дано объяснение каталитическому действию OH^- — ионов на эту реакцию.

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1957

2. 2. Ձաթիկյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՇԵՏ

Հաղորդում II. Միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է կալիումի պերսուլֆատ-դիէթիլամին ռեակցիայի արագությունը ջրային թթու և հիմնային լուծույթներում, ինչպես նաև կալիումի պերսուլֆատ—դիէթիլամինումի սուլֆատ ռեակցիայի արագությունը ամիակի ջրային լուծույթներում, C 20°-ում: Փորձերի տվյալները բերում են այն եզրակացության, որ այդ ռեակցիայում կինետիկորեն ակտիվը՝ ամինի ազատ մոլեկուլն է: Փորձերի տվյալներից բխում է, որ այս ռեակցիայի արագության հաստատունը ուղիղ համեմատական է լուծույթում պարունակվող կալիումի հիդրօքսիդի կոնցենտրացիային, այսինքն՝

$$k = k_0 + bC_{\text{KOH}},$$

որտեղ k -ն արագության հաստատունն է KOH -ի տվյալ կոնցենտրացիայի դեպքում, k_0 -ն հաստատունն է, երբ $C_{\text{KOH}} = 0$, իսկ b -ն՝ ուղիղ դժի թեքության անկյան տանգենսն է: Դիտված առնչությունը բացատրվում է նրանով, որ OH^- իոնը կատալիզում է ամին-պերօքսիդ կոմպլեքսի քայքայումը մինչև ռեակցիայի վերջնական պրոդուկտները:

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Elbs, J. prakt. Chem. 48, 179 (1893).
2. S. Sethna, Chem. Rev. 49, 91 (1951).
3. H. Baker, N. Brown, J. Chem. Soc. 1948, 2303.
4. E. Boyland, P. Sims, J. Chem. Soc. 1954, 983.
5. И. М. Кольцов, Объемный анализ. ГИЗ, Москва—Ленинград, 1932, стр. 393.
6. Օ. Ա. Շալտյակյան, Ե. Ն. Ատանասյան, Труды Ереван. Госуд. ун-та 36, 29 (1952).
7. S. D. Ross, J. Am. Chem. Soc. 68, 1484 (1946).
8. I. M. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 3055 (1951).
9. Ն. Մ. Բեյլերյան, Труды Ереван. Госуд. ун-та 60, 143 (1957).
10. D. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48, 374 (1926).

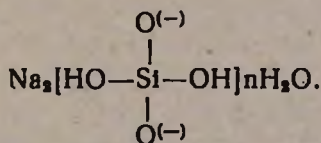
М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян и А. А. Абрамян

Изучение термического обезвоживания гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Гидросиликат натрия получается в большом количестве по разработанной Химическим институтом АН АрмССР схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов (способ М. Г. Манвеляна). Представляет интерес выявить условия для получения безводной соли Na_2SiO_3 или с содержанием одной или двух молекул воды. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ [1]. В этих системах установлено наличие ряда твердых фаз, а именно: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Матвеевым [2] на пирометре Курнакова изучалась термическая дегидратация силикатов натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 2,5$ и 3 . Им было показано, что кривые нагревания имеют два общих эндотермических эффекта: первый—при $130\text{—}150^\circ$, отвечающий выделению гигроскопической влаги, второй—при $640\text{—}650^\circ$, соответствующий полному удалению гидратной воды.

Из числа работ, связанных с вопросами строения силикатов натрия [3], особый интерес представляет теория Тило [4], который на основании аналогии со строением $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ считает и гидросиликаты натрия кристаллогидратами кислой динатриевой соли монокремневой кислоты, т. е.



Согласно этой теории, надо полагать, что последняя молекула воды будет отличаться от остальных прочностью связи с Na_2SiO_3 и для ее удаления потребуется более высокая температура.

Методика эксперимента

Изучалось термическое обезвоживание гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полученного из Опытного глиноземного цеха Каназ. После двойной перекристаллизации продукт был подвергнут химическому анализу и в нем были установлены: Na_2O — $17,92\%$, SiO_2 — $17,23\%$, CO_2 — $0,21\%$, H_2O — $64,27\%$ (сумма $99,65\%$).

Термическое обезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ проводилось на двух установках: а) снималась кривая нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на пирометре Курнакова с одновременным измерением количества выделяющейся воды и б) изучалось изобарическое обезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на приборе, представляющем собой видоизмененные кварцевые весы Мак-Бена [5].

Нагревание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с регистрацией температуры на пирометре Курнакова

Непосредственное измерение количества воды, выделяющейся при нагревании $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, представляет значительные экспериментальные трудности. В литературе [6] описан метод фиксирования выделяющейся при нагревании воды с помощью гидрида кальция. При прохождении водяных паров через CaH_2 происходит мгновенная реакция с выделением эквивалентного количества водорода. Нами была собрана установка для фиксирования выделяющейся воды, схема которой приведена на рисунке 1.

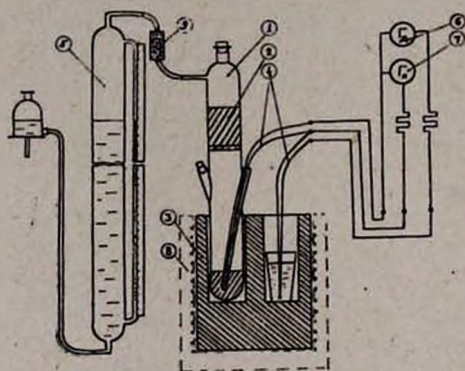


Рис. 1. Схема установки для нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 . 1 — реакционный сосуд, 2 — гидрид кальция, 3 — железный блок, 4 — платина-платинородиевая термопара, 5 — газовая бюретка, 6 — гальванометр дифференциальный, 7 — гальванометр простой, 8 — печь, 9 — ловушка.

Прибор 1 представляет собой запаянную с одного конца трубку (диаметр 2,5 см, высота 16 см) из термостойкого стекла, со впаянным на расстоянии 3 см от дна стеклянным фильтром 1 и с отверстиями для ввода исследуемой соли, гидрида кальция и термопары. В предварительно взвешенный сосуд 1 засыпался $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и повторным взвешиванием определялся точный вес навески. После ввода измельченного CaH_2 отверстие закрывалось пробкой и прибор устанавливался (для равномерности нагрева) в металлический блок 3, газоотводная трубка соединялась с газовой бюреткой 5, в прибор вводилась платина—платинородиевая термопара. Дифференциальная термопара помещалась в тигель с прокаленной окисью алюминия в качестве эталона; термопары калибровались по температурам кристаллизаций чистейших металлов: Al, Pb, Sn, а также температурой кипения дистиллированной воды.

Экспериментальная часть

Средняя скорость нагрева—25,0° мин. Навеска колебалась от 0,34 до 0,36 г. Термограмма нагрева $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до температуры плавления имеет три остановки (рис. 2); первая отвечает температу-

ре плавления $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и равна 39° ; вторая по всей вероятности соответствует удалению воды, третья — плавлению Na_2SiO_3 и равна 1085° .

Следует указать еще на одну остановку при температуре 842° , которая не всегда проявляется на термограмме и природа которой не

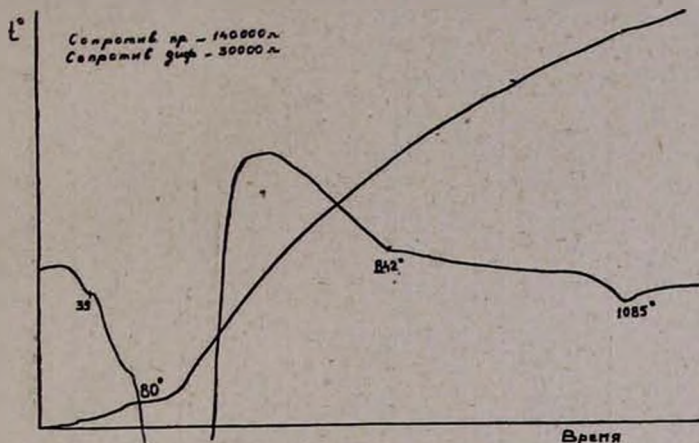


Рис. 2. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

ясна. Возможно она связана с наличием некоторого количества Na_2CO_3 в навеске.

Для расшифровки природы второго эффекта нами был применен нагрев $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ со средней скоростью, равной $11,5 \text{ град/мин.}$ по вышеописанной методике, с применением CaH_2 (рис. 3).

Дифференциальная кривая имеет два минимума, из коих первый отвечает температуре плавления $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а второй — удалению основного количества воды из соли и соответствует температуре 80° . Кривая нагрева простой термопары имеет одну большую остановку. Кривая выделения воды при нагревании $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученная гидридным методом (рис. 3, табл. 1), имеет некоторый индукционный

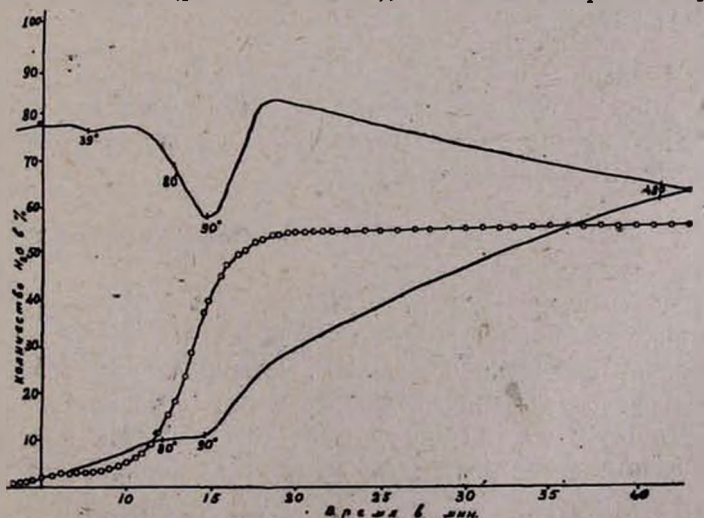


Рис. 3. Термограмма нагрева $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 .

период, отвечающий нагреванию образца от 20 до 80°, при котором почти не наблюдается выделения воды. От 80 до 90° происходит бурное выделение воды и теряется примерно 5 молей. При этом начало

Таблица I

Обезвоживание гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) при помощи CaH_2

Навеска $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0,348 г

t воздуха = 17°

Сопротивление пр. = 77000 Ω

t воды = 17°

Сопротивление диф. = 40000 Ω

P = 678 мм Hg

Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески	Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески	Время в мин.	Кол-во выдел. газа в мл	Кол-во выдел. H_2O в % от веса навески
1	0	0	16,5	259	49,2	34	293	55,6
2	2	0,379	17	266	50,5	35	293	55,6
3	4	0,757	17,5	272	51,7	36	293	55,6
4	5,5	1,042	18	278	52,7	37	293,5	55,7
5*	12	2,27	18,5	280	53,2	38	294	55,75
5,5	13	2,41	19	283	53,7	39	294	55,75
6	14	2,66	19,5	283,5	53,8	40	294,5	55,8
7	15	2,85	20	284	53,9	41	295	55,9
8	16,5	3,13	20,5	285	53,95	42	295,5	56,0
9	20	3,79	21	285,5	54,2	43	296	56,2
10*	29	5,6	21,5	286	54,3	44	296,5	56,3
10,5	33,5	6,35	22	286	54,3	45	297	56,4
11	40	7,59	23	286,5	54,4	46	297	56,4
11,5	51	9,57	24	287	54,49	47	297	56,4
12	63	11,95	25	287,5	54,5	48	297	56,4
12,5	77	14,62	26	288	54,6	49	297	56,4
13	95	18,0	27	289	54,8	50	297	56,4
13,5	116	22,1	28	290	54,9			
14	150	28,5	29	290,5	55,1			
14,5	184	34,8	30	291	55,2			
15	209	39,7	31	291,5	55,3			
15,5	229	43,4	32	292	55,4			
16	246	46,7	33	292,5	55,5			

* — засечка времени на термограмме.

выделения основного количества воды и его конец хорошо согласуются с началом и концом остановки на кривой нагрева простой термомпары. Далее кривая плавно поднимается до полного обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, наступающего при 480°.

Метод изобразительского обезвоживания гидрометасиликата натрия

Исходная навеска гидрометасиликата натрия была равна 0,1846 г, скорость пропускаемого через систему воздуха 3,5 л/час.; насыщение воздуха влагой производилось при 20°. Повышение температуры, после достижения равновесия, производилось через пять градусов до 100°, далее—через 10, 20° и, начиная с 250°, через 50°. На основании полученных данных была построена диаграмма термического обезвоживания системы Na_2SiO_3 — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, табл. 2).

Таблица 2

Изобарическое обезвоживание гидросиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
 Навеска 0,1836 г Парциальное давление 17,5 мм Hg

В °C	Убыль веса соли		Содержание оставшейся воды в навеске соли		Колич. оставшейся воды в % от исходного его содержан.
	в г	в % от исходной навески	в г	моли на 1 г/моль безвод. соли	
30	0,01325	7,22	0,09280	7,8	87,5
35	0,02573	14,01	0,06710	5,7	63,3
40	0,02058	11,20	0,04649	3,9	43,7
45	0,00759	4,14	0,03890	3,3	36,7
50	0,00109	0,594	0,03781	3,2	35,7
55	0,00466	2,53	0,03315	2,8	31,2
60	0,00173	0,94	0,03142	2,6	29,6
65	0,00152	0,83	0,0299	2,5	28,1
70	0,00131	0,71	0,02859	2,4	26,9
75	0,00173	0,943	0,02686	2,3	25,3
80	0,00111	0,604	0,02575	2,2	24,2
85	0,00152	0,83	0,02423	2,1	22,8
90	0,00131	0,712	0,02292	1,9	21,6
95	0,00110	0,599	0,02182	1,8	20,6
100	0,00550	2,99	0,01632	1,4	15,4
110	0,00073	0,398	0,01559	1,3	14,7
141	0,00242	1,32	0,01317	1,1	12,4
152	0,00115	0,625	0,01202	1,0	11,3
162	0,00073	0,397	0,01129	0,95	10,62
185	0,00066	0,36	0,01063	0,9	10,05
250	0,00152	0,825	0,00911	0,8	8,60
300	0,00157	0,855	0,00754	0,6	7,10
350	0,00115	0,625	0,00639	0,5	6,02
400	0,062	1,41	0,00377	0,3	3,55
450	0,0022	1,19	0,00157	0,1	1,48
500	0,00157	0,855	0,00000	0	0
550	0,0	0,0	0	0	0
Сумма	0,10605				

Процесс изобарического обезвоживания происходит интенсивно при нагревании образца от 30 до 100°. Наклон кривой обезвоживания свидетельствует о непрерывном удалении воды. Начиная со 100° кривая резко поднимается вверх и окончательное обезвоживание образца происходит только при 500°. Считаем вполне закономерным некоторое расхождение в скорости обезвоживания между гидридным и изобарическим методами, вследствие неравновесных условий нагревания при гидридном методе.

Следует указать на изменение хода кривой термического обезвоживания, которое наблюдается со 100°. В соли после такого излома сохраняется еще 1,4 моля воды. Второй, более слабый излом, наблюдается при составе, содержащем одну молекулу воды.

Для получения данных, необходимых для практического осуществления обезвоживания гидрометасиликата натрия, был проведен ряд опытов прямого нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на кварцевых весах. Кривая термического обезвоживания (рис. 5) после небольшого индукции-

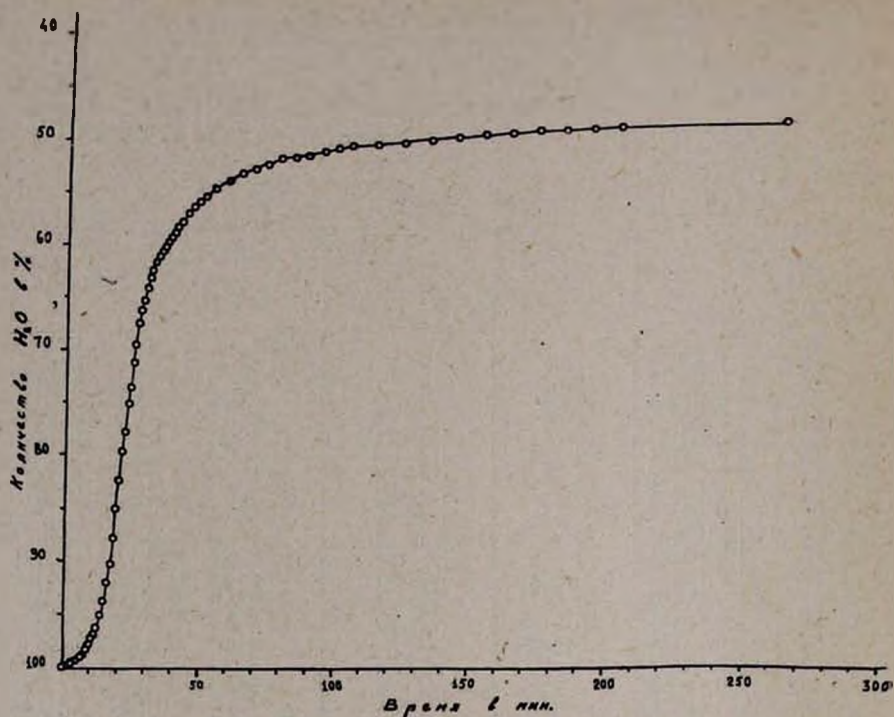


Рис. 4. Кривая изобарического обезвоживания гидрометасиликата натрия.

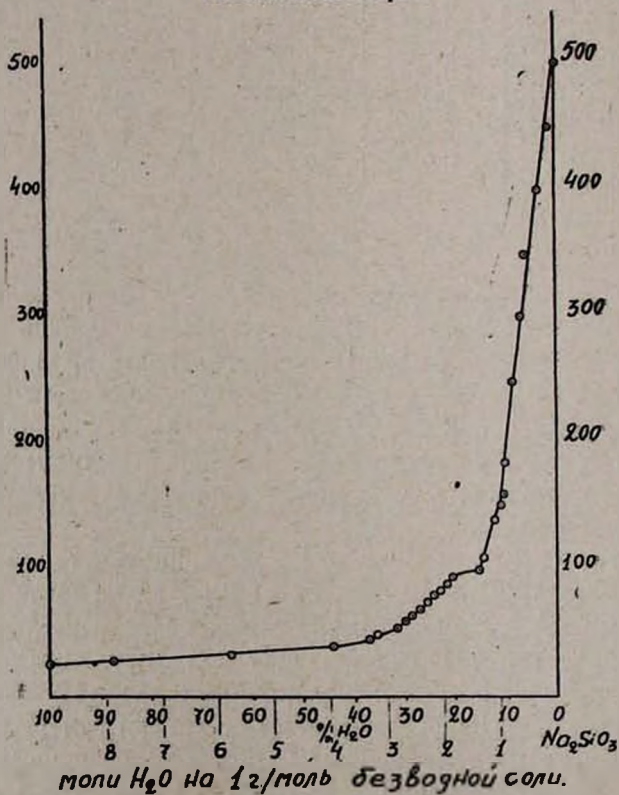


Рис. 5. Кривая нагревания гидрометасиликата натрия от 20 до 120°C.

онного периода резко поднимается вверх, далее, за более длительное время, при 120° приходит в равновесное состояние. При этом теряется 50,8% воды первоначально содержащейся в навеске. Наряду с уменьшением веса производилось также визуальное наблюдение за состоянием соли. Конечный продукт представляет из себя стекловидную массу, плотно прилегающую к стенкам чаши весов.

С целью получения легко измельчаемого конечного продукта процесс обезвоживания исследовался при более высоких температурах (300°), в условиях непосредственного ввода навески в печь (рис. 6). В этом случае процесс термического обезвоживания происходит очень быстро и заканчивается в течение 1,5 минут; при этом в соли остается 0,8 молей воды. По-видимому при такой температуре навеска не успевает расплавиться, сразу выделяет из своего состава кристаллизационную воду и превращается в белую, легко измельчаемую массу.

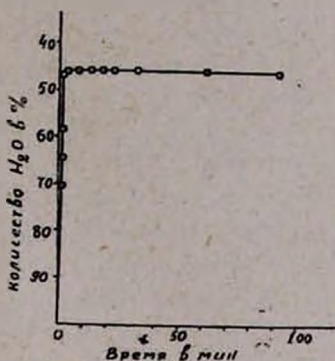


Рис. 6. Кривая быстрого нагрева гидротетрафосфата натрия до 300°C .

Выводы

1. Изучен процесс термического обезвоживания гидротетрафосфата натрия при помощи пирометра Курнакова и кварцевых весов непрерывного взвешивания.

2. Показано, что основное количество воды (пять молекул) из $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ теряется в температурном интервале $80-90^\circ$.

3. Взвешиванием на кварцевых весах в изобарических условиях установлено, что потеря воды происходит непрерывно до 100° , где наблюдается излом, отвечающий содержанию 1,4 молекулы воды; второй, более слабо выраженный излом, наблюдается у состава, отвечающего содержанию 1 молекулы воды. Оставшееся количество воды удаляется при нагреве до 500° .

4. Указано на возможность получения легко измельчаемого продукта с содержанием воды не более 0,8 молей при быстром нагреве соли до 300° .

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան և Հ. Ա. Աբրահամյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՇԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ՋԵՐՄԱՑԻՆ ՋՐԱԶՐԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նեֆելինալին սիենիտների կոմպլեքսալին մշակման պրոցեսում անջատվում է նատրիումի հիդրոմետասիլիկատ 9 մոլեկուլ ջրի հետ միասին: Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ջրազրկման ճանապարհով այդ մետասիլիկատից անջուր Na_2SiO_3 ստանալու պայմանների մշակումը:

Թեև $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիության դիագրամին նվիրված են մեծ քանակությամբ աշխատություններ, սակայն չկան տվյալներ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ջրմալին ջրազրկման մասին: Մենք կատարել ենք այդ պրոցեսի ուսումնասիրման մի շարք փորձեր: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի ջրմալին ջրազրկումն ուսումնասիրել ենք երկու սարքավորումներով. ա) նկարահանել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի տաքացման կորը Կուրնակովի պիրոմետրի օգնությամբ, միաժամանակ հաշվի առնելով անջատվող ջրի քանակը և բ) ուսումնասիրել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ իզոբարալին ջրազրկումը, օգտագործելով Մակ-Բեննի ձևափոխված կլար-ցալին կշեռքը:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ը կալցիումի հիդրիդի ներկայությամբ տաքացնելիս ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ջրի հիմնական քանակության կորուստը՝ մոտ 5 մոլեկուլ, տեղի է ունենում մոտ 85° -ում: Այդ առանձնապես պարզ երևում է ջրի անջատման կորի վրա, որը հատկապես այդ ջրմաստիճանում ունի մեծ թռիչք դեպի վեր: Զրի հետագա կորուստը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ. լոթերորդ մոլեկուլը հեռանում է 120° -ում, ութերորդը 220° -ում իսկ իններորդը միայն 480° -ում:

Ջրմալին ջրազրկման կորի ընթացքի փոփոխությունը դիտվում է սկսած 100° -ից: Աղի մեջ, կորի ալյուրիսի ուղղության փոփոխումից հետո, պահպանվում է 1,4 մոլ ջուր: Կորի ուղղության հետևյալ, ավելի թույլ փոփոխումը համապատասխանում է մեկ մոլեկուլ ջուր պարունակող բաղադրությանը: Նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի ջրազրկումը գործնականում իրականացնելու համար անհրաժեշտ տվյալներ ստանալու նպատակով կատարվել են մի շարք փորձեր՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ը կլարցալին կշեռքի վրա ուղղակի տաքացնելով:

Մինչև 120° տաքացնելու դեպքում ջրմալին ջրազրկման կորը ոչ մեծ ինդուկցիոն պերիոդից հետո կտրուկ բարձրանում է վեր, հետագայում հասնում է հսկայական զրկության՝ երկար ժամանակամիջոցում: Այս դեպքում կըշռաքանակը կորցնում է սկզբնապես պարունակած ջրի $50,8\%$:

Միաժամանակ կատարվել են աղի վիճակի վիզուալ դիտումներ:

Վերջնական նյութն իրենից ներկայացնում է կշեռքի թասի պատերին ամուր կպած ապակեման մի նստվածք:

Նատրիումի անջուր մետասիլիկատը փխրուն վիճակում ստանալու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը համեմատաբար բարձր ջրմաստիճանի (300°) վառարանի միջով արագորեն անցկացնելու ճանապարհով: Այս դեպքում ջրմալին ջրազրկման պրոցեսն ավելի արագ է տեղի ունենում և վերջանում է 1,5 բոլորում: Ըստ երևույթին այս

շերմաստիճանում նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը չի հասցնում հալվել և իր բաղադրությունից անմիջապես անջատում է թուլեղական շուրը, վերածվելով հեշտությամբ մանրացվող սպիտակ, փխրուն զանգվածի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. F. Tuttle, J. J. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 70, 919 (1948); C. L. Baker, J. Phys. Colloid Chem. 54, 299 (1950); C. J. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 72, 4570 (1950); Wills, J. Phys. Colloid Chem. 54, 304 (1950).
2. М. А. Мамсеев, ЖФХ 27, 269 (1953); Растворимость стеклообразных силикатов натрия. Промстройиздат, Москва, 1957, стр. 12.
3. H. Lange, M. Stackellerg, Z. anorg. Chem. 256, 273 (1948); A. Grund, M. Plzy, Acta Cryst. 1952, 837.
4. E. Tilo, Angew. Chem. 63, 201 (1951); Физическая химия силикатов. ИЛ. Москва, 1956, стр. 23.
5. L. Koplend, R. Bragg, J. Phys. Chem. 58, 1075 (1954); В. И. Спизин, И. Д. Колли, ЖНХ 1, 445 (1956).
6. А. Г. Елуир, ЖПХ 14, 682 (1941); Л. Г. Берг, Скоростной количественный фазовый анализ. АН СССР, Москва, 1952, стр. 7.

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян

Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях

Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях является одним из основных моментов при изучении химизма и технологического процесса нитрозного метода получения серной кислоты [1, 2, 3].

Как известно, принцип раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO основан на способности концентрированной серной кислоты поглощать эквимолекулярную смесь NO_2 и NO [1] из газовых смесей и возможен при условии, когда концентрация окиси азота превышает концентрацию двуокиси азота ($\text{NO} > \text{NO}_2$).

Существуют два метода раздельного определения*:

1. Метод Шульца. По этому методу, после поглощения эквимолекулярной смеси производится отдувка сернистого газа из поглотителя. Однако трудность обеспечения полной отдувки SO_2 приводит к определенным ошибкам [1, 2].

2. Метод эвакуированных колб. Пробу газа набирают в две эвакуированные колбы. В одну колбу газ набирается непосредственно через стеклянную трубку, в другую — через поглотитель с концентрированной серной кислотой [3].

Для предотвращения окисления NO в NO_2 при раздельном определении в присутствии кислорода рекомендуется всасывать газ с большой объемной скоростью (1,0—0,8 л/мин). Но увеличение скорости газа приводит к уменьшению степени абсорбции [4], что сильно увеличивает погрешность опыта, особенно при анализе низкоконтрированных газов. При высоких концентрациях газовых смесей по NO , даже при больших объемных скоростях, значительная часть ее успевает окислиться во время опыта.

В литературе отсутствует метод раздельного анализа SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях при условии $\text{NO}_2 > \text{NO}$, а методы раздельного определения в присутствии кислорода нельзя считать точными.

В данной работе предлагается метод расчета концентраций NO и NO_2 в точке отбора газа при раздельном определении SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях (SO_2 , NO_2 , NO , N_2 , O_2) с учетом окисления NO в NO_2 во время анализа, а также схема прибора для раздельного определения при любых соотношениях NO и NO_2 .

* КолOMETрическое определение NO_2 и NO в случае газовых смесей NO_2 , NO , SO_2 неприемлемо [5].

Известно, что скорость реакции окисления NO в NO₂ выражается уравнением [6]:

$$k^0_0 \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)a}{(1-a)a} + \ln \frac{1-a}{1-\frac{aa}{b}} \right] \quad (1)$$

где k^0_0 — константа скорости, соответствующая концентрациям, выраженным в объемных процентах и времени в секундах (рис. 1),

τ — время окисления в секундах,

$2a$ — начальная концентрация окиси азота в объемных процентах,

b — начальная концентрация кислорода,

α — степень окисления окиси азота.

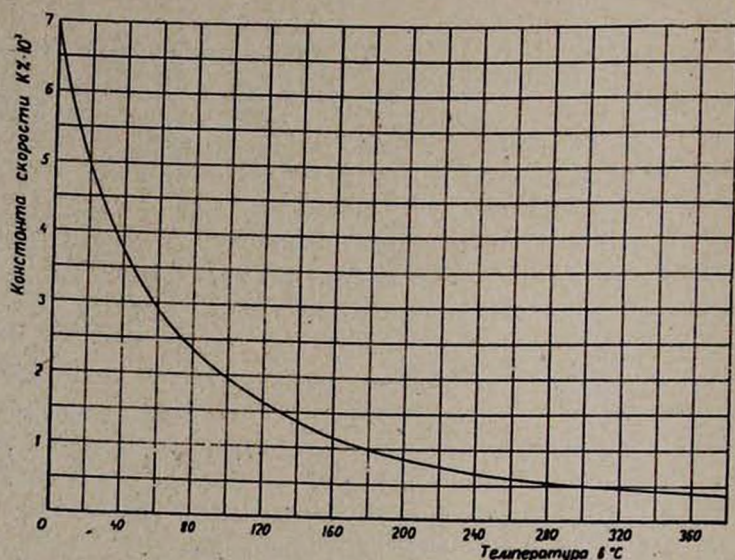


Рис. 1.

При небольшой концентрации окиси азота и большом избытке кислорода, когда концентрацию последнего можно принять за постоянную величину, уравнение (1) принимает вид:

$$k^0_0 \tau = \frac{\alpha}{ab(1-\alpha)} \quad (2)$$

Конечная концентрация окиси азота — $2c$, степень окисления — α и начальная концентрация окиси азота — $2a$ находятся в зависимости:

$$\alpha = \frac{a-c}{a} \quad \text{или} \quad a = \frac{c}{1-\alpha} \quad (3)$$

После подстановки значения α (ур. 3), уравнение 2 принимает вид:

$$a = k^0_0 \tau cb \quad (4)$$

Значение τ определяется из соотношения

$$\tau = \frac{v}{w} [\text{сек}], \quad (5)$$

где, v — окислительный объем (см^3)

w — объемная скорость газа ($\text{см}^3/\text{сек.}$)

v и w — определяются из условий опыта.

Величина „ c “ определяется из соотношения

$$2c = \frac{A+B}{2} \quad (6)$$

где A — концентрация NO и NO_2 в колбе (колба № 1), в которую газ всасывается непосредственно,

B — концентрация NO в колбе (колба № 2), в которую всасывается газ, прошедший через поглотитель с серной кислотой.

Зная значения „ c “ и τ из опыта и пользуясь уравнениями 3,4 и графиком (рис. 1), определяется концентрация окиси азота в точке отбора газа (a). Концентрация двуокиси азота в этой точке определяется уравнением:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{A-B}{2} - 2(a-c) \quad (7)$$

Опытная проверка предложенной методики была проведена на экспериментальной установке (рис. 2).

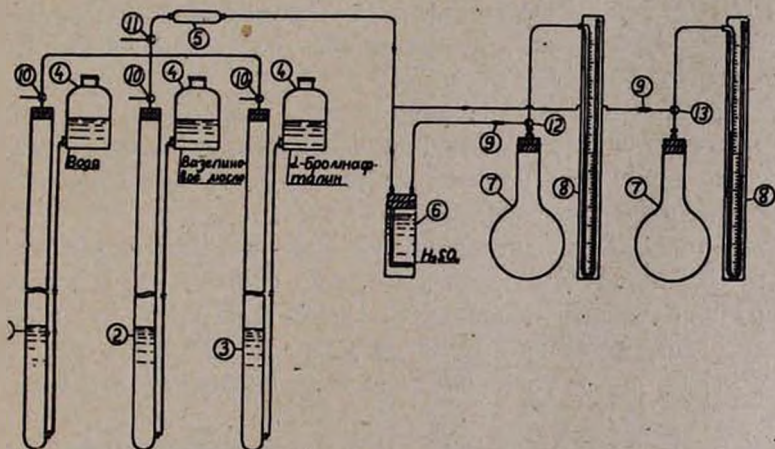


Рис. 2. Экспериментальная установка для раздельного определения NO , NO_2 и SO_2 в газовой смеси: 1 — газовая бюретка для NO ; 2 — для SO_2 ; 3 — для NO_2 ; 4 — уравнивающие склянки; 5 — смеситель; 6 — барботер; 7 — вакуированные колбы; 8 — манометры; 9 — капилляры; 10–13 — трехходовые краны.

Необходимая для опыта газовая смесь, соответствующая производственным газам, приготавливалась смешением SO_2 , NO_2 , NO , N_2 и O_2 с помощью газоимерительных бюреток, в которых находилась смесь

SO_2 , NO_2 и NO с азотом, а при необходимости — с воздухом. В качестве газоизмерительных бюреток служили стеклянные трубы емкостью 1,0—1,5 л и диаметром 30 мм. Азот набирался в бюретки из газометра, который заполнялся из баллона после аммиачной очистки [8]. Двуокись азота получалась разложением нитрата свинца, а окись азота готовилась взаимодействием концентрированного раствора нитрита натрия с солянокислым раствором FeSO_4 [8].

Запорными жидкостями являлись: для сернистого газа — вазелиновое масло, для двуокиси азота — бромнафталин [1], для окиси азота — вода. В качестве барботера поглотительной склянки применялся стеклянный фильтр № 2.

Газы из бюреток, после смешения, направлялись в эвакуированные колбы. Значительный перепад давления в линиях всоса, создаваемый капиллярами, обеспечивал равномерное поступление газа во время опыта. В начале опыта система продувалась газовой смесью, а в конце — азотом.

Расход газа определялся по показаниям бюреток и манометров. Определение сернистого газа и общего количества окислов азота производилось методом эвакуированных колб (SO_2 определялся методом осаждения) [7]. Для определения концентраций окислов в бюретках определенные количества газов из них всасывались в эвакуированные колбы, окислялись трехпроцентной перекисью водорода и титровались 0,1 н. раствором NaOH по метилроту.

Надежность работы на экспериментальной установке для раздельного определения была проверена опытами при отсутствии кислорода, то есть в условиях, исключающих окисление NO в NO_2 во время опыта.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1. Из таблицы следует, что погрешность опытов находилась в допустимых пределах.

Опытные данные по проверке предложенной методики, а также результаты их обработки приведены в таблице 2.

Из таблицы следует, что даже при сравнительно низких концентрациях газов по окислам азота (объемная скорость приблизительно 0,2 л/мин.) погрешность анализов без учета окисления NO в NO_2 во время опыта доходит по NO_2 до 30%, по NO до 20%. Учет окисления NO в NO_2 во время опыта снижает погрешность анализов до 4—5 %.

Учитывая то обстоятельство, что в заводских условиях невозможно обеспечить малый окислительный объем во время анализа и, следовательно, малое время контактирования, даже при объемных скоростях 0,8—1,0 л/мин., становится очевидным целесообразность предложенной методики для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях.

Надежность работы экспериментальной установки для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO (рис. 2), а также то обстоятельство,

Состав газа, поступающего на анализ в %			Состав газа в колбе № 1 в %			Концентр. NO в колбе № 2 в %
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO ₂ , NO		
0,32	0,064	0,772	0,32	0,83		0,70
0,84	0,134	0,868	0,874	1,054		0,774
1,50	0,146	0,908	1,48	1,08		0,776

Состав газа, поступающего на анализ в %			Состав газа в колбе № 1 в %		Конц. NO в колбе № 2 в %	Состав газовой смеси по анализам в %			b	τ	t° в °
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO, NO ₂		SO ₂	NO ₂	NO			
—	—	0,89	—	0,89	0,713	—	0,088	0,802	7,6	5,82	15
—	—	1,78	—	1,78	1,08	—	0,35	1,43	7,6	5,82	15
0,234	—	0,62	0,24	0,725	0,420	0,24	—	0,573	9,4	4,30	12
0,22	0,12	0,557	0,226	0,65	0,34	0,226	0,155	0,495	12,3	4,4	12
0,151	0,197	0,825	0,15	1,04	0,518	0,15	0,261	0,779	9,26	4,4	12

Таблица 1

Состав газовой смеси по анализам в %			Погрешность опыта в %		
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO ₂	NO
0,32	0,065	0,765	0,0	1,5	0,9
0,874	0,140	0,914	4,0	4,3	5,0
1,48	0,152	0,928	1,3	3,9	2,2

Таблица 2

C	k %	α	Расчетное значение 2 α	Конц. NO ₂ поступ. на анализ по расчету в %	Погрешность опыта в %			
					без учета окисления NO в NO ₂ во время опыта		с учетом окисления NO в NO ₂ во время опыта	
					NO ₂	NO	NO ₂	NO
0,0054	0,0955	0,887	—	—	—	—9,9	—	—0,3
0,0054	0,1710	1,725	—	—	—	—19,7	—	—3,65
0,0056	0,0653	0,613	—	—	—	—7,0	—	—1,1
0,0056	0,0751	0,537	0,115	+29,2	—11,3	—4,2	—3,9	
0,0056	0,0855	0,854	0,186	+24,6	—5,6	—5,6	+3,4	

что получение окиси азота в лабораторных условиях [8] не вызывает трудности, а запорной жидкостью для NO является вода, позволяют предложить схему прибора для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO в газовой смеси при любых соотношениях NO и NO_2 (рис. 3).

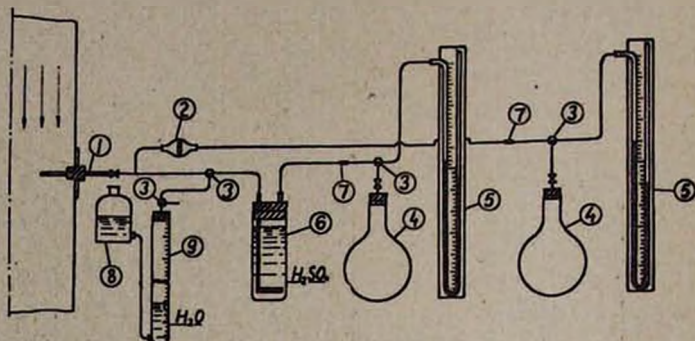


Рис. 3. Прибор для раздельного определения NO , NO_2 и SO_2 : 1 — газоотводная трубка; 2 — фильтр; 3 — трехходовые краны; 4 — круглодонные колбы; 5 — манометры; 6 — поглотитель $\text{NO} + \text{NO}_2$; 7 — капилляры; 8 — уравнит. склянка; 9 — газовая бюретка.

Схема основана на применении метода эвакуированных колб для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO и дозировании NO в анализируемую газовую смесь с целью обеспечения соотношения $\text{NO} : \text{NO}_2 > 1$.

Пробу газа отбирают в две эвакуированные колбы. В одну колбу газ набирается непосредственно через стеклянный фильтр, в другую — через поглотитель с концентрированной серной кислотой. Анализ газов в эвакуированных колбах и последующий расчет SO_2 , NO_2 и NO производится способом, указанным выше. Дозировка NO из газомерительной бюретки, заполненной газовой смесью N_2 и NO , производится лишь в случае отношения $\text{NO} : \text{NO}_2 \leq 1$; при этом ее количество следует учесть при расчете концентрации газов.

Используя предложенный прибор и метод расчета, становится возможным точное определение концентраций NO_2 и NO при любых их соотношениях в газовых смесях.

Выводы

1. Показана невозможность точного определения концентрации NO_2 и NO в газовых смесях (SO_2 , NO_2 , NO , N_2 и O_2) без учета окисления NO в NO_2 во время анализа.

2. Предложен метод расчета концентраций NO_2 и NO в точке отбора газа при раздельном определении SO_2 , NO_2 и NO , учитывающий окисление NO в NO_2 во время анализа.

3. Предложена схема прибора, с помощью которого возможно раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях при любых соотношениях NO и NO_2 .

Научно-исследовательский институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 12 III 1958

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան և Ս. Ս. Ղազարյան

ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ SO_2 , NO_2 ԵՎ NO -Ի ԱՆՋԱՏ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազոտի օքսիդի և երկօքսիդի եկվիմոլեկուլյար հարաբերությունների ղեկավարում խիտ ծծմբական թթուն ազոտի օքսիդների լավ կլանիչ է: Այդ նկատի ունենալով, գազային խառնուրդների անալիզի ժամանակ այն անց են կացնում խիտ ծծմբական թթվի լուծույթով, որից հետո օդի օգնությամբ հեռացվում է թթվում լուծված ծծմբային գազը: Այս եղանակով կատարված անալիզի արդյունքները վերարտադրելի չեն: Դա բացատրվում է SO_2 գազի լրիվ հեռացման դժվարությամբ: Դրանից խուսափելու համար առաջարկված է գազը ներծծել երկու էվակուացված կոլբաների մեջ, որոնցից մեկից առաջ գրվում է ծծմբաթթվական կլանիչ:

Նշված մեթոդներով ազոտի օքսիդը երկօքսիդի վերածելը կանխելու նպատակով առաջարկվում է գազը ներծծել մեծ արագությամբ ($0,8-0,9$ լ/րոպե), Բայց գազի այդ արագությունների ղեկավարում իջնում է աքսորացիայի աստիճանը, որը կապված է մեծ սխալների հետ, հատկապես գազի ցածր կոնցենտրացիաների ղեկավարում:

Դրականության մեջ բացակայում է SO_2 , NO_2 և NO գազերի անջատ անալիզի վերոհիշյալ թերություններից զերծ մեթոդ, իսկ $\text{NO}_2 > \text{NO}$ ղեկավարում համար անալիզի մեթոդ ընդհանրապես չկա:

Ներկա հոդվածում առաջարկվում է հաշվման մի եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս օգտագործելով փորձի տվյալները, հաշվել անալիզի ժամանակ օքսիդացվող ազոտի օքսիդի քանակը, ինչպես նաև մի սարք, որի օգնությամբ հնարավոր է որոշել SO_2 , NO_2 և NO գազերի կոնցենտրացիան, երբ գազային խառնուրդում (SO_2 , NO_2 , NO , O_2) ազոտի երկօքսիդի կոնցենտրացիան բարձր է ազոտի օքսիդի կոնցենտրացիայից:

Հաշվման մեր մեթոդի հիմքում ընկած է ազոտի օքսիդացման կինետիկ հավասարումը:

Առաջարկված մեթոդիկայի ստուգումը կատարված է փորձնական սարքի օգնությամբ (նկ. 2): Վերջինիս աշխատանքի հուսալիությունը ստուգված է թթվածին չլարունակող գազային խառնուրդով: Փորձի տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Թթվածին չլարունակող գազային խառնուրդների հետ կատարված փորձերի արդյունքները, ինչպես նաև առաջարկված մեթոդիկայով այդ տվյալների մշակումը, բերված են 2 աղյուսակում:

Փորձի ավարտները ցույց են տալիս, որ նույնիսկ համեմատաբար ցածր կոնցենտրացիաներում, փոքր ծավալային արագության դեպքում $0,2$ լ/րոպե, փորձի սխալը, երբ հաշվի չի առնվում NO-ի օքսիդացումը, հասնում է $20-30\%$ -ի, իսկ վերջինս հաշվի առնելու դեպքում ընդհանուր սխալն իջնում է $4-5\%$ -ի:

Հաշվի առնելով փորձնական սարքի հաջող աշխատանքը, ինչպես նաև այն հանգամանքը, որ լաբորատորիական պայմաններում դժվար է ստանալ ազոտի օքսիդ, առաջարկվում է սարքի մի սխեմա (նկ. 3), որը հնարավորություն է տալիս կատարել SO_2 , NO_2 և NO գազերի անալիզը՝ նրանց ցանկացած հարաբերության դեպքում: Սխեմայում նախատեսված է $\text{NO}_2 : \text{NO} > 1$ պայմանի ապահովումը գազաչափիչ խողովակի օգնությամբ, որը լցվում է NO-ի կամ NO և N_2 -ի խառնուրդով: Հաշվումների ժամանակ անհրաժեշտ է հաշվի առնել ազոտի օքսիդի քանակը և բաղադրությունը, որը խառնվում է անալիզի ենթարկվող գազին ծծմբական թթվի կլանիչից առաջ:

Այսպիսով օգտագործելով առաջարկված սարքը և հաշվի մեթոդը, հնարավոր է $4-5\%$ -ի ճշտությամբ որոշել NO_2 -ի և NO-ի նախնական կոնցենտրացիան նրանց ցանկացած հարաբերությունների դեպքում:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Кузьминых, Интенсивный башенный сернокислотный процесс. ГОНТИ-НКТП СССР, Москва, 1939.
2. В. Н. Шульц, П. М. Спиридинов, ЖХП 8, I (1931).
3. Н. Ш. Сафаулин, Хим. пром. 9, 274 (1952).
4. И. А. Апахов, Хим. пром. 7, 257 (1950).
5. Контроль производства серной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1942.
6. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1949.
7. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата. Госхимиздат, Москва, 1955.
8. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947.

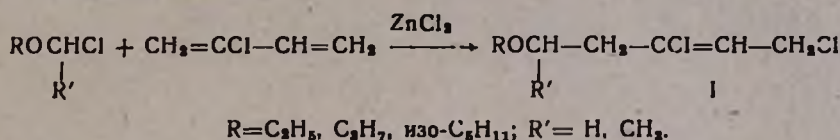
С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

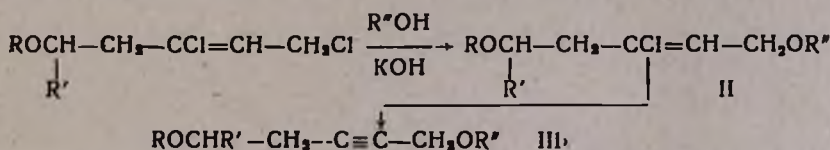
Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2

Ранее нами было показано [1], что метил- и бутил-хлорметиловый эфиры в растворе эфира, в присутствии свежерасплавленного хлористого цинка, присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3.

Интересно было исследовать присоединение других α-хлорэфиров с целью создания нового класса соединений — 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 и изучить их химические превращения. Оказалось, что алкилхлорметиловые и алкил-α-хлорэтиловые эфиры также присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3.



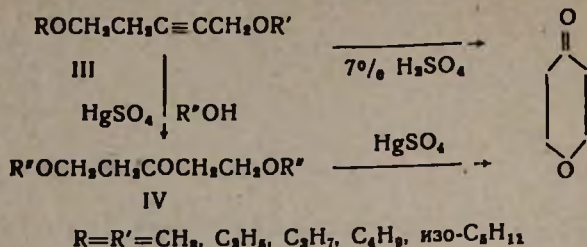
1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 (I, $\text{R}'=\text{H}$) при нагревании со спиртами в присутствии порошкообразного едкого кали вступают в реакцию только с первичным атомом хлора с образованием соответствующих эфиров (II).



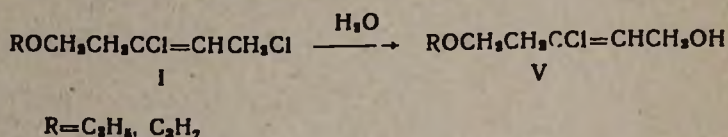
$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9; \text{R}''=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9.$

Отщеплением хлористого водорода от простых эфиров 1,5-диалкокси-3-хлорпентенов-2 (II) получены соответствующие эфиры ацетиленовых 1,5-гликолей (III). На примере 1,5-диметоксипентина-2 показано, что при гидратации простых эфиров ацетиленовых 1,5-диолей в 70%-ной серной кислоте в присутствии сернокислой окиси ртути образуются соответствующие β,β'-диалкоксикетоны, которые в условиях гидратации циклизуются в тетрагидро-4-пирон [2].

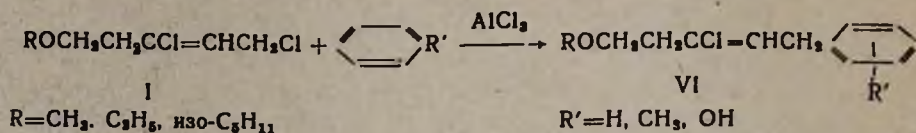
В случае, когда гидратация ведется в растворах спиртов (80—90%) в присутствии сернокислой ртути, в результате гидратации образуются несимметричные β,β'-диалкоксикетоны. Последние в условиях реакции подвергаются алкоголизу и в результате получают симметричные β,β'-диалкоксикетоны (IV). При этом алкоксильный радикал в кетонах соответствует радикалу спирта, являющегося растворителем для гидратации.



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 (I) с 15%-ным водным раствором карбоната калия-натрия омыляется только первичный атом хлора и образуются 3-хлор-5-алкокси-2-пентен-1-олы (V).



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 с бензолом, толуолом и фенолом в присутствии небольшого количества безводного хлористого алюминия алкилируется ароматическое ядро с образованием 1-арил-3-хлор-5-алкоксипентенов-2 (VI).



В 1,3-дихлор-5-алкоксипентенах-2 первичный атом хлора вступает в реакцию с ацетатом и формиатом натрия с образованием сложных эфиров (VII).

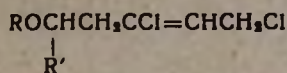
Экспериментальная часть

1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 (I). В смесь сухого эфира, 2-хлорбутадиена-1,3 и небольшого количества свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при перемешивании в течение 3—4 часов при комнатной температуре, по каплям прибавлялся соответствующий α-хлор эфир. Дальнейшая обработка проведена как описано ранее [1].

Константы синтезированных 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 приведены в таблице 1.

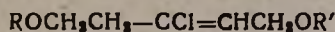
1,5-Диалкокси-3-хлорпентены-2 (II). В смесь порошкообразного едкого кали и соответствующего спирта при перемешивании и комнатной температуре добавлялся по каплям 1,3-дихлор-5-алкоксипентен-2 в течение 30—45 минут. Обработка производилась описанным нами способом [1]. Синтезированные соединения приведены в таблице 2.


Таблица 1



R	R'	Колич. исх. веществ		Выход в %	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		2-хлорбу- тадиен-1,3 в г	хлорэфир в г						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ [1]	H	88,5	80,5	74,5	93—94	20	1,4760	1,1608	41,06	40,82	41,81	42,01
C ₂ H ₅	H	88,5	94,5	63,4	92—93	13	1,4711	1,1168	45,74	45,44	39,09	38,79
C ₃ H ₇	H	125	150	74,8	109—111	20	1,4685	1,0931	50,12	50,05	35,65	36,04
C ₄ H ₉ [1]	H	110,6	153	60,8	127—129	19	1,4678	1,0749	54,57	54,67	33,59	33,63
IC ₅ H ₁₁	H	100	153	60,5	120—122	17	1,4640	1,0469	59,74	59,29	31,95	31,55
CH ₃	CH ₃	30	31	60	85—87	13	1,4740	1,1147	46,13	45,44	38,64	38,79
C ₂ H ₅	CH ₃	20	25	53,9	91—93	13	1,4650	1,0629	50,52	50,06	36,15	36,04
C ₃ H ₇	CH ₃	12	17	57,6	120—123	19	1,4622	1,0561	54,74	54,67	33,99	33,63

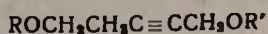
Таблица 2



R	R'	Колич. исх. веществ			Вых. в %	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в г	спирт в мл	кон в г						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ [1]	CH ₃	33,8	25	13	82,2	91—92	20	1,4510	1,0517	42,07	42,21	22,00	21,58
CH ₃	C ₂ H ₅	33,8	50	13	75,6	92—93	18	1,4552	1,0454	46,27	46,83	19,53	19,88
CH ₃	C ₄ H ₉	33,8	50	13	67,8	111—113	11	1,4490	0,9951	55,61	56,07	16,89	17,24
CH ₃	IC ₄ H ₉	38,8	40	13	70,2	107—109	13	1,4478	0,9885	55,80	56,07	16,97	17,24
CH ₃	IC ₅ H ₁₁	33,8	50	13	57,6	121—123	11	1,4505	0,9923	59,33	60,68	15,76	16,09
C ₂ H ₅	CH ₃	55	60	19,5	82,1	99—100	20	1,4508	1,0235	46,74	46,83	20,27	19,88
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	90	80	32	69,5	99—101	12	1,4500	1,0112	51,02	51,45	18,41	18,44
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	79	60	22,5	72,4	127—129	20	1,4497	0,9808	60,25	60,68	15,92	16,09
C ₄ H ₉	CH ₃	85	75	22,5	84,2	113—114	11	1,4497	0,9978	55,46	56,07	17,20	17,15
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	84,4	60	22,5	69,4	142—144	15	1,4490	0,9397	71,02	69,92	14,86	14,28
IC ₅ H ₁₁	IC ₅ H ₁₁	90	60	22,5	57,8	157—159	18	1,4501	0,9628	78,10	79,15	13,01	12,82
CH ₃ [1]		33,8	19	28,0 (фе- нол)	66,2	129—131	2	1,5251	1,1256	61,57	61,70	15,85	15,67

1,5-Диалкоксипентины-2 (III). К смеси определенного количества абсолютного спирта и едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут добавлялось соответствующее количество 1,5-диалкокси-3-хлорпентена-2. Затем реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 5—6 часов. Обработка проведена, как описано выше [1]. Полученные соединения приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Кол. исх. веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %			
		хлорэф. в г	спирт в г	КОН в г							найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃ [1]	CH ₃	35	50	24	69,9	69—70/13	1,4425	0,9360	34,93	35,81	65,92 65,78	65,62	9,65	9,37
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	50	26	68,7	90—91/13	1,4418	0,9107	45,22	45,05	69,60	69,23	10,52	10,25
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	45	50	23	69,3	115—116/22	1,4461	0,9041	54,13	54,28	71,85 71,31	71,74	10,52 10,7	10,86
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	50	50	26,5	66,5	98—99/11	1,4457	0,9033	50,06	49,67	69,93 70,29	70,58	10,60 10,61	10,58
C ₂ H ₅	CH ₃	34	50	25	67,3	75—76/11	1,4422	0,9266	40,46	40,43	67,76 67,46	67,61	10,07 9,77	9,86

Гидратация 1,5-диметокси-пентина-2. Смесь 10 г 1,5-диметоксипентина-2, 50 мл 7%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути перемешивалась на водяной бане при 80°C в течение 3 часов.

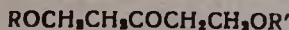
Реакционная смесь охлаждена и нейтрализована содой. Продукты реакции экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан при уменьшенном давлении. Получено 3,5 г тетрагидро-4-пирона; т. кип. 165—168° при 680 мм. n_D^{20} 1,4527.

Семикарбазон плавился при 171—172° и не дает депрессии с известным семикарбазоном тетрагидро-4-пирона.

Гидратация 1,5-диалкоксипентинов-2 в спиртовых растворах. Смесь 85%-ного водного раствора спирта, 1,5-диалкоксипентина-2 и 1,2 г сернокислой ртути нагревалась на водяной бане в течение 5—6 часов. Основная часть спиртов отгонялась на водяной бане в вакууме (70 мм). Остаток нейтрализовался содой. Продукты экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получены 1,5-диалкоксипентан-3-оны, приведенные в таблице 4.

1-Окси-3-хлор-5-этоксипентен-2. Смесь 200 мл 15%-ного водного раствора карбоната натрия-калия и 25 г 1,3-дихлор-5-этоксипентена-2 кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение

Таблица 4



R=R'	Количество веществ			Выход в %	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n ²⁰ _D	d ²⁰ ₄	MR _D		Т. пл. смеси-карбазона	Анализ в %			
	ацетиленов. осад. в г	соотв. спирт в мл	HgSO ₄ в г						вычислено	найдецо		найдецо С	вычислено С	найдецо Н	вычислено Н
CH ₃	22	85	3	65,7	82—84	12	1,4253	0,9899	—	—	234—5	—	—	—	—
C ₂ H ₅	12	50	2	68,1	97—98	14	1,4290	0,9562	46,87	47,05	244—5	62,40 61,99	62,07	10,50 10,45	10,34
C ₃ H ₇	15	60	2	78,9	114—115	7	1,4336	0,9381	56,20	56,30		65,51 65,02	65,34	10,70 10,66	10,89
C ₄ H ₉	20	60	2	73,7	135—137	9	1,4391	0,9253	65,37	65,53		67,46 65,81	67,39	11,05 11,20	11,3
C ₆ H ₁₁	15	50	2	54,1	124—126	10	1,4402	0,9111	74,45	74,78		69,74 70,09	69,76	11,09 11,10	11,20

30 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 16,2 г 1-окси-3-хлор-5-этоксипентена-2 (выход 72,1%); Т. кип. 130—131° при 25 мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0987. MR_D найдено 41,62; вычислено 42,09.

Найдено %: Cl 21,31

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. Вычислено %: Cl 21,58.

1-Окси-3-хлор-5-пропоксипентен-2. Из 25 г 1,3-дихлор-5-пропоксипентена-2 вышеописанным способом получено 17 г 1-окси-3-хлор-5-пропоксипентена-2 (выход 75,2%); т. кип. 132—134° при 22 мм. n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 1,0540. MR_D найдено 46,75; вычислено 46,71.

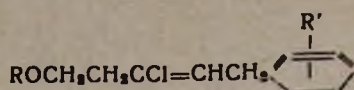
Найдено %: Cl 19,81

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_2$. Вычислено %: Cl 19,61.

1-Арил-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Смесь определенного количества 1,3-дихлор-5-алкоксипентена-2, соответствующего ароматического соединения и небольшого количества безводного хлористого алюминия кипятилась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 4—5 часов. Наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. Продукт промывался водой и разбавленной соляной кислотой, затем нейтрализовывался содой и высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт перегонялся в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 5.

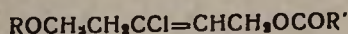
1-Ацилокси-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Из определенных количеств 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2, ацетата или формиата натрия в соответствующих количествах синтезированы 1-ацилокси-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Константы этих соединений приведены в таблице 6.

Таблица 5



R	R'	Колич. исх. веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в г	аромат. компонент в мл	AlCl ₃ в г						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ ^[1]	H	10	50	2	68,2	134—136	8	1,5230	1,0820	59,41	60,06	16,68	16,86
C ₂ H ₅	H	55	200	6	66,4	145—147	12	1,5160	1,0445	64,90	64,68	15,77	15,81
CH ₃	CH ₃	40	125	5	52,7	140—142	8	1,5220	1,0601	64,57	64,68	16,00	15,81
CH ₃	OH	40	22,5	2	23,7	171—173	4	1,5470	1,1701	61,36	61,58	15,35	15,67
1C ₂ H ₁₁	H	75	250	8	48,5	147—149	3	1,5010	1,0016	78,22	78,53	13,60	13,32

Таблица 6



R	R'	Колич. исх. веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в г	соль кислоты в г	Кислота в мл						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃	H	40	16,1	40	52,1	102—103	14	1,4627	1,1460	42,95	42,22	19,66	19,89
CH ₃ ^[1]	CH ₃	40	20	40	50,5	121—122	18	1,4585	1,1244	46,91	46,84	18,24	18,44
C ₂ H ₅	CH ₃	40	25	40	57,5	120—121	14	1,4570	1,1015	50,99	51,46	16,56	17,19

В ы в о д ы

1. По описанному нами ранее методу синтезирован ряд новых 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2.

2. Показано, что 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 вступают в реакцию со спиртами и кислотами и дают соответствующие эфиры.

3. Установлено, что а) при гидратации 1,5-диалкоксипентинов-2 в растворе спиртов в присутствии сернокислой ртути образуются 1,5-диалкоксипентан-3-оны, которые в условиях опыта подвергаются алкоголизу и в результате получают только 1,5-диалкоксипентан-3-оны, причем радикалы алкоксильных групп соответствуют радикалу растворителя спирта; б) при гидратации в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути 1,5-диалкоксипентины-2 образуют 1,5-диалкоксипентан-3-оны. Последние в условиях опыта подвергаются циклизации и дают, как единственный продукт реакции, тетрагидро-4-пирон.

4. Показано, что омылением первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 получаются 1-окси-3-хлор-5-алкоксипентены-2.

5. Установлено, что с помощью 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 алкилируется ароматическое ядро; в результате с хорошими выходами получаются 1-арил-3-хлор-5-алкоксипентены-2.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 28 XI 1957

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսուկյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում IX. 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենների փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցույց ենք տվել, որ մեթիլ- և բուտիլ-քլորմեթիլ-եթերները եթերի լուծույթում, ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին: Այդ միացությունների նոր շարք ստանալու և նրանց քիմիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ներկա հոդվածում ցույց է տրվում, որ էթիլ-, պրոպիլ- և իզոամիլ-քլորմեթիլ-եթերները վերահիշյալ նդանակով նույնպես միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին, առաջացնելով 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (I):

Ստացված 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները սպիրտների հետ կծու կալիումի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյացնում են համապատասխան եթերներ (II):

1,5-Դիալկոքսի-3-քլոր-2-պենտեններից քլորաջրածին պոկելով ստացվում են համապատասխան ալկենիլենային 1,5-գլիկոլների եթերներ (III): Վերջիններս 7⁰/₁₀-ոց ծծմբական թթվի մեջ սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացիայի ենթարկելիս գոյանում են համապատասխան β,β'-դալկոքսիկետոներ, որոնք հիդրատացիայի պայմաններում ցիկլիզացիայի ենթարկվելով, տալիս են տետրահիդրո-4-պիրոն: Այն դեպքում, երբ հիդրատացիան կատարվում է 80—90⁰/₁₀-ոց սպիրտների լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ, գոյանում են ոչ-սիմետրիկ β,β'-դիալկոքսիկետոներ (IV), որոնք ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են ակոհոլիզի, ըստ որում գոյանում են սիմետրիկ β,β'-դիալկոքսիկետոներ: Գետոնի ալկոքսի ռադիկալը համապատասխանում է տվյալ ռեակցիայի համար վերցրած լուծիչ-սպիրտի ռադիկալին: 1,3-Դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները 15⁰/₁₀-ոց կալիում-նատրիումի կարբոնատի ջրալին լուծույթում ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով 1-հիդրոքսի-3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (V): 1,3-Դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները բենզոլում, տոլուոլում և ֆենոլում քիչ քանակով անջուր ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ տաքացնելիս վերահիշյալ միացու-

թվունների արոմատիկ կորիզը ենթարկվում է ակիլման և տալիս է համապատասխան 1-արիլ-3-քլոր-5-ուկոքսի-2-պենտեններ(VI):

1,3-Դիքլոր-5-ակոքսի-2-պենտենների առաջնալին քլոր ատոմը ռետիցիայի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի և նատրիումի ֆորմիատի հետ, դրացնելով էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

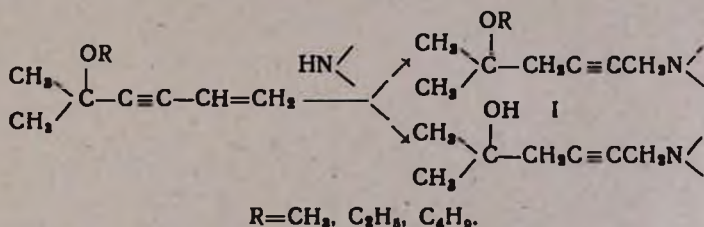
1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 495.

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

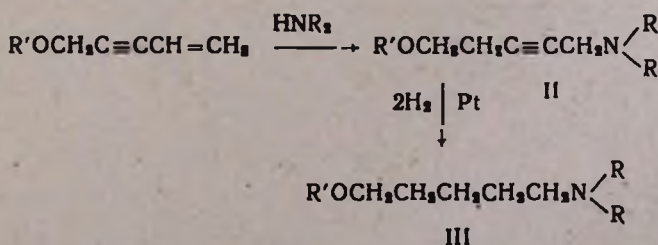
Химия винилацетилена

Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетиленовых аминокспиртов

Ранее нами было установлено [1], что при нагревании винилацетиленовых спиртов с водными растворами аминов в запаянной ампуле, с хорошим выходом получаются соответствующие аминокетиленовые спирты. Интересно было исследовать присоединение аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и возможность получения этим методом эфиров аминокетиленовых спиртов; последние могут явиться физиологически активными соединениями. Оказалось, что присоединение аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов протекает гораздо труднее, чем к соответствующим спиртам, причем в данном случае в зависимости от строения исходного эфира, происходит и частичный гидролиз эфиров ацетиленовых аминокиспиртов, в результате чего, наряду с основным продуктом (I), получаются в небольшом количестве соответствующие аминокетиленовые спирты. Установлено, что при этом выход продуктов реакции уменьшается с увеличением алкоксильного радикала.

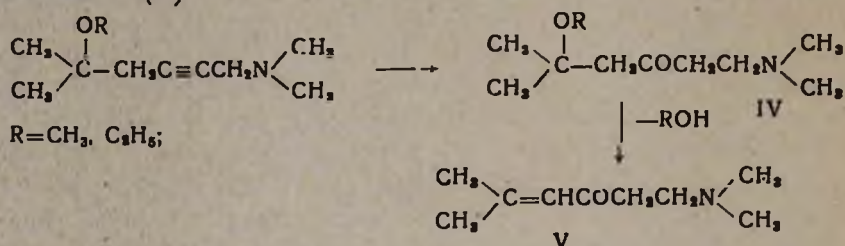


Интересно отметить, что гидролиз происходит только в случае эфиров третичных ацетиленовых аминоспиртов и абсолютно не имеет места в случае первичных.

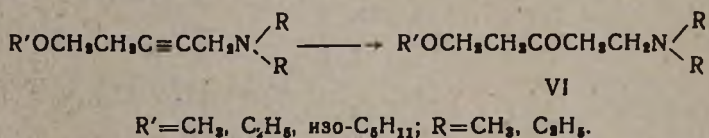

$$R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}; \quad R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$$

Строение эфиров ацетиленовых аминоспиртов (II) доказано путем превращения их в известные соединения. При гидрировании вышеописанных эфиров в растворе этилового спирта, в присутствии платинового катализатора они поглощают две молекулы водорода и образуют известные эфиры аминоспиртов нормального строения (III), что свидетельствует о присоединении аминов к винилэтинильному радикалу в положение 1,4.

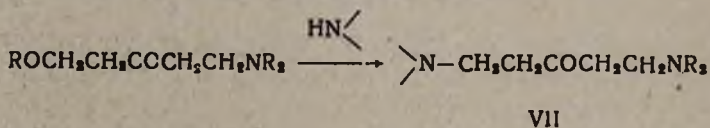
Установлено, что при гидратации эфиров ацетиленовых аминоспиртов в разбавленной серной кислоте, в присутствии сернокислой окиси ртути, вода присоединяется к тройной связи таким образом, что получаются соответствующие α -алкокси- β' -аминокетоны (IV). При этом третичные β -алкоксильные группы в условиях реакции отщепляются полностью в виде спирта, с образованием α, β -непредельных β' -аминокетонов (V).



Гидратация эфиров первичных ацетиленовых спиртов (II) протекает аналогично вышеописанному. Однако в данном случае первичные алкоксильные группы сохраняются полностью и получаются β -амино- β' -алкоксикетоны (VI).



На примере 1-диметиламино-5-этоксипентан-3-она показано, что при взаимодействии вторичных аминов с β -алкокси- β' -аминокетонами (VI) получаются β, β' -тетраалкилдиаминокетоны (VII).



Эти диаминокетоны, а также β -алкокси- β' -диметиламинокетоны могут являться хорошими исходными веществами в синтезе разнообразных физиологически активных соединений.

Экспериментальная часть

Присоединение вторичных аминов к эфирам винилацетиленовых спиртов проводилось следующим образом: смесь соответствующего эфира винилацетиленового спирта [2] и водного раствора амина на-

гревалась в металлической бомбе в течение 30—60 часов на кипящей водяной бане. Избыток диалкиламина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°C. Раствор нейтрализовывался соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташем, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

В случае эфиров третичных винилацетиленовых спиртов (в результате гидролиза эфира) с небольшим выходом получены также ранее синтезированные нами соответствующие аминокетиленовые спирты [1].

Гидрирование 1-диметиламино-5-метоксипентина-2. 7 г 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 в растворе 15 мл безводного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглотилось 2,3 л водорода. Следует по теории для гидрирования тройной связи 2,1 л водорода. После отгонки спирта остаток отогнан в вакууме. Получено 6 г 1-диметиламино-5-метоксипентана. Т. кип. 63° при 14 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8213.

Найдено %: N 9,92; 10,13

$C_8H_{19}ON$. Вычислено %: N 9,64.

Т. пл. пикрата 79° (из спирта); проба смешения с известным образцом [4] депрессии не дает.

Гидрирование 1-диметиламино-5-этоксипентина-2. Аналогично вышеописанному гидрировались 6 г 1-диметиламино-5-этоксипентена-2. Поглотилось 1,9 л водорода вместо 1,7 л по теории. Получено 5,2 г 1-диметиламино-5-этоксипентана. Т. кип 70° при 9 мм; n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 0,8190. MR_D найдено 50,15; вычислено 49,33.

Найдено %: N 8,76; 8,77

$C_9H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,80.

Гидратация эфиров ацетиленовых аминокспиртов. Смесь 10% серной кислоты, сернокислой окиси ртути и соответствующего эфира ацетиленового аминокспирта, при постоянном перемешивании механической мешалкой, нагревалась на водяной бане при 70—80° в течение 5—6 часов. После охлаждения реакционная смесь нейтрализовывалась поташем, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных аминокетонатов приведены в таблице 2.

1,5-Диметиламинопентан-3-он. Смесь 3,5 г 1-диметиламино-5-этоксипентан-3-она и 10 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле в течение 6 часов на водяной бане при 75—85°. Реакционная смесь высаливалась поташем, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме (выход 50%). Диоксалат диаминакетона

Таблица 1

Эфиры аминоацетиленовых спиртов	Колич. исх. вещ.		Время на- гревания в часах	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% N	
	винил- ацетилен. эфир в г	25% водн. амин в мл							най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	40	200	40	22	66—67	3,5	1,4595	0,8665	53,44	51,83	8,65 8,54	8,29
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	36	150	32	18	68—69	4	1,4582	0,8660	56,91	56,44	8,00 8,20	7,65
$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ (норм.)} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	20	100	34	9	86	8	1,4694	0,8644	67,91	65,81	6,76 6,96	6,56
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	19,2	110	36	57	84	25	1,4560	0,8765	43,79	42,72	10,19 10,21	9,92
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	21	110	31	52	78	11	1,4592	0,8764	47,93	47,33	9,02 9,04	9,03
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	31	160	100	31	96	7	1,4618	0,8698	58,01	56,55	7,88 7,80	7,66
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	27,6	110	35	33	102	10	1,4584	0,8622	58,03	56,57	7,77 7,88	7,65
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	18,6	160	60	20	113	9	1,4636	0,8641	65,08	65,93	6,56 6,45	6,63
$\begin{array}{c} \text{изо-C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	36,4	110	34	31	93	10	1,4588	0,8580	62,96	61,18	7,41 7,00	7,10
$\begin{array}{c} \text{изо-C}_8\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	30,4	160	34	17	115	13	1,4631	0,8630	71,70	70,40	5,83 6,08	6,08

Таблица 2

Аминокетоны	Количество исх. вещ. в мл		Время нагрев. в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{25}	d_4^{20}	MR D		% N	
	ацетиленового амино-спирта	100% H ₂ SO ₄							найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CHSOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13	65	6	64	65	2	1,45890,9035	47,00	47,24	8,56	8,85	
$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	6,5	50	530	59	77	10	1,45180,9532	45,31	44,74	8,18	8,80	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	10	70	6	44	108	10	1,45620,9389	50,10	49,35	8,38	8,09	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	12	70	6	42	125	7	1,45490,9251	71,63	71,20	6,14	5,75	

плавится при 155—156° (из спирта). Температура плавления диоксала-та соответствует литературным данным [5].

В ы в о д ы

1. Установлено, что вторичные амины присоединяются к простым эфирам винилацетиленовых спиртов; при этом получают простые эфиры ацетиленовых аминоспиртов.

2. Показано, что присоединение идет по винилэтинильному радикалу в положении 1,4.

3. Установлено, что во время присоединения аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов в случае третичных эфиров происходит частичный гидролиз с образованием соответствующего ацетиленового аминоспирта, что не имеет места в случае эфиров первичных винилацетиленовых спиртов.

4. Найдено, что вышеописанные эфиры ацетиленовых спиртов гидратируются с образованием соответствующих β -алкокси- β' -аминокетонов, причем в условиях опыта происходит отщепление третичных алкоксильных групп, находившихся в β -положении, а первичные β -алкоксильные группы при этом сохраняются полностью.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 XI 1957

Ս. Ն. Վարդանյան և Շ. Ն. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում X. Երկրորդային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին և ստացված ացետիլենային ամինասպիրտների եթերների հիդրատացումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցույց ենք տվել [1], որ վինիլացետիլենային սպիրտներն ամինների ջրային լուծույթների հետ փակ ամպուլում տաքացնելիս բավականին լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան ամինացետիլենային սպիրտների Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին, քանի որ այն հնարավորություն կտար ստանալ ամինացետիլենային սպիրտների եթերներ, որոնք կարող են բիոլոգիական ակտիվ նյութեր հանդիսանալ:

Պարզվեց, որ ամինները վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին ավելի դժվար են միանում, ընդ որում ստացվում են ացետիլենային ամինասպիրտների եթերներ, իսկ երրորդային ացետիլենային սպիրտների եթերների դեպքում ստացվում են նաև ացետիլենային ամինասպիրտներ: Հաստատված է, որ ռեակցիայի պրոդուկտի ելքը փոքրանում է ալկոքսի ռադիկալի մեծացման հետ: Ացետիլենային ամինասպիրտների եթերներն էթանոլի միջավայրում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի եր-

կու մոլեկուլ, առաջացնելով պարզ կառույց ունեցող ամինոսպիրտների հալտ-
նի եթերներ, որը վինիլէթինի ռադիկալին 1, 4 դիրքում ամինների միաց-
ման ապացույց է: Հաստատված է, որ նոսր ծծմբական թթվում սնդիկի սուլ-
ֆատի ներկայութիւնում ացետիլինալին ամինոսպիրտների եթերների հիդրա-
տացման ժամանակ ջուրը միանում է եռակի կապին ալնպես, որ ստացվում
են համապատասխան β -ալկոքսի- β -ամինակետոններ, ընդ որում երրորդալին
սպիրտների եթերների դեպքում փորձի պայմաններում պոկվում են β -ալ-
կոքսի խմբերը և գոյանում ա, β -չհագեցած β -ամինակետոններ:

Երկրորդալին ամինների և β -ալկոքսիամինակետոնների փոխազդեցու-
թյան հետևանքով ստացվում են β, β' -տետրաալիլդիամինակետոններ:

Այդ դիամինակետոնները, ինչպես և β -ալկոքսի- β' -դիմեթիլամինակետո-
նները կարող են ելանութեր հանդիսանալ ֆիզիոլոգիապես ակտիվ տարբեր
նյութերի սինթեզի համար:

ЛИТЕРАТУРА

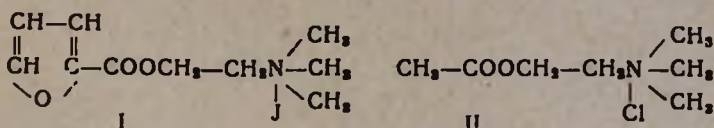
1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ IX, № 10, 107 (1956)
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 2, 706 (1938); С. А. Вартамян, Н. В. Жа-
магорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 125 (1957).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
4. Clarke, J. Chem. Soc. 103, 1703 (1913).
5. H. M. E. Cardwell, J. Chem. Soc. 1950, 1056.

А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян

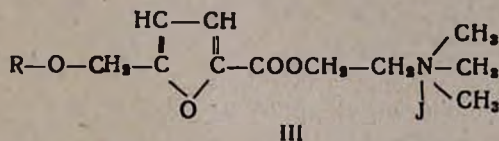
Исследования в области производных бензофурана

Сообщение II. Синтез аминоэфиров некоторых 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот

Сопоставление фармакологических свойств иодида холинового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (I) [1,2] с ацетилхолинхлоридом (II) показало, что замена



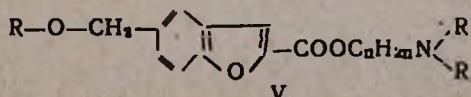
метильной группы кислотной части ацетилхолина 2-фурил-радикалом приводит к снижению мускариноподобной и повышению никотиноподобной активности [3]. „Утяжеление“ же кислотной части препарата I введением в 5-ое положение алкоксиметильных групп (III) [4] значительно усиливает никотинолитическое (курареподобное) действие соединений [5].



Введение алкоксиметильных групп в 5-ое положение фуранового кольца в аминоэфирах фуран-2-карбоновой кислоты усиливает также анестетические свойства этих соединений. Так, например, по данным отдела фармакологии нашего Ин-та, некоторые члены этого ряда (R—бутил и изобутил) оказались более сильными анестетиками, чем новокаин.

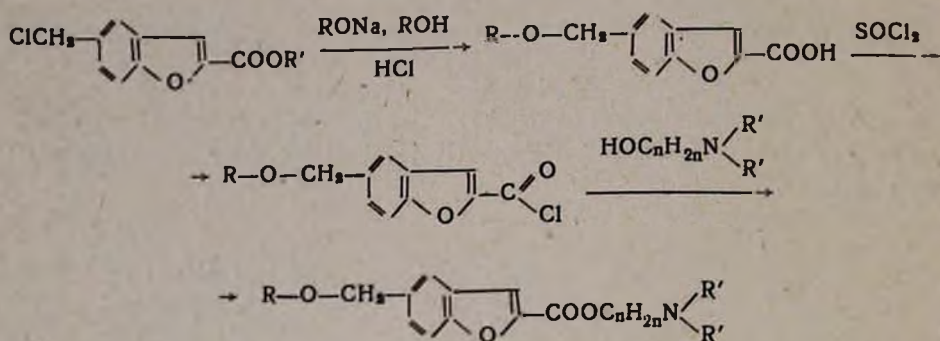
Исследования, проведенные по синтезу аминоэфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты (IV) и испытанию биологических свойств этих соединений показали, что они действуют как проводниковые анестетики [6].

Было интересно исследовать как меняются анестетические и курареподобные свойства аминоэфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты при введении в 5-ое положение конденсированной бензофурановой системы алкоксильных групп (V).



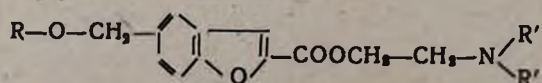
Синтез соединений приведенной структуры был осуществлен благодаря исследованию реакции хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты [7]. Было выяснено, что при хлорметилировании в основном получают эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты с некоторым количеством других изомеров, которые легко отделяются путем перекристаллизации из метанола.

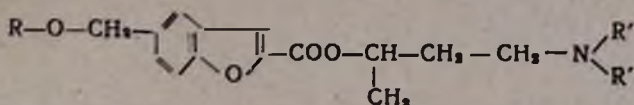
Синтез проведен по следующей схеме:



При взаимодействии эквимолекулярных количеств эфиров 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновых кислот и алкоголятов получают смеси эфиров 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот с соответствующими кислотами. Это, по-видимому, следует объяснить большой склонностью к омылению эфиров замещенных бензофуран-2-карбоновых кислот. Поэтому, для получения чистых кислот целесообразно использовать большой избыток (1:4) алкоголятов. 5-Алкоксиметилбензофуран-2-карбоновые кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в горячем этиловом спирте и плохо — в четыреххлористом углеводе. Для их перекристаллизации лучшим растворителем является 20—60%-ная уксусная кислота.

При получении хлорангидридов 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот следует избегать большого избытка хлористого тионила и длительного нагревания реакционной смеси ввиду происходящей побочной реакции расщепления алкоксильной группы выделяющимся хлористым водородом. Однако с увеличением алкильного радикала способность к такому расщеплению значительно уменьшается. Для синтеза аминоэфиров в качестве аминокислотного компонента были использованы диметил- и диэтиламиноэтанола и γ-диметил и γ-диэтил-α-метиламинопропанола. В результате синтезировано 28 диалкиламиноэфиров 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот общих формул:



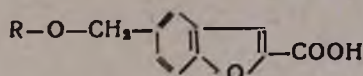


где $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{н-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$;

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

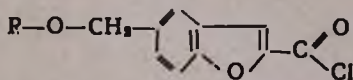
С целью биологического испытания аминоксиферы переведены в растворимые в воде соли—хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты. Некоторые физико-химические свойства впервые полученных нами 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот, их хлорангидридов, аминоксифиров и растворимых солей приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

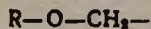


R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
			C		H	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH_3	90,2	166—167	64,07	64,28	4,89	4,89
C_2H_5	88,6	162—163	65,45	65,63	5,49	5,24
C_3H_7	87,5	163—164	66,65	66,39	6,02	5,97
изо- C_3H_7	89,5	165—166	66,65	66,62	6,02	6,18
C_4H_9	90,2	158—159	67,73	67,88	6,49	6,40
изо- C_4H_9	88,5	174—175	67,73	67,98	6,49	6,51
изо- C_5H_{11}	89,2	167—168	68,68	68,75	6,91	6,97

Таблица 2

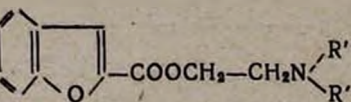


R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в % Cl	
						вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH_3	83,1	157—158	3	1,2982	1,6050	55,26	59,59	15,78	15,77
C_2H_5	81,6	165—167	3	1,2459	1,5890	59,88	64,55	14,86	14,84
C_3H_7	78,5	164—166	2	1,2096	1,5790	64,50	69,42	14,03	14,29
изо- C_4H_9	79,2	165—167	2	1,2162	1,5812	64,50	69,26	14,03	14,31
C_4H_9	79,8	191—194	3,5	1,2021	1,5775	69,12	73,58	13,30	13,62
изо- C_4H_9	78,6	167—170	1,5	1,1949	1,5752	69,12	73,78	13,30	13,59
изо- C_5H_{11}	75,8	179—182	2	1,1741	1,5692	73,73	78,34	12,63	12,89



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃	CH ₃	74,8	190—192	3,5	1,1400	1,5475
C ₂ H ₅	CH ₃	76,2	196—198	3,5	1,1123	1,5410
C ₃ H ₇	CH ₃	75,9	194—196	2	1,1011	1,5385
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	77,1	200—202	2,5	1,0941	1,5358
C ₄ H ₉	CH ₃	78,7	225—228	3,5	1,0814	1,5340
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	76,3	228—231	4	1,0775	1,5320
изо-C ₆ H ₁₁	CH ₃	74,5	210—213	1	1,0597	1,5290
CH ₃	C ₂ H ₅	76,8	208—211	5	1,0992	1,5360
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	78,6	214—216	5	1,0863	1,5312
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	79,5	204—206	2	1,0676	1,5290
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	80,2	208—10	2	1,0722	1,5310
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	80,6	234—237	2,5	1,0654	1,5280
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	81,3	205—207	0,5	1,0554	1,5260
изо-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	78,2	222—225	2	1,0570	1,5260

Таблица 3

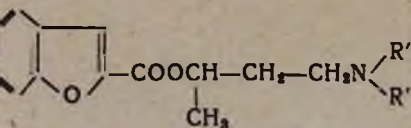


MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
		С		Н		N		нодмети- лат	нодэти- лат	хлор- гидрат
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
74,08	77,20	64,96	65,26	6,90	7,00	5,05	5,23	144—146	—	—
78,70	82,31	65,96	65,98	7,26	7,18	4,80	4,73	150—152	88—90	74—76
83,32	86,81	66,86	66,81	7,59	7,48	4,58	4,40	163—165	92—94	—
83,32	87,00	66,86	66,80	7,59	7,86	4,58	4,79	142—144	88—90	—
87,94	91,80	67,68	67,74	7,88	7,92	4,38	4,22	73—75	87—89	—
87,94	91,85	67,68	67,85	7,88	8,00	4,39	4,49	143—145	—	—
92,55	97,04	68,44	68,61	8,16	8,03	4,20	4,18	104—105	—	—
83,32	86,62	66,86	66,75	7,59	7,50	4,58	4,53	101—103	—	128—130
87,94	91,14	67,68	67,89	7,88	8,00	4,38	4,17	69—71	—	134—136
92,55	96,31	68,44	68,26	8,16	8,00	4,20	4,15	71—73	—	—
92,55	96,21	68,44	68,27	8,16	8,13	4,20	4,39	74—76	81—83	115—117
97,17	100,42	69,14	69,03	8,41	8,38	4,03	3,92	78—80	—	110—112
97,17	101,07	69,14	69,11	8,41	4,49	4,03	4,06	74—76	—	—
101,79	104,96	69,78	69,58	8,64	8,56	3,87	4,08	93—95	—	—



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃	CH ₃	78,2	193—194	3	1,0904	1,53
C ₂ H ₅	CH ₃	76,5	196—198	3	1,0751	1,53
C ₃ H ₇	CH ₃	77,2	204—206	2,5	1,0586	1,52
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	73,4	206—207	2,5	1,0665	1,52
C ₄ H ₉	CH ₃	76,2	234—236	3	1,0559	1,52
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	73,2	206—208	0,5	1,0490	1,52
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	73,5	213—215	1,5	1,0414	1,52
CH ₃	C ₂ H ₅	74,5	198—200	2	1,0653	1,52
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	76,7	206—208	2	1,0449	1,52
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	75,5	204—206	1	1,0429	1,52
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	76,3	215—218	2	1,0470	1,52
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	78,3	214—217	1	1,0436	1,52
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	74,4	210—212	1	1,0334	1,52
изо-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	73,5	229—232	2	1,0292	1,51

Таблица 4



	MR _D		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
			С		Н		N				
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	подмети-лат	подэти-лат	хлор-гидрат
70	83,32	87,46	66,86	66,69	7,59	7,25	4,58	4,68	70—71	115 117	—
00	87,94	91,75	67,68	67,43	7,88	7,91	4,38	4,59	52—54	—	—
53	92,55	96,56	68,44	68,30	8,16	8,04	4,20	4,12	132—136	—	—
90	92,55	96,42	68,44	68,33	8,16	8,03	4,20	4,45	72—73	—	—
80	97,17	100,94	69,14	69,11	8,41	8,71	4,03	4,20	63—65	—	—
60	97,17	101,66	69,14	69,14	8,41	8,48	4,03	4,05	65—67	—	—
18	101,79	105,83	69,78	69,49	8,64	8,38	3,87	3,92	84—86	—	—
85	92,55	96,45	68,44	68,41	8,16	8,24	4,20	4,20	125—128	123—126	—
20	97,17	101,41	69,14	69,18	8,41	8,61	4,03	3,97	—	130—133	—
35	101,79	105,96	69,78	69,71	8,64	8,44	3,87	4,00	—	88—91	—
25	101,79	105,38	69,78	69,74	8,64	8,62	3,87	4,03	—	118—129	—
21	106,41	109,75	70,36	70,37	8,86	8,67	3,72	4,00	—	—	—
26	106,47	110,93	70,36	69,95	8,86	8,87	3,72	3,92	—	—	—
80	111,02	114,69	70,92	70,66	9,05	8,87	3,59	8,28	—	—	—

Экспериментальная часть

5-Алкоксиметилбензофуран-2-карбоновые кислоты. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 200 мл соответствующего абсолютного спирта и постепенно, небольшими кусочками, вносят 9,2 г (0,4 г-ат) металлического натрия. Смесь нагревают на водяной бане до растворения натрия и при перемешивании, в течение 20 минут, из капельной воронки по каплям приливают 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, растворенного в 50 мл теплого соответствующего абсолютного спирта. Затем перемешивание и нагревание на кипящей водяной бане продолжают в течение 2—3 часов, после чего приливают 100 мл воды, нагревают еще 30 минут и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют спирт (в случае спиртов с высокой температурой кипения отгонку спирта производят с водяным паром). Теплую реакционную смесь вливают в стакан, содержащий 200 г льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившуюся 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Растворимость 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот в разбавленной уксусной кислоте уменьшается с увеличением алкильного радикала; поэтому для перекристаллизации высших членов этого ряда необходимо использовать менее разбавленную уксусную кислоту. В наших опытах применялась уксусная кислота 35—60%-ной концентрации, (см. табл. 1).

Хлорангидриды 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот. В 250 мл колбу, снабженную газоотводной трубкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,1 моля 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 20 мл абсолютного бензола и 13,1 г (0,11 моля) хлористого тионила. Смесь кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов, затем переносят в колбу Клайзена, отгоняют бензол и избыток хлористого тионила в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняют при уменьшенном давлении на сплаве Вуда (см. табл. 2).

Диалкиламиноалкиловые эфиры 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот. В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 50 мл абсолютного бензола и при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям приливают 0,1 моля соответствующего аминоспирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4-х часов, по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором поташа, отделяют бензольный слой, к водному приливают 50 мл эфира, несколько мл концентрированного раствора едкого натра и несколько раз экстрагируют

эфиром. Соединенные бензольный слой и эфирные экстракты высушивают над сернистым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 3 и 4).

Хлоргидраты аминокэфиров. К эфирному раствору аминокэфира при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям приливают эфирный раствор хлористого водорода до слабо кислой реакции на лакмус. Выпавший осадок отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

Иодалкилаты аминокэфиров. К эфирному или ацетоновому раствору аминокэфира приливают иодистого алкила из расчета 2 моля на один моль аминокэфира; при стоянии выпадает осадок. В некоторых случаях требуется нагревание на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов. Выпавший осадок отсасывают и промывают эфиром или ацетоном.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот и их хлорангидридов.

2. Взаимодействием хлорангидридов 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот с аминспиртами получено 14 диалкиламиноэтиловых и 14 α -метил- γ -диалкиламинопропиловых эфиров 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот.

С целью испытания биологической активности синтезированные аминокэфиры переведены в водорастворимые соли—хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 II 1958

Ս. Լ. ՄԵՐՈՅԱՆ Զ. Ս. ՀԱՐՈՅԱՆ և Դ. Խ. ԽԱՀԱՏԱՐՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II. Մի քանի 5-ալկոքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների
ամինաէթերների սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի խորհալին էսթերի լողիղի (I) և ացետիլխորհրդի (II) ֆիզիոլոգիական հատկությունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ թթվալին մասում մեթիլ խմբի փոխարինումը 2-ֆուրիլ ռադիկալով նվազեցնում է նյութի մուսկարինանման ակտիվությունը և բարձրացնում նիկոտինանմանը:

Ֆուրանալին օդակի 5-րդ դիրքում ալկոքսի խմբի ներկալությունը (III) նշանակալից չափով ուժեղացնում է միացութան նիկոտինալիտիկ (կուրարե-

նման) և անհատետիկ ազդեցությունը: Այդ շարքի առանձին ներկայացուցիչներ (R-բուտիլ, իզոբուտիլ) ավելի ուժեղ անհատետիկներ են, քան նովոկալինը: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամինաէսթերների (IV) բիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրանք ազդում են որպես հազորդակցական անհատետիկներ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել, թե ինչպե՞ս կիրառվեն բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամինաէսթերների անհատետիկ և կուրարենման հատկությունները բենզոֆուրանի օդակի 5-րդ դիրքում ալկոքսիմեթիլ խմբի ներկայություն դեպքում:

Այդպիսի կառուցվածք ունեցող միացությունների սինթեզն իրադրոժել ենք բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլման ռեակցիայի օգնությամբ: Պարզվեց, որ այդ էսթերների քլորմեթիլման ժամանակ բավականաչափ բարձր ելքերով կարելի է ստանալ 5-քլորմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներ, որոնցից 5-ալկոքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերներն ստացել ենք հիմնական տեքստում բերված սխեմայով:

Կատարված հետազոտությունների շնորհիվ մշակված է 5-ալկոքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների և նրանց քլորանհիդրիդների ստացման մեթոդ (աղյուսակներ 1,2):

5-Ալկոքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդներից և ամինապիրտներից ստացել ենք այդ թթուների 14 դիալկիլամինաէթիլ-և 14 α-մեթիլ-γ-դիալկիլամինապիրոպիլ էսթերներ: Նրանց բիոլոգիական հատկությունները փորձարկելու համար այդ ամինաէսթերներից ստացել ենք ջրում լուծելի աղեր՝ քլորհիդրատներ, լողմեթիլատներ և լողէթիլատներ (աղյուսակներ 3, 4):

ЛИТЕРАТУРА

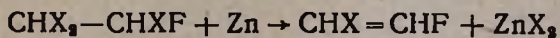
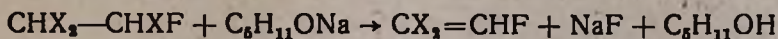
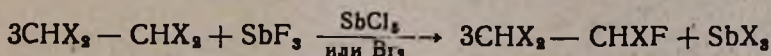
1. А. Л. Миджоян, ЖОХ 16, 751 (1946).
2. А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 18, 107 (1953).
3. О. М. Авакян, Фармакология и токсикология 20, 42 (1957).
4. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян и Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР 17, 145 (1953).
5. О. М. Авакян, Фармакология и токсикология 20, 19 (1957).
6. С. Г. Аветикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1948, стр. 57.
7. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 45 (1958).

Г. С. Колесников и М. Г. Аветян

Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дибром-2-фторэтилена и 1-бром-2-фторэтилена

Известно, что фторпроизводные этилена, например, фтористый винил [1], фтористый винилиден [2], трифторэтилен [3], тетрафторэтилен [4, 5] способны полимеризоваться с образованием высокомолекулярных соединений. В литературе имеются указания о полимеризации производных этилена, содержащих наряду с фтором и другие галоиды. Описана полимеризация 1-хлор-1-фторэтилена [6], 1-бром-1-фторэтилена [7], 1-хлор-2,2-дифторэтилена [6], трифторхлорэтилена [8, 9] и трифторбромэтилена [8, 10]. В то же время ничего неизвестно о способности к полимеризации и о свойствах образующихся полимеров таких производных этилена, которые построены по типу $\text{CHF}=\text{CHX}$ и $\text{CHF}=\text{CX}_2$, где X — атом хлора или брома.

Такие соединения можно рассматривать или как производные фтористого винила, или как фторпроизводные соответствующих галоидных винилов или галоидных винилиденов. Прѣдставляло интерес выяснить как влияет замена атома водорода в этих соединениях атомом фтора на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров. В качестве объектов исследования нами были выбраны 1,1-дихлор-2-фторэтилен, 1-хлор-2-фторэтилен, 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен. Синтез этих соединений осуществляли следующим образом:



Мы попытались полимеризовать полученные фторпроизводные нагреванием при 100° в присутствии перекиси бензоила, гидроперекиси кумола и динитрила азонизомасляной кислоты в атмосфере азота. Оказалось, что 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен в этих условиях полимеров не образуют; 1,1-дихлор-2-фторэтилен и 1-хлор-2-фторэтилен полимеризуются в присутствии перекиси бензоила. В присутствии катализаторов катионной полимеризации (SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3) полимеризуется только 1,1-дихлор-2-фторэтилен; остальные мо-

номеры, упомянутые выше, полимеров не образуют. Под влиянием элементоорганических катализаторов, таких как смесь триэтилалюминия с четыреххлористым титаном или трибутилбор, полимеризуется также только 1,1-дихлор-2-фторэтилен. Аналогичный результат был получен и при полимеризации в эмульсии в присутствии персульфата калия или трибутилбора.

Термическая полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена протекает очень плохо и после 80 часов полимеризации (5 часов при 70°, 11 часов при 100° и 64 часа при 120°) выход полимера составляет всего 2%. При тех же условиях, но в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, полимер образуется с выходом 18%. Выход полимера сильно зависит от концентрации катализатора, о чем свидетельствуют результаты опытов, проведенных в указанных выше условиях, но при различной концентрации перекиси бензоила (см. табл. 1).

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена на выход полимера была проведена серия опытов при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила; результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 1

Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена в присутствии перекиси бензоила

Концентрация инициатора в мол. %	Выход полимера в %
0,0	2,0
0,2	9,4
0,4	15,8
0,6	16,6
0,8	17,4
1,0	18,1

Таблица 2

Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при 100°

Продолжительность полимеризации в мин.	Выход полимера в %
30	3,2
60	6,8
90	9,8
120	10,7
150	12,0
180	12,2
300	12,3
600	12,5

Из таблицы 2 видно, что выход полимера возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, причем повышение выхода происходит в течение первых трех часов, после чего выход остается постоянным. Это объясняется, по нашему мнению, тем, что в течение первых трех часов прибавленная к мономеру перекись бензоила полностью или почти полностью разлагается и далее происходит чисто термическая полимеризация. Такое объяснение хорошо согласуется с данными Бартлета и Нозаки [11,12], изучавших разложение перекиси бензоила в различных растворителях и установивших, что при 79,8° в течение 4 часов разлагается 35% перекиси бензоила, растворенной в тетрачлорэтилене. Естественно, что при 100° разложение перекиси бензоила идет с большей скоростью. Для

подтверждения высказанного объяснения резкого замедления полимеризации после трехчасового нагревания при 100° мы провели полимеризацию 1,1-дихлор-2-фторэтилена в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при 50° , т. е. при такой температуре, при которой распад перекиси бензоила протекает весьма медленно. Полимеризация при 50° продолжалась в общей сложности 800 часов с перерывами через каждые 12—14 часов на 10—12 часов; во время этих перерывов ампулы, в которых проводили полимеризацию, хранили в холодильнике, чем практически сводилась на нет полимеризация во время этих перерывов. Полученные результаты приведены в таблице 3; на основании этих результатов вычислена константа скорости полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена как реакции первого порядка.

Из таблицы 3 видно, что константа скорости полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена весьма мала; она приблизительно на два порядка меньше константы скорости полимеризации метилметакрилата, проведенной при весьма близких условиях (50° , концентрация перекиси бензоила 0,41 мол. %). Среднее значение константы скорости полимеризации, вычисленное нами по данным Шульца и Хорборта, равно $1,87 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ [13].

Для полученных полимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена и 1-хлор-2-фторэтилена были определены температуры стеклования (T_g) и молекулярные веса. Полимер 1,1-дихлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, имеет T_g 47° и молекуляр-

ный вес 4860, а полимер, полученный полимеризацией при 50° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила имеет T_g 71° и молекулярный вес 7560. Таким образом, увеличение молекулярного веса полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена с 4860 до 7560 приводит к повышению T_g на 24° . Полимер 1-хлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при 50° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила, имеет T_g 77° и молекулярный вес 8600.

Нами были получены сополимеры 1,1-дихлор-2-фторэтилена со стиролом, хлористым винилиденем, метилметакрилатом, акрилонитрилом, 2-метоксистиолом и 2-этоксистиолом; сополимеры 1-хлор-2-фторэтилена со стиролом, метилметакрилатом и акрилонитрилом; 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и акрилонитрилом и сополимер 1-бром-2-

Таблица 3

Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при 50° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила

Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	Константа скорости $K_1 \cdot 10^7 \cdot \text{сек}^{-1}$
1	0,1	2,56
3	0,3	2,77
7	0,6	2,38
20	1,7	2,34
40	3,4	2,38
60	5,06	2,39
80	6,83	2,45
200	17,00	2,59
350	26,74	2,47
500	36,45	2,52
800	50,90	2,47
среднее		2,48

фторэтилена с акрилонитрилом. Сополимеризацию проводили или в блоке в присутствии перекиси бензоила, или в эмульсии в присутствии персульфата калия. У полученных сополимеров были определены T_c и была отмечена интересная особенность сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и алкоксистиролами. Сополимеры полученных нами фторгаллоидэтиленов с метилметакрилатом имеют T_c 105—115°, т. е. ниже T_c полиметилметакрилата, что хорошо согласуется с известным положением, что T_c сополимера лежит ниже T_c наиболее высокоплавкого полимера из полимеров, полученных из мономеров, взятых для синтеза сополимера. Однако в случае сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и алкоксистиролами это правило нарушается и все полученные сополимеры имеют T_c выше T_c полистирола или T_c полимера фторгаллоидэтилена и равную во всех случаях 100°. Мы предполагаем, что такое повышение T_c является следствием более плотной упаковки полимерных молекул в результате образования связей типа водородной связи между атомами фтора одной полимерной цепи и атомами водорода бензольного ядра другой полимерной цепи. В силу неупорядоченного строения сополимеров такие связи образуются, по-видимому, весьма редко и вследствие этого T_c повышается всего на 20° (по сравнению с T_c полистирола). При смешении полимеров, например, полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена и полистирола, повышения T_c не наблюдается и термомеханическая кривая дает две T_c , отвечающие T_c полистирола и полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена. Продукт сополимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена и стирола, полученный в результате полимеризации смеси 95 мол % стирола и 5 мол % 1,1-дихлор-2-фторэтилена, т. е. при большом избытке стирола, также имеет две T_c , отвечающие T_c полистирола (80°) и T_c сополимера стирола с 1,1-дихлор-2-фторэтиленом, что указывает на образование смеси сополимера с полистиролом.

Для оценки влияния введения атома фтора в молекулы хлористого винилидена, хлористого винила и бромистого винилидена на способность к полимеризации нами были определены относительные активности этих мономеров при сополимеризации со стиролом. Нами была принята методика, описанная Майо и Льюисом [14]; вычисление значений относительных активностей проводилось по формуле

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2^0]}{[M_1^0]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p [M_1]/[M_2]}{1-p [M_1^0]/[M_2^0]}}{\lg \frac{[M_2^0]}{[M_1^0]} + \lg \frac{1-p [M_1]/[M_2]}{1-p [M_1^0]/[M_2^0]}}; \quad p = (1-r_1)(1-r_2)$$

где r_1 и r_2 —относительные активности мономеров, $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ — молярные концентрации мономеров в исходной смеси, $[M_1]$ и $[M_2]$ —мо-

лярные концентрации мономеров в момент прекращения полимеризации.

Степень превращения мономеров в сополимер не превышала 20%; полимеризацию проводили при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила. Полученные результаты приведены в таблице 4, где приведены также данные об относительных активностях хлористого винилидена и хлористого винила при сополимеризации со стиролом.

Таблица 4

Относительные активности мономеров при сополимеризации со стиролом

M_1	M_2	r_1	r_2	Ссылка
1,1-Дихлор-2-фторэтилен	стирол	$0,03 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,1$	—
Хлористый винилиден	стирол	$0,14 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	[18]
1-Хлор-2-фторэтилен	стирол	0	42 ± 4	—
Хлористый винил	стирол	0,02	17 ± 3	[19]
1,1-Дибром-2-фторэтилен	стирол	0	$5,1 \pm 0,3$	

Сравнение относительных активностей 1,1-дихлор-2-фторэтилена и хлористого винилидена при сополимеризации со стиролом показывает, что относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена приблизительно в 8,5 раза меньше относительной активности хлористого винилидена. Таким образом, замена атома водорода в хлористом винилидене на атом фтора приводит к значительному понижению способности ненасыщенного соединения вступать в реакцию сополимеризации. На примере 1-хлор-2-фторэтилена видно, что замена атома водорода атомом фтора в хлористом виниле также приводит к понижению способности к полимеризации. Для проверки полученных результатов нами были определены относительные активности хлористого винилидена и 1,1-дихлор-2-фторэтилена, которые оказались равны $3,28 \pm 0,04$ и $0,25 \pm 0,05$, соответственно, т. е. относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена в этом случае в 13 раз меньше относительной активности хлористого винилидена, что достаточно хорошо согласуется с величиной, полученной при сополимеризации со стиролом.

Уменьшение склонности к полимеризации и сополимеризации при замещении атома водорода атомом фтора в хлористом винилидене и хлористом виниле может быть объяснено, по нашему мнению, понижением поляризуемости молекул ненасыщенных соединений, образовавшихся в результате такого замещения.

Экспериментальная часть

1,1,2-Трихлор-2-фторэтан. В четырехгорлую медную колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой, дефлегматором высотой 30 см и трубкой для продувания реакционной смеси воздухом, помещают 80 г хорошо высушенной трехфтористой

сурьмы и при энергичном перемешивании быстро вводят через капельную воронку 190 г 1,1,2,2-тетрахлорэтана и затем 15 г пятихлористой сурьмы. Колбу нагревают в бане со сплавом Вуда; когда температура достигает 130° начинается энергичная реакция и начинает отгоняться 1,1,2-трихлор-2-фторэтан. Температуру бани поддерживают при 130—140° и одновременно следят за тем, чтобы температура паров отгоняющейся жидкости не превышала 105—108°. После того как отгонка 1,1,2-трихлор-2-фторэтана прекратится, через реакционную смесь продувают сухой воздух для более полного выделения 1,1,2-трихлор-2-фторэтана из реакционной смеси. Дистиллат промывают 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой, затем 2—3 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют; собирают фракцию с т. кип. 101—103°. Выход 1,1,2-трихлор-2-фторэтана 83—85% от теоретического. По литературным данным 1,1,2-трихлор-2-фторэтан кипит при 101,8° [15], 103° [16].

1,1-Дихлор-2-фторэтилен. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 70 г 1,1,2-трихлор-2-фторэтана и через капельную воронку приливают небольшими порциями раствор изоамилата натрия в изоамиловом спирте, полученный из 11,5 г металлического натрия и 300 мл изоамилового спирта. Колбу осторожно нагревают в течение нескольких часов так, чтобы образующийся 1,1-дихлор-2-фторэтилен отгонялся равномерно. Полученный продукт перегоняют и получают 1,1-дихлор-2-фторэтилен с т. кип. 37,5°; выход 70 % от теоретического. По литературным данным 1,1-дихлор-2-фторэтилен кипит при 37,5° [17].

1-Хлор-2-фторэтилен. В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 50 г активированной цинковой пыли и 100 г этилового спирта. Колбу нагревают на водяной бане до 45—50° и затем приливают по каплям в течение часа 100 г 1,1,2-трихлор-2-фторэтана. Образующийся 1-хлор-2-фторэтилен конденсируют в приемнике, охлажденном смесью ацетона и сухого льда. Полученный 1-хлор-2-фторэтилен дважды перегоняют и получают вещество с т. кип. 10—11°; выход 85—90% от теоретического. По литературным данным 1-хлор-2-фторэтилен кипит при 10—12° [20].

1,1,2-Трибром-2-фторэтан. В трехгорлую медную колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором высотой 30 см, соединенным с прямым холодильником, помещают 70 г хорошо высушенной трехфтористой сурьмы и при энергичном перемешивании быстро вводят через капельную воронку 300 г 1,1,2,2-тетрабромэтана. Колбу нагревают в бане со сплавом Вуда до 140—150° и прибавляют 5—7 г брома; через полчаса отгоняют при остаточном давлении 60—70 мм образовавшиеся 1,1,2-трибром-2-фтор-

этан и 1,1-дибром-2,2-дифторэтан. Прибавление брома и отгонку фторсодержащих продуктов реакции повторяют до тех пор, пока не прекратится образование фторпроизводных. Общий расход брома равен 30—40 г. Дестиллат промывают 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой, 3—4 раза 15%-ным раствором соды и 2—3 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют. Собирают фракции с т. кип. 107—108 и 172—174°; выход 60—63%, а 1,1-дибром-2,2-дифторэтана 8—10% от теоретического.

По литературным данным 1,1,2-трибром-2-фторэтан кипит при 172—174° [21], а 1,1-дибром-2,2-дифторэтан — при 107,5° [22].

1,1-Дибром-2-фторэтилен. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и обратным холодильником, помещают 100 г 1,1,2-трибром-2-фторэтана и при перемешивании приливают по каплям в течение часа раствор 24 г едкого кали в 100 мл спирта. Перемешивают еще 1,5 часа, затем реакционную смесь фильтруют, фильтрат промывают несколько раз 10%-ной соляной кислотой, 3—4 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют. Собирают фракцию с т. кип. 90—90,5°; Выход 73—75% от теоретического.

По литературным данным 1,1-дибром-2-фторэтилен кипит при 90,3° [22].

1-Бром-2-фторэтилен. В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 30 г активированной цинковой пыли и 100 мл этилового спирта и в течение часа при перемешивании приливают 100 г 1,1,2-трибром-1-фторэтана; температуру реакционной смеси поддерживают такой, чтобы температура отгоняющихся паров была равна примерно 40°. Дестиллат несколько раз промывают ледяной водой, сушат сернокислым магнием и перегоняют. Выход 1-бром-2-фторэтилена с т. кип. 36° 85—90% от теоретического. По литературным данным 1-бром-2-фторэтилен кипит при 36° [23].

В ы в о д ы

1. Синтезированы 1,1-дихлор-2-фторэтилен, 1-хлор-2-фторэтилен, 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен.

2. Определена способность указанных мономеров к полимеризации и сополимеризации с другими мономерами.

3. Определена относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фтор- и 1,1-дибром-2-фторэтилена при сополимеризации со стиролом и 1,1-дихлор-2-фторэтилена при сополимеризации с хлористым винилиденом.

4. Найдено, что сополимеры 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом имеют температуру стеклования 100°, что превышает температуру стеклования

полистирола и полимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена и 1-хлор-2-фторэтилена. Аналогичная картина наблюдается у сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена с 2-метоксистириолом и 2-этоксистириолом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступило 1 III 1958

Институт органической химии
АН АрмССР.

Գ. Ս. Կոլեսնիկով և Մ. Հ. Ավետյան

1,1-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ, 1-ՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ, 1,1-ԴԻԲՐՈՍ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ ԵՎ 1-ԲՐՈՍ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՊՈԼԻՍԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՍԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ էթիլենի մի շարք ֆտորային ածանցյալներ ընդունակ են պոլիմերացման. միաժամանակ ոչինչ հայտնի չէ էթիլենի որոշ տիպի ֆտորային ածանցյալների պոլիմերանալու ընդունակության մասին:

Հոդվածում նկարագրված են այդ տիպի միացություններից՝ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1,1-դիբրոմ-2-ֆտորէթիլենի և 1-բրոմ-2-ֆտորէթիլենի սինթեզի մեթոդները և այդ միացությունների պոլիմերացման և սոպոլիմերացման մեր ուսումնասիրության արդյունքները:

Սինթեզած միացությունների սոպոլիմերացման պրոցեսի ուսումնասիրության հետևանքով որոշված է առաջին երեք միացությունների հարաբերական ակտիվությունը՝ ստիբոլի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ և առաջին միացության հարաբերական ակտիվությունը՝ վինիլիդենի քլորիդի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ:

Պարզված է, որ ստիբոլի հետ առաջին երեք միացությունների սոպոլիմերներն ապակիանում են 100°-ում, որը գերազանցում է և 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի և 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի պոլիմերների և պոլիստիբոլի ապակիանալու ջերմաստիճանները՝ նման պատկեր դիտվում է 2-մեթոքսիստիբոլի և 2-էթոքսիստիբոլի հետ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի սոպոլիմերների դեպքում:

Ապակիացման ջերմաստիճանի բարձրանալը կարող է լինել ջրածնի ատոմների և ֆտորի ատոմների միջև (ջրածնային կապի տիպի) միջշխալային կապերի գոյացման հետևանքը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Newkirk, J. Am. Chem. Soc. 68, 2467 (1946).
2. E. McBee, H. Hill, G. Bachmann, Ind. Eng. Chem. 41, 71 (1949).
3. J. D. Park, W. R. Lycan, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc. 73, 711 (1951).
4. A. L. Henne, F. Medgley, J. Am. Chem. Soc. 58, 882 (1936).

5. W. Harnford, R. Jouis, J. Am. Chem. Soc. 68, 2082 (1946).
6. A. L. Henne, R. P. Puh, J. Am. Chem. Soc. 70, 1025 (1948).
7. F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique (3) 33, 383, 456 (1901).
8. Германский пат. 677971 (1939) [С. А. 33, 6999 (1939)].
9. Английский пат. 461520 (1937) [С. А. 31, 7145 (1937)].
10. Ch. Zbl. 1899, 11, 281.
11. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 68, 1686 (1946).
12. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 69, 2299 (1947).
13. G. V. Schulz, G. Harborth, Ang. Chem, 59, 90 (1947).
14. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1894 (1944).
15. V. Grignard, Traite de chimie organique. Paris, 1935, v. 3, p. 335.
16. А. Я. Якубович, В. П. Шпанский, А. Л. Лемке, ЖОХ 24, 2257 (1954).
17. F. Swarts, Mem. couronnes Acad. roy. Belgique, 61, 44 (1901).
18. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc. 67, 1701 (1945).
19. K. W. Doak, J. Am. Chem. Soc. 70, 1525 (1948).
20. Американский пат. 2377297 (1945) [С. А. 39, 4081 (1945)].
21. F. Swarts, Bull. Soc. chim. (4) 25, 154 (1919).
22. F. Swarts, Rec. trav. chim. 17, 233 (1898).
23. F. Swarts, Mem. couronnes Acad. roy. Belgique, 61, 94 (1901).

Ր Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Ըճգեամուր և Զիգիկական քիմիա

Ա. Հ. Հակոբյան — Քթվածնի կաթոդային վերականգնման գերլարումը և էլեկտրաքիմիական պրոցեսների ակտիվացման էներգիան	141
Հ. Հ. Զալիսյան և Ն. Մ. Բելլերյան — Կալիումի պերսուլֆատի սեպեցիան գիլեթիլամինի հետ չազդողում II: Միջավայրի pH-ի ազդեցությունը սեպեցիայի արագության վրա:	153

Սնորգամական և մեալիտիկական քիմիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան և Հ. Ա. Աբրահամյան — Նատրիումի հիդրոմետալիկատի ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ջերմային ջրազրկման ուսումնասիրությունը	159
Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Գրիգորյան և Ս. Ա. Ղազարյան — Գազային խառնուրդների SO_2 , NO_2 և NO -ի անջատ որոշումը	169

Օրգանական քիմիա

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: չազդողում IX. 1,3-Դիբրոմ-5-ալիօքսի-2-պենտենների փոխարկումները	177
Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բաղդանյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: չազդողում X: Երկրորդային ածխնների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին և սուպցված պցետիլենային ածխապիրտների եթերների հիդրատացումը	183
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան և Ն. Խ. Խաչատրյան — Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածանթյանների ընդգծվածում: չազդողում II: Մի քանի 5-ալիօքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների ածխաէթերների սինթեզը	193
Գ. Ս. Կոլեսնիկով և Մ. Գ. Ավետյան — 1,1-Դիբրոմ-ֆորեթիլենի, 1-բրոմ-2-ֆորեթիլենի, 1,1-դիբրոմ-2-ֆորեթիլենի և 1-բրոմ-2-ֆորեթիլենի սինթեզը պոլիմերացումը և սոպոլիմերացումը	201

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Общая и физическая химия

А. У. Аюпян — Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов	141
О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлярян — Реакция персульфата калия с диэтиламин. Сообщение II. Влияние pH среды на скорость реакции	153

Неорганическая и аналитическая химия

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян и А. А. Абрамян — Изучение термического обезвоживания гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	159
М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян и С. А. Газарян — Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях	169

С. А. Вартанян и А. О. Тосунян—Химия винилацетилен. Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2	177
С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян—Химия винилацетилен. Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетилснвых амноспиртов	185
А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение II. Синтез аминэфиров некоторых 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот	193
Г. С. Колесников и М. Г. Аветян —Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтн лена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дибром-2-фторэтилена и 1-бром-2-фторэтилена	201

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՅԻՒՄ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. թարգմաղ), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան (Խմբագրի անդակալ), Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագր), Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան:

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 06221	Заказ № 262	Изд. № 1590	Тираж 650
----------	-------------	-------------	-----------

Сдано в набор 4/VI 1958 г., подписано к печати 23/VII 1958 г.
6,2 печ. л.

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