

ՀԱՅԿԱՆԻ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱՐՏԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ԳԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Органическая химия

С. А. Варташян и А. О. Тосунян—Химия винилацетилена. Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алякоксипентенов-2	177
С. А. Варташян и Ш. О. Баданян—Химия винилацетилена. Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетилсновых аминоспиртов	185
А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение II. Синтез аминоэфиров некоторых 5-аллоксиметилензофуран-2-карбоновых кислот	193
Г. С. Колесников и М. Г. Авоян—Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэттилена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дигром-2-фторэттилена и 1-бром-2-фторэтилена	201

ԵՐԱՎՐՈՎԿՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլուխացր), Ա. Հ. Ալշուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Բաղդասյան (իմբազը անդակալ), Վ. Մ. Բառյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջօյան (պատմ. իմբազէր), Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Վ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Варташян, 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 избор 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.

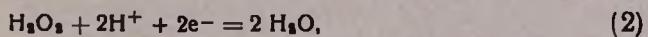
Реакция катодного восстановления кислорода является самостоятельным электрохимическим процессом, протекающим с непосредственной ионизацией кислорода. Она имеет большое практическое значение для гальванических элементов с воздушной деполяризацией, для коррозии металлов в присутствии воздуха и т. д.

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

В кислой среде этими стадиями будут реакции



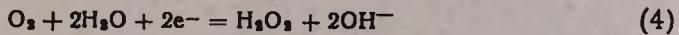
и



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.

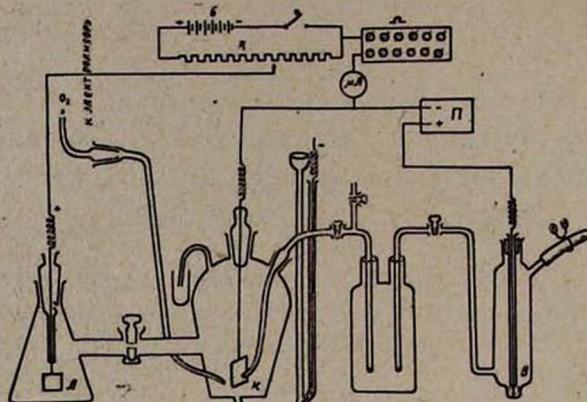


Рис 1. Схема установки.

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 Ω , 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 двухкратной 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 изготавлялся 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 н. (0,5 м) H_2SO_4 и 1 н. NaOH . Электродом сравнения для кислой среды

служил сернокислый ртутный электрод Hg_2SO_4-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 приготавливались на дважды перегнанной воде из химически чистых препаратов. Опыты были произведены без перемешивания жидкости.

Результаты опытов

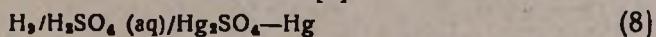
Перенапряжение катодного восстановления кислорода определяется уравнением

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

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



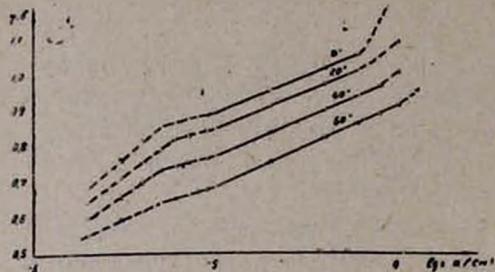
Для вычисления значений перенапряжения в растворе 1 н. $NaOH$ использованы э. д. с. цепи



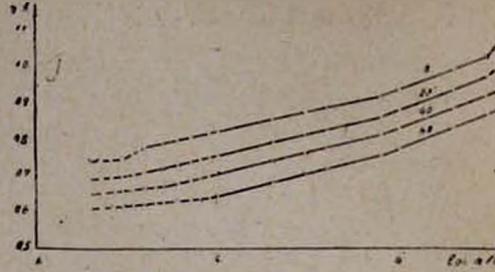
которые были определены из термодинамических данных [9] для реакции



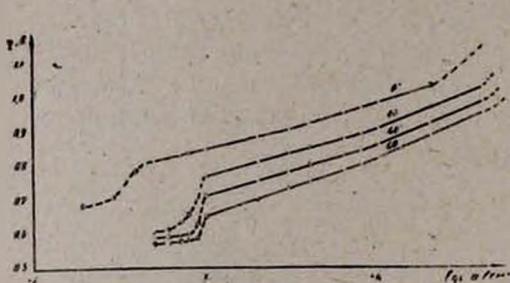
Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока при разных температурах показана на рисунке 2 для кислой среды и на рисунке 3 для щелочной среды.



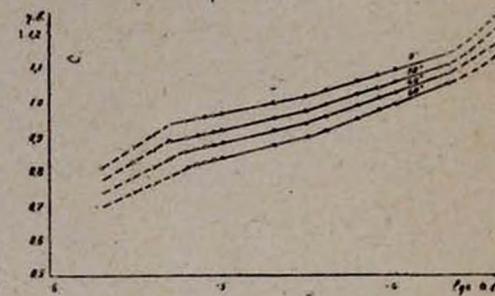
a)



b)

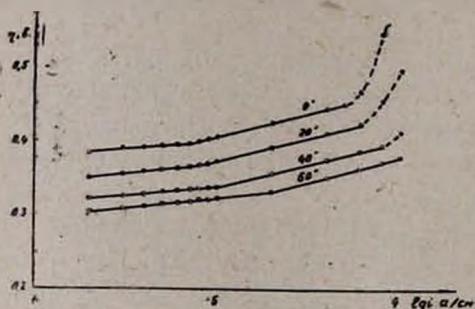


c)

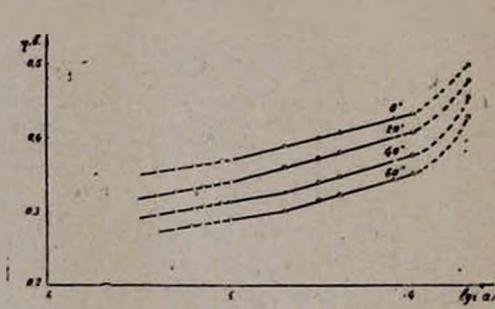


d)

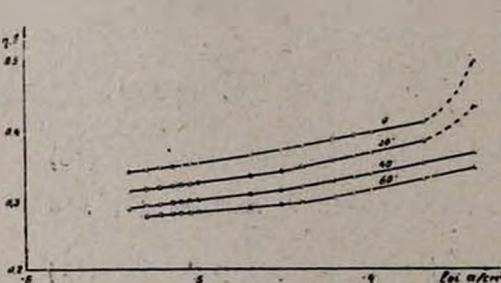
Рис. 2. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода от логарифма плотности тока в растворе 1,0158 н. H_2SO_4 при разных температурах:
а) ртуть, б) платина, в) золото и д) серебро.



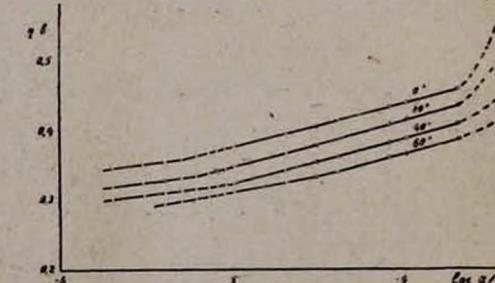
d)



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 $i = 1^a/cm^2$ $a = \eta$.

В кислой среде первый участок начинается при $i \approx 5 \cdot 10^{-6} a/cm^2$, а второй — при $i \approx 5 \cdot 10^{-5} a/cm^2$. В щелочной среде первый участок начинается при $i \approx 2 \cdot 10^{-6} a/cm^2$, а второй — при $i \approx 2 \cdot 10^{-5} a/cm^2$. 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	1,0153 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

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

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

* Кроме вышеуказанных участков, у ртутного и серебряного электродов, начиная с плотности тока $i = 2 \cdot 10^{-6} a/cm^2$ до $i = 5 \cdot 10^{-6} a/cm^2$, 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°		60°	
	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 1.

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 , IgI 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

$$i = k [\text{O}_2] e^- \frac{\varphi_k F}{2RT} \quad (14)$$

где k —постоянная, а $[\text{O}_2]$ 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

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-]} \quad (15)$$

Согласно диффузионной кинетике, концентрация перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]$ выражается формулой

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{i\delta}{2FD}, \quad (16)$$

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

Подставляя значение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 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 Красильщиком 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 Красильщика, 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 независящей от температуры величиной γ .

Из уравнения (22) получаем:

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

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.

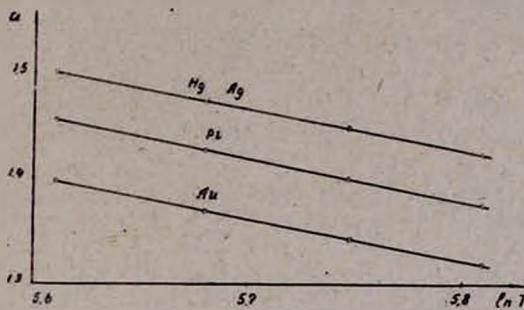


Рис. 4. Зависимость a от $\ln T$ для первого участка кривых η , $\lg I$ ртутного электрода в растворе 1,0158 н. H_2SO_4

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, ккал/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	25000	10700

Таблица 8

Энергия активации, кал/моль, второй участок.

Электроды	1,0158 н. H_2SO_4		1 н. NaOH	
	A _o	A	A _o	A
ртуть	13000	6800	20900	12500
платина	13100	6900	20300	12200
золото	13200	7000	20900	12400
серебро	13800	6500	20900	12200

Величины A для первого участка, а также для второго участка кривых η , $\lg I$ различных металлов близки между собой.

Интегрирование уравнения (21) дает:

$$I = Be^{-\frac{A}{RT}} \quad (27)$$

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

$$\lg B = \lg I + \frac{A}{2,303 RT} \quad (28)$$

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	$2 \cdot 10^5$
платина	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	14	$1 \cdot 10^5$
золото	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	17	$2 \cdot 10^5$
серебро	$2 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	10	$1 \cdot 10^5$

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 , $\lg I$.

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.

Выводы

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 а и б. 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 possibility имеет место электрохимическая поляризация.

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

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра физики

Поступило 25 IV 1958

Ա. Հ. Ճակոբյան

ԹԹՎԱԾՆԻ ԿԱԹՈԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՄԱՆ ԳԵՐԼԱՐՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԿԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ Է Ն Ե Ր Գ Ի Ա Ն

Ա մ փ ռ փ ռ լ

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

Տարրեր ջերմաստիճաններում մնդիկե, պղատինե, ոսկե և արծաթե էլեկտրոդների վրա թթվածնի կաթոդային վերականգնման գերլարման ուսումնասիրությամբ մենք նպատակ ենք ունեցել պարզել այդ պրոցեսի մեխանիզմը և հաշվել ակտիվացման էներգիաների ու նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիշների մեծությունները: Ելեկտրոդների պոտենցիալները չափելիս օգտվել ենք կոմպենսացիոն մեթոդով, բարձր գիմադրության ունեցող ՊՊԴ-1 տիպի պոտենցիոմետրով:

Զափումները կատարվել են H_2SO_4 , 1,0158-ն և $NaOH$ -ի շրային նորմալ լուծություն, մաքուր թթվածնի միջավալրում 1 մթ. ճնշման տակ՝ 0, 20, 40°, 60°C ջիրմաստիճաններում: Թթվային միջավալրում համեմատության համար որպես էլեկտրոդ վերցվել է Hg_2SO_4-Hg , իսկ հիմնալին միջավալրի համար՝ $HgO-Hg$: Դիֆուզիոն-թերմոդիֆուզիոն պոտենցիալներից խուսափելու համար թե՛ այդ էլեկտրոդը և թե՛ բևեռացող սիստեմը պարունակում էին նույն լուծություն և պահպան էին միևնույն ջերմաստիճանում:

Դ, լց կորերի առաջին հատվածներում, թթվալին միջավալրի համար տեղի ունեն (1) կամ (4), իսկ կորերի երկրորդ հատվածում՝ (2) կամ (5) ռեակցիաները:

3—6 աղյուսակներում տարրեր ջերմաստիճաններում ծ-ի և շ-ի արժեքները ցույց են տալիս, որ կախումը դ, լց կորերի առաջին հատվածի համար թթվալին միջավալրում շ-ն մոտ է 0,5-ի, հիմնալին միջավալրում՝ շ-ի: Երկրորդ հատվածների համար թթվալին միջավալրում այն մոտ է 0,25-ի, իսկ հիմնալին միջավալրում՝ 1-ի:

$\gamma = 2$ համապատասխանում է հիմնալին միջավայրի համար դ, լց կորերի առաջին հատվածի այնպիսի թեքությունը, որի գեպքում էլեկտրոդի պոտենցիալը հավասարակշռության մեջ է գտնվում (4) ուսակցիալի նկատմամբ և այդ ժամանակի հոսանքի խոտությունը որոշվում է H_2O_2 գիֆուզիալի արագությամբ: Ալդափիսի երեսությունում գիֆուզիալի կոնցենտրացիոն թիստացման ժամանակի, որտեղ γ ցուց է տալիս տվյալ վերականգնման ռեակցիալին մասնակցած էլեկտրոդիների թիվը: Կորերի մնացած մասերում, հավանաբար տեղի ունի էլեկտրաքիմիական լինիուացումը, ընդ որում $\gamma = \alpha$, որտեղ α էլեկտրոդալին պրոցեսի փոխանցման գործակիցն է: Որոշակիորեն կարելի է ասել, որ կորերի առաջին հատվածում թթվալին միջավայրի համար տեղի ունի $O_2 + e^- = O^{2-}$ ստաղիան, որի գեպքում $\gamma = \alpha = 0,5$, 7 և 8 աղլուսակներում բերված են ռեալ ակտիվացման էներգիաների մեծությունները $20^\circ C$: $I = 1 \cdot 10^{-5}$ ա/սմ², կորի առաջին և $I = 1 \cdot 10^{-4}$ ա/սմ² կորերի երկրորդ հատվածների համար:

Առ հաշվելիս օգտվել ենք (26) հավասարումից, որտեղ $\frac{da}{d\ln T}$ որոշվել է փորձի տվյալների հիման վրա որպես ա և $\ln T$ կախության արահարարող ուղղի թեքություն:

Վերը նշված աղյուսակներից երեսում է, որ տվյալ միջավայրում տարբեր մետաղների ակտիվացման էներգիաները A բավականաչափ մոտ են միմիանց:

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярографический 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); З. А. Иофа, Я. Б. Шимшевович, 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. Тэмкин, ЖФХ 22, 1081 (1948).
11. М. И. Тэмкин, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, стр. 18.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. 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

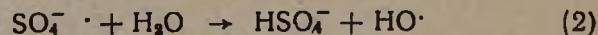
Сообщение II. Влияние pH среды на скорость реакции

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 о-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 н-дибутиламином протекает весьма медленно, а в сильно-щелочной среде ($\text{pH}=14$) она значительно ускоряется. В случае слабо-щелочного диэтаноламина* 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 $\text{pH}=1$, 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.

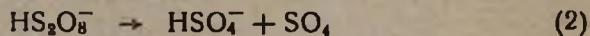
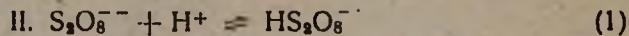
Нет сомнения, что реакция среды, влияя на свойства как перекиси, так и восстановителя, меняет механизм взаимодействия между ними. Обстоятельным исследованием влияния реакции среды на механизм термического распада персульфата калия занимались Кольтгофф и Миллер [8]. Они показали, что в щелочных и нейтральных

* 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 $\text{pH} \approx 1, 3$ и 4 , б) персульфата калия с сернокислой солью диэтиламина в водных растворах аммиака при $C_{\text{NH}_3} = 0,1401$ 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 алкалиметрически (индикатор-метиловый красный). В ряде опытов определялся также персульфат иодометрически, по известной прописи (взаимодействие с KJ 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°С. 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°.

В течение четырех суток персульфат реагирует с сернокислой солью диэтиламина при концентрации аммиака в растворе $C_{\text{NH}_3} = 0,1401 \text{ мол/л}$ ($\text{pH} \approx 11$) на 13%, при $C_{\text{NH}_3} = 0,2357 \text{ мол/л}$ ($\text{pH} \approx 11,3$) 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 $C_{\text{NH}_3} = 0,1780 \text{ мол/л}$ всего на 2,8%. (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 $\sim 10 - 16\%$, 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 минутах, 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

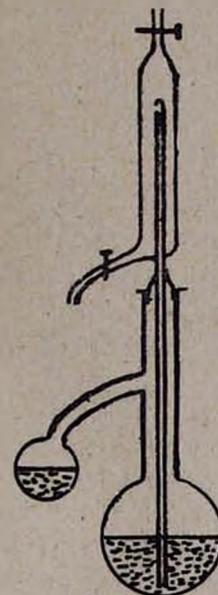


Рис. 1.

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

Для количественной характеристики последней зависимости на

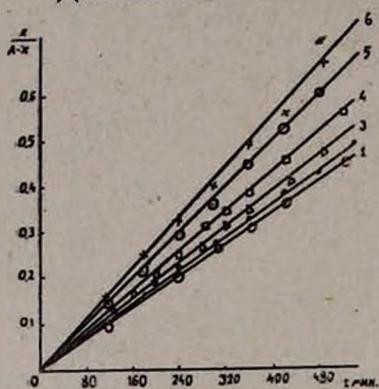


Рис. 2. Концентрация едкого кали: 1—0,0470 мол/л; 2—0,0948 мол/л; 3—0,1976 мол/л.; 4—0,4936 мол/л; 5—0,7980 мол/л; 6—0,8506 мол/л.

рисунке 3 на оси ординат отложены зна-

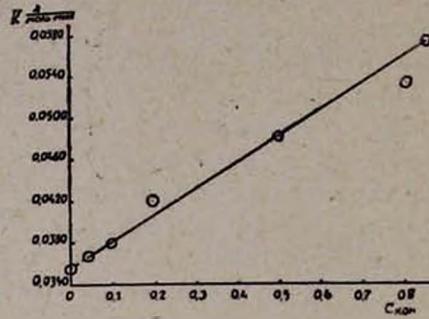


Рис. 3.

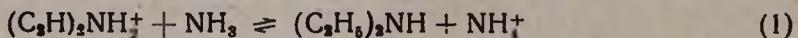
ка, а на оси абсцисс—концентрации ед-

кого 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 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$, реакция между ними практически не протекает*; 2) в щелочных (аммиачных) растворах ($\text{pH} \approx 11$ —11,3) реакция между персульфатом калия и сернокислым 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 диэтиламином протекает тем быстрее, чем большее концентрация щелочи в растворе. Зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации гидроокиси калия в растворе (см. рис. 3) можно выразить следующим уравнением

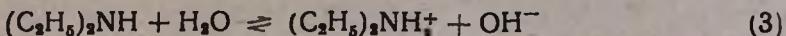
$$k = k_0 + bC_{\text{кон}}, \quad (2)$$

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 $k_0 = 0,0354 \frac{\text{л}/\text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{мин.}}$, а $b = 0,025 \frac{\text{л}/\text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{мин.} C_{\text{кон}}}$.

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

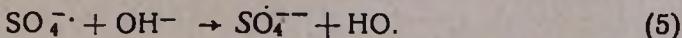


влево при значении константы равновесия этой реакции $K = 1,26 \cdot 10^{-3}$ и при $C_{\text{кон}} = 0,05-1 \text{ моль/л}$. Легко показать, что при этих условиях концентрация свободного амина почти независима от концентрации OH^- -ионов.

Наблюденное влияние щелочи на изучаемую реакцию нельзя также объяснить смещением равновесия



влево, т. к. уже при $\text{pH} > 7$ свыше 96% персульфата находится в виде $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — ионов [8]. Допущение образования свободных радикалов HO^+ 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).

Индифферентность иона $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ к персульфату указывает на то, что свободная молекула амина образует комплекс с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Влияние щелочи на изучаемую реакцию можно было бы объяснить допущением каталитического действия OH^- -ионов на распад комплекса амин-персульфат на конечные продукты реакции.

Выводы

- Установлено, что в реакции персульфат-диэтиламин (при комнатной температуре) сопряженная с амином кислота кинетически не активна.
- Обнаружена прямолинейная зависимость скорости реакции персульфата с диэтиламином от концентрации едкого кали.
- Дано объяснение каталитическому действию OH^- -ионов на эту реакцию.

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1957

Հ. Հ. Զալբիկյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ԿԱԼԻՊԻՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԴԻԷԹԻԼԱՍԻՆԻ ZTS

Հաղորդում II. Միջավայրի pH-ի ազդեցությանը ռեակցիայի արագության վրա

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է կալիումի պերսուլֆատ-դիէթիլամին ռեակցիայի արագությունը շրալին թթու և հիմնալին լուծուլթներում, ինչպես նաև կալիումի պերսուլֆատ—դիէթիլամոնիումի սուլֆատ ռեակցիայի արագությունը ամիակի շրալին լուծուլթներում, $C = 20^{\circ}$ -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 լուծուլթում պարունակվող կալիումի հիդրօքսիդի կոնցենտրացիային, ալտինքն՝

$$k = k_0 + bC_{\text{КОН}}$$

որտեղ k -ն արագության հաստատունն է KOH -ի տվյալ կոնցենտրացիայի գեպքում, k_0 -ն հաստատունն է, եթե $C_{\text{КОН}} = 0$, իսկ b -ն՝ ուղիղ գծի թեքության անկան տանգինսն է: Դիտված առնչությունը բացատրվում է նրանով, որ OH^- իոնը կատալիզում է ամին-պերօքսիդ կոմպլեքսի քայլալումը մինչև ռեակցիայի վերջնական պրոդուկտները:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Elbs, J. prakt. Chem. 48, 179 (1893).
2. S. Sethna, Chem. Rew. 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. Колтгоф. Объемный анализ. ГИЗ, Москва—Ленинград, 1932, стр. 393.
6. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, 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. Chém. Soc. 73, 3055 (1951).
9. Н. М. Бейлерян. Труды Ереван. Госуд. ун-та 60, 143 (1957).
10. D. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48, 374 (1926).

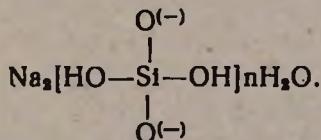
М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян и А. А. Абрамян

Изучение термического обезвоживания гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

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 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [1]. В этих системах установлено наличие ряда твердых фаз, а именно: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Матвеевым [2] на пиromетре 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 $130-150^\circ$, отвечающий выделению гигроскопической влаги, второй — при $640-650^\circ$, 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: $\text{Na}_2\text{O} — 17,92\%$, $\text{SiO}_2 — 17,23\%$, $\text{CO}_2 — 0,21\%$, $\text{H}_2\text{O} — 64,27\%$ (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.

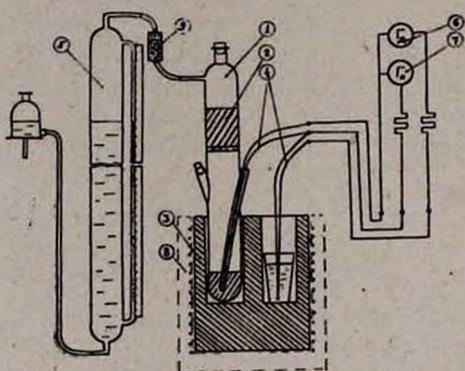


Рис. 1. Схема установки для нагревания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 . 1—реакционный сосуд, 2—гидрид кальций, 3—железный блок, 4—платина-платинородиевая термопара, 5—газовая бюретка, 6—гальванометр дифференциальный, 7—гальванометр простой, 8—печь, 9—ловушка.

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 устанавливается (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

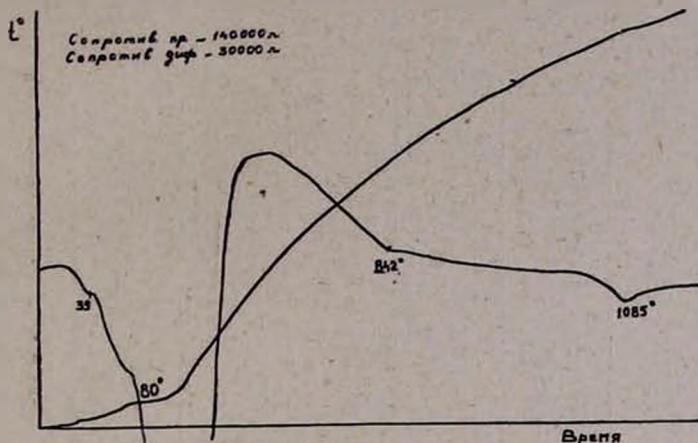


Рис. 2. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

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 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

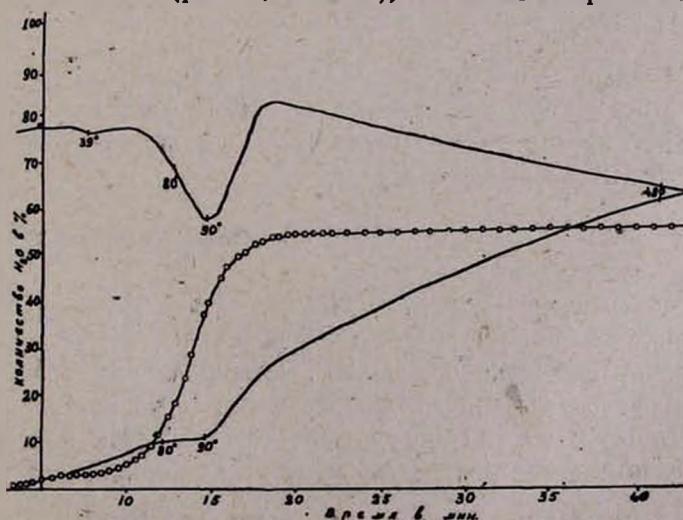


Рис. 3. Термограмма нагрева $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии CaH_2 .

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 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 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	0,379	0,757	17	266	50,5	35	293	55,6
3	0,757	1,042	17,5	272	51,7	36	293	55,6
4	1,042	2,27	18	278	52,7	37	293,5	55,7
5*	12	2,41	18,5	280	53,2	38	294	55,75
5,5	13	2,66	19	283	53,7	39	294	55,75
6	14	2,85	19,5	283,5	53,8	40	294,5	55,8
7	15	3,13	20	284	53,9	41	295	55,9
8	16,5	3,79	20,5	285	53,95	42	295,5	56,0
9	20	5,6	21,5	285,5	54,2	43	296	56,2
10*	29	6,35	22	286	54,3	44	296,5	56,3
10,5	33,5	7,59	23	286,5	54,3	45	297	56,4
11	40	9,57	24	287	54,4	46	297	56,4
11,5	51	11,95	25	287,5	54,49	47	297	56,4
12	63	14,62	26	288	54,5	48	297	56,4
12,5	77	18,0	27	289	54,6	49	297	56,4
13	95	22,1	28	290	54,9	50	297	56,4
13,5	116	28,5	29	290,5	55,1			
14	150	34,8	30	291	55,2			
14,5	184	39,7	31	291,5	55,3			
15	209	43,4	32	292	55,4			
15,5	229	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 термопары. Далее кривая плавно поднимается до полного обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, наступающего при 480°.

Метод изобарического 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 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, табл. 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

Таблица 2

В °С	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 индукци-

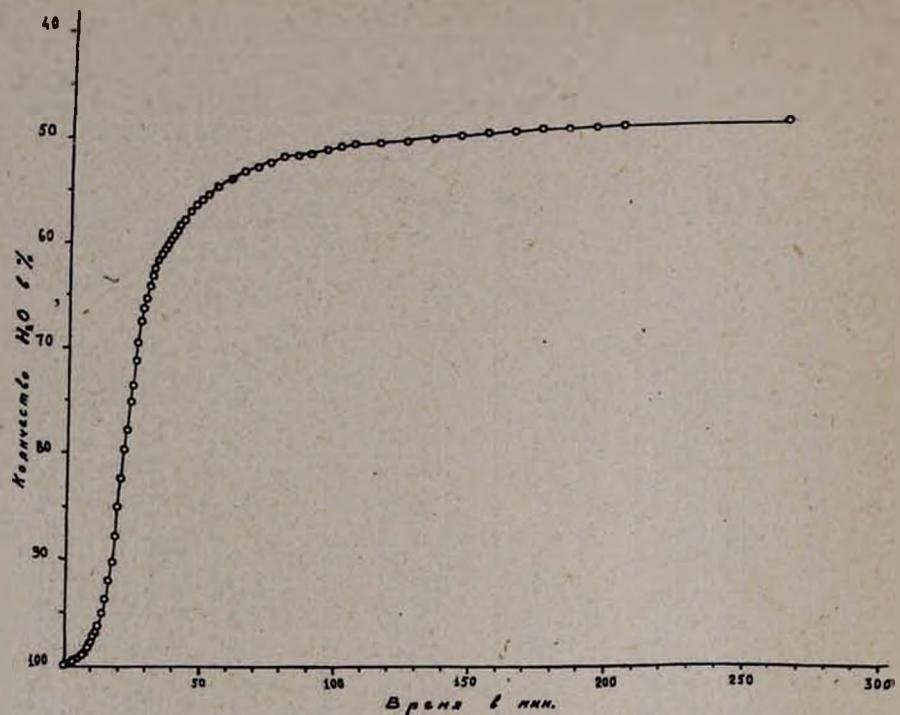


Рис. 4. Кривая изобарического обезвоживания гидрометасиликата натрия.

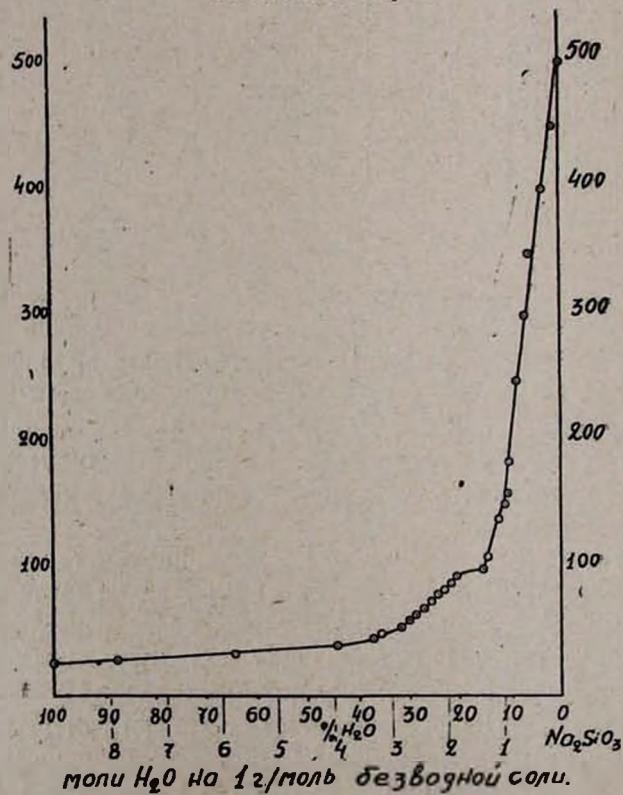


Рис. 5. Кривая нагревания гидрометасиликата натрия от 20 до 120°C.

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 измерением уменьшения 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.

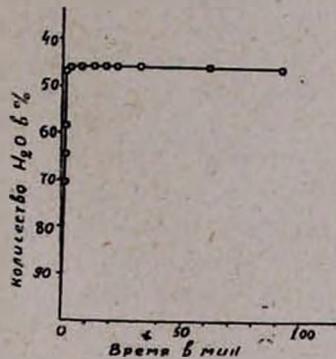


Рис. 6. Кривая быстрого нагрева гидрометасиликата натрия до 300°C .

Выводы

1. Изучен процесс термического обезвоживания гидрометасиликата натрия при помощи пиromетра 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. Ս. Աբրամյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ԶԵՐՄԱՑԻՆ ԶՐԱՋՐԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նեֆելինալին սիհնիտների կոմպլեքսալին մշակման պրոցեսում անջատվում է նատրիումի հիդրոմետասիլիկատ 9 մոլեկուլ զրի հետ միասին: Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում չերմալին շրագրկման ճանապարհով այդ մետասիլիկատից անջուր Na_2SiO_3 ստանալու պայմանների մշակումը:

Թեև $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիության դիագրամին նվիրված են մեծ քանակությամբ աշխատություններ, սակայն չկան տվյալներ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ չերմալին շրագրկման մասին: Մենք կատարել ենք այդ պրոցեսի ուսումնասիրման մի շարք փորձեր: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի չերմալին շրագրկումն 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 առնենք անջատվող զրի քանակը և բ) ուսումնասիրել ենք $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ իզոբարալին շրագրկումը, օգտագործելով Մակ-Բենի ձեափոխված կվարցին կշեռքը:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ը կալցիումի հիդրիդի ներկալությամբ տաքացնելիս ստացված տվյալները ցուց են տալիս, որ զրի հիմնական քանակության կորուստը՝ մոտ 5 մոլեկուլ, տեղի է ունենում մոտ 85°-ում: Այդ առանձնապես պարզ երկում է զրի անջատման կորի: Վրա, որը հատկապես ալդ չերմաստիճանում ունի մեծ թուշք գիպի վեր: Զրի հետագա կորուստը տեղի է ունենում հետեւալ կերպ. լոթերորդ մոլեկուլը հեռանում է 120°-ում, ութերորդը 220°-ում իսկ իններորդը միայն 480°-ում:

Չերմալին շրագրկման կորի ընթացքի փոփոխությունը դիտվում է ակսած 100°-ից: Աղի մեջ, կորի ալյոդիսի ուղղության փոփոխումից հետո, պահպանվում է 1,4 մոլ ջուր: Կորի ուղղության հետեւալ, ավելի թույլ փոփոխումը համապատասխանում է մեկ մոլեկուլ ջուր պարունակող բաղադրությանը: Նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի շրագրկումը 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 կվարցալին կշեռքի վրա ուղղակի տաքացնելով:

Մինչև 120° տաքացնելու դեպքում չերմալին շրագրկման կորը ոչ մեծ ինդուկցիոն պերիոդից հետո կտրուկ բարձրանում է վեր, հետագալում հասնում է հավասարակշռության՝ երկար ժամանակամիջոցում: Այս դեպքում կը շաքանակը կորցնում է սկզբնապես պարունակած զրի 50,8%:

Միաժամանակ կատարվել են աղի վիճակի վիզուալ դիտումներ:

Վերջնական նյութն իրենից ներկայացնում է կշեռքի թասի պատերին ամուր կազմ ապակենաման մի նստվածք:

Նատրիումի անջուր մետասիլիկատը փխրուն վիճակում ստանալու նույատակով մենք ուսումնասիրել ենք նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը համեմատաբար բարձր չերմաստիճանի (300°) վառարանի միջով արագործն անցկացնելու ճանապարհով: Այս դեպքում չերմալին շրագրկման պրոցեսն ավելի արագ է տեղի ունենում և վերջանում է 1,5 րոպեում: Հստ երեւլթին ալս

շերմաստիճանում նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը չի հասցնում հալվել և
իր բաղադրությունից անմիջապես անջատում է բլուրեղական ջուրը, վերածվե-
լով հեշտությամբ մանրացվող սպիռակ, փիլուն զանգվածի:

ЛИТЕРАТУРА

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. Матвеев, ЖФХ 27, 269 (1953); Растворимость стеклообразных силикатов на-
трия. Промстройиздат, Москва, 1957, стр. 12.
3. H. Lange, M. Stackelberg, Z. anorg. Chem. 256, 273 (1948); A. Grund, M. Plzy, Acta Cryst. 1952, 837.
4. E. Tillo, Angew. Chem. 63, 201 (1951); Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва,
1956, стр. 23.
5. L. Kopland, R. Bragg, J. Phys. Chem. 58, 1075 (1954); В. И. Спицкин, И. Д. Колли,
ЖНХ 1, 445 (1956).
6. А. Г. Еլուր, 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 низкоконцентрированных 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 .

* Колометрическое определение NO_2 и NO в случае газовых смесей NO_2 , NO , SO_2 неприменимо [5].

Известно, что скорость реакции окисления NO в NO_2 выражается уравнением [6]:

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

где k^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.

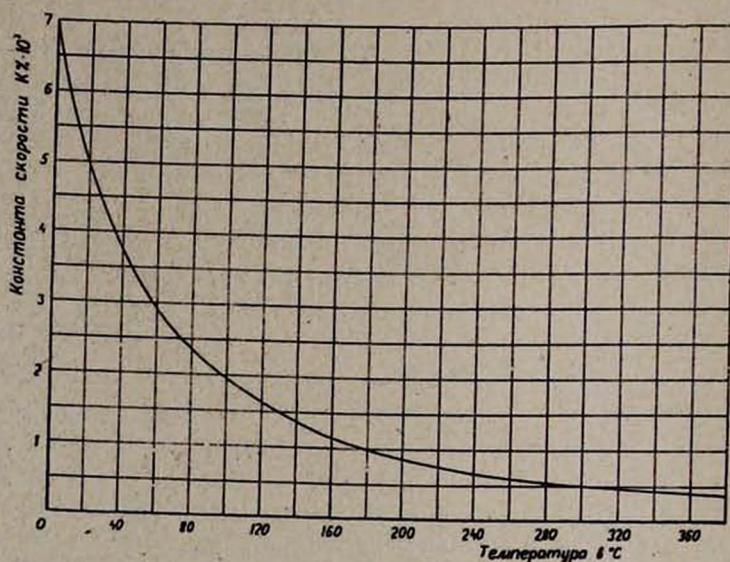


Рис. 1.

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

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

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 a (ур. 3), уравнение 2 принимает вид:

$$\alpha = k^0 \tau c b \quad (4)$$

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).

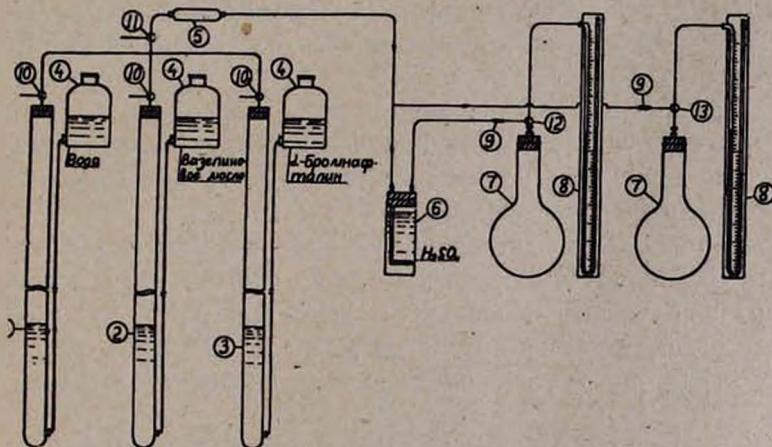


Рис. 2. Экспериментальная установка для раздельного определения NO , NO_2 и SO_2 в газовой смеси: 1 — газовая бюретка для NO ; 2 — для SO_2 ; 3 — для NO_2 ; 4 — уравнительные склянки; 5 — смеситель; 6 — барботер; 7 — эвакуированные колбы; 8 — манометры; 9 — капилляры; 10—13 — трехходовые краны.

Необходимая для опыта газовая смесь, соответствующая производственным газам, приготавлялась смешением SO_2 , NO_2 , NO , N_2 и O_2 с помощью газоизмерительных 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_4^{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 %			Состав газовой смеси по анализам в %			b	t	t° в
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO, NO ₂	Концентрация NO в %	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 по ступ. на анализ по расчету в %	Погрешность опыта в %			
					без учета окисления NO в NO ₂ во время опыта	NO ₂	NO	с учетом окисления NO в NO ₂ во время опыта
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).

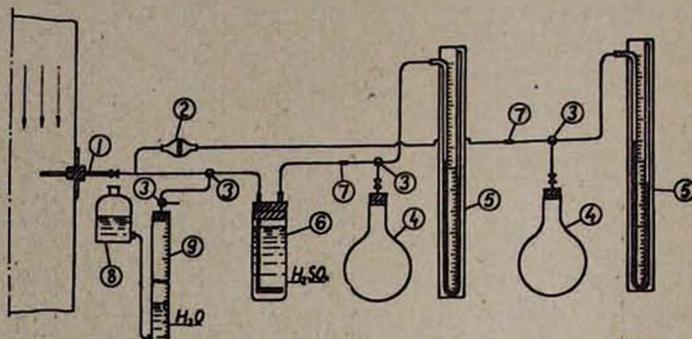


Рис. 3. Прибор для раздельного определения NO , NO_2 и SO_2 : 1 — газоотводная трубка; 2 — фильтр; 3 — трехходовые краны; 4 — круглодонные колбы; 5 — манометры; 6 — поглотитель $\text{NO} + \text{NO}_2$; 7 — капилляры; 8 — уравнит. склянка; 9 — газовая burette.

Схема основана на применении метода эвакуированных колб для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO и дозирования 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 газоизмерительной burette, заполненной газовой смесью N_2 и NO, производится лишь в случае отношения $\text{NO} : \text{NO}_2 \leqslant 1$; 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

- 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.

- 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

М. Г. Машуковъяновъ, Ф. З. Григорьевъ и О. О. Гашевъяновъ

**ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌԱՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ SO_2 , NO_2 , ԵՎ NO -Ի
ԱՆՁԱՑ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազոտի օքսիդի և երկօքսիդի եկվիմոլեկուլար հարաբերությունների դեպքում խիտ ծծմբական թթուն ազոտի օքսիդների լավ կլանիչ է: Այդ նկատի ունենալով, գազալին խառնուրդների անալիզի ժամանակ այն անց են կացնում խիտ ծծմբական թթվի լուծություն, որից հետո օդի օգնությամբ հեռացվում է թթվում լուծված ծծմբալին գազը: Այս եղանակով կատարված անալիզի արդյունքները զերարտադրելի չեն: Դա բացատրվում է SO_2 , գազի լրիվ հեռացման դժվարությամբ: Դրանից խուսափելու համար առաջարկված է դազը ներծծել երկու էվակուացված կոլրաների մեջ, որոնցից մեկից առաջ դրվում է ծծմբաթթվական կլանիչ:

Նշված մեթոդներով ազոտի օքսիդը երկօքսիդի վերածելը կանխելու նպատակով առաջարկվում է գազը ներծծել մեծ արագությամբ ($0,8-0,9 \text{ l}/\text{րոպ-պե}$): Բայց գազի ալդ արագությունների դեպքում իշխում է արարթթացիալի աստիճանը, որը կապված է մեծ սխալների հետ, հատկապես գազի ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում:

Գրականության մեջ բացակալում է SO_2 , NO_2 և NO գազերի անշատ անալիզի վերոհիշյալ թերություններից զերծ մեթոդ, իսկ $\text{NO}_2 > \text{NO}$ դեպքի 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 գազալին խառնուրդում (SO_2 , NO_2 , NO , O_2) ազոտի երկօքսիդի կոնցենտրացիան բարձր է ազոտի օքսիդի կոնցենտրացիալից:

Հաշվման մեր մեթոդի հիմքում ընկած է ազոտի օքսիդացման կինետիկ հավասարումը:

Առաջարկված մեթոդի կալի ստուգումը կատարված է փորձնական սարքի օգնությամբ (նկ. 2): Վերջինիս աշխատանքի հուսալիկությունը ստուգված է թթվածին չպարունակող գազալին խառնուրդով: Փորձի տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Թթվածին չպարունակող գազալին խառնուրդների հետ կատարված փորձերի արդյունքները, ինչպես նաև առաջարկված մեթոդի կալի ալդ տվյալների մշակումը, բերված են 2 աղյուսակում:

Փորձի ավլաները ցույց են տալիս, որ նույնիսկ համեմատաբար ցածր կոնցենտրացիաներում, փոքր ծավալային արագության դեպքում՝ $0,2 \text{ л/րոպի}$, փորձի սխալը, երբ հաշվի չի առնվում NO_2 -ի օքսիդացումը, հասնում է $20-30\%$ -ի, իսկ վերջինս հաշվի առնելու դեպքում ընդհանուր սխալն իշխում է $4-5\%$ -ի:

Հաշվի առնելով փորձնական սարքի հաշող աշխատանքը, ինչպես նաև այն հանգամանքը, որ լարորատորիական պայմաններում դժվար չէ 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: Ախեմալում նախատեսված է $\text{NO}_2 : \text{NO} > 1$ պայմանի ապահովումը գազաչափիչ խողովակի օգնությամբ, որը լցվում է NO_2 -ի կամ NO և N_2 -ի խառնուրդովի 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. Спиридиков, ЖХП 8, I (1931).
3. Н. Ш. Сафяулин, Хим. пром. 9, 274 (1952).
4. И. А. Алахов, Хим. пром. 7, 257 (1950).
5. Контроль производства серной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1942.
6. В. И. Атрошенко, 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. Каракин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947.

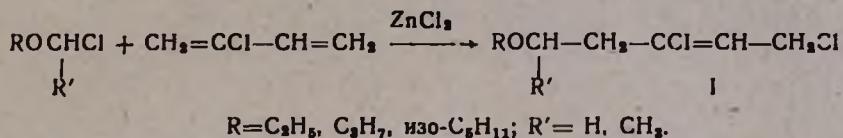
С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

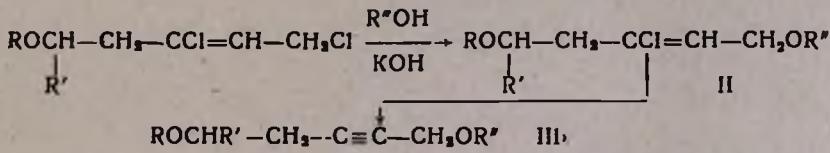
Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2

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.



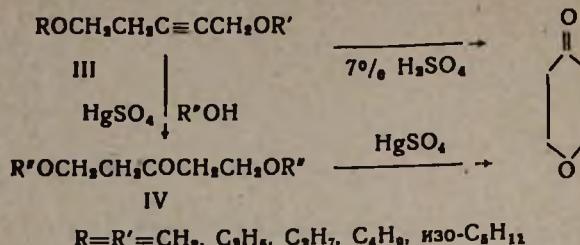
1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 (I, $\text{R}' = \text{H}$) при нагревании со спиртами в присутствии порошкообразного едкого кали вступают в реакцию только с первичным атомом хлора с образованием соответствующих эфиров (II).



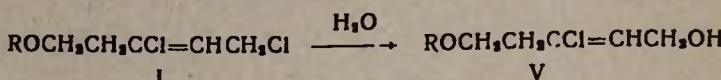
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}.$

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-диолов в 7%-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 получаются симметричные β,β' -диалкоксикетоны (IV). При этом алкоксильный радикал в кетонах соответствует радикалу спирта, являющегося растворителем для гидратации.

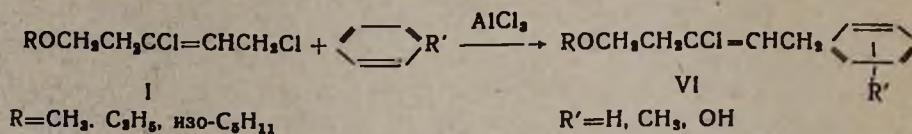


При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 (I) с 15%-ным водным раствором карбоната калия-натрия омыляется только первичный атом хлора и образуются 3-хлор-5-алкокси-2-пентен-1-олы (V).



$\text{R=C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$

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).

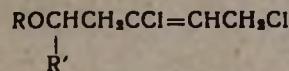
Экспериментальная часть

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.

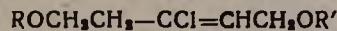
1,5-Диалкокси-3-хлорпентены-2 (II). В смесь порошкообразного едкого кали и соответствующего спирга при перемешивании и комнатной температуре добавлялся по каплям 1,3-дихлор-5-алкоксипентен-2 в течение 30—45 минут. Образо^вка произошла описанным на ми способом [1]. Синтезированные соединения приведены в таблице 2.

Таблица 1



R	R'	Колич. исх. веществ				Выход в %	T. кип. в °C	Давл. в м.м.	MR D		Анализ в %	
		2-хлорбу- тадиен-1,3 в г	хлорэфир в г	n ²⁰ _D	d ²⁰ ₄				найдено	вычислено	найдено	вычислено
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 ₆ 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

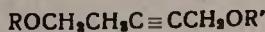
Таблица 2



R	R'	Колич. исх. веществ				Вых. в %	T. кип. в °C	Давл. в м.м.	MR D		Анализ в %		
		Дихлорид в г	Спирт в мл	KOH в г	n ²⁰ _D				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
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 ₆ 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 ₆ 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 ₆ H ₁₁	IC ₆ 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]	(фен- олов) 200 мл аце- тон.	33,8	19	28,0	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 °C	n_{D}^{20}	d_4^{20}	MR D		Анализ в %			
		Хлорэф. в %	Спирт в %	KOH в %					найдено	вычислено	найдено C	вычислено C	найдено H	вычислено H
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 ₂ H ₅	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, высушенны 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 зарядом 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 экстрагированы 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



$R=R'$	Кол. исх. веществ				T. кип. в °C	Давл. в м.м.	MR _D		T. пл. семикарбозона найдено	Анализ в %				
	акетатенов, содл. в г		соотв. спирт HgSO ₄ в г				вычислено	найдено		вычислено	найдено	вычислено		
	н.м.л.	н.м.л.	н.м.л.	н.м.л.			н.м.л.	н.м.л.		н.м.л.	н.м.л.	н.м.л.		
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	62,40	62,07		
C ₃ H ₇	15	60	2	78,9	114—115	7	1,4336	0,9381	56,20	56,30	244—5	61,99		
											65,34	10,70		
C ₄ H ₉	20	60	2	73,7	135—137	9	1,4391	0,9253	65,37	65,53	67,46	67,39		
											65,81	11,20		
iC ₆ H ₁₁	15	50	2	54,1	124—126	10	1,4402	0,9111	74,45	74,78	69,74	69,76		
									70,09		11,09	11,20		
											11,10			

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

C₇H₁₃ClO₂. 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} 1,4648; d_4^{20} 1,0540. MR_D найдено 46,75; вычислено 46,71.

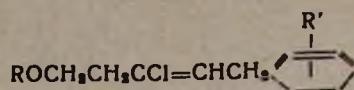
Найдено %: Cl 19,81

C₈H₁₅ClO₂. Вычислено %: Cl 19,61.

1-Арил-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Смесь определенного количества 1,3-дихлор-5-алкоксипентена-2, соответствующего ароматическому соединению 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 %	T. кип. в °C	Давл. в мм	n_{D}^{20}	d_4^{20}	MR D		Анализ в %	
		дихлорид в 2	аромат.	компонент в мл	AlCl_3 в 2						найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{CH}_3^{[1]}$	H	10	50	2	68,2	134—136	8	1,5230	1,0820	59,41	60,06	16,68	16,86	
C_2H_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	
C_2H_{11}	H	75	250	8	48,5	147—149	3	1,5010	1,0016	78,22	78,53	13,60	13,32	

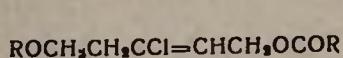


Таблица 6

R	R'	Кол. исх. веществ				Выход в %	T. кип. в °C	Давл. в мм	n_{D}^{20}	d_4^{20}	MR D		Анализ в %	
		дихлорид в 2	соль кисло-	ты в 2	Кислота в мл						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	H	40	16,1	40	52,1	102—103	14	1,4627	1,1460	42,95	42,22	19,66	19,89	
$\text{CH}_3^{[1]}$	CH_3	40	20	40	50,5	121—122	18	1,4585	1,1244	46,91	46,84	18,24	18,44	
C_2H_5	CH_3	40	25	40	57,5	120—121	14	1,4570	1,1015	50,99	51,46	16,56	17,19	

Выводы

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 получаются 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

Ա. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսումյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում IX. 1,3-ԴԻԽԼՈՐ-5-ԱԼԿՈՖՈՒ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցուց ենք տվել, որ մեթիլ-քլորմեթիլ-եթերները եթերի լուծութում, ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին: Այդ միացությունների նոր շարք ստանալու և նրանց քիմիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ներկա հոգ-վածում ցուց է տրվում, որ էթիլ-, պրոպիլ- և կոռամիլ-քլորմեթիլ-եթերները վերոհիշլալ եղանակով նույնպես միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին, առաջներով 1,3-ԴԻԽԼՈՐ-5-ԱԼԿՈՖՈՒ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՆՆԵՐ(1):

Ստացված 1,3-ԴԻԽԼՈՐ-5-ԱԼԿՈՖՈՒ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՆՆԵՐԸ սպիրտների հետ կծու կալիումի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյացնում են համապատասխան եթերներ (II):

1,5-ԴԻԽԱԼԿՈՖՈՒ-3-ՔԼՈՐ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՆՆԵՐԻ քլորաշրածին պոկելով ստացվում են համապատասխան ացետիլենալին 1,5-ԳԼԻԿՈՂԻՆՆԵՐԻ եթերները (III): Վերջիններս $7^{\circ}/_0$ -ոց ծծմբական թթվի մեջ մնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացիալի ենթարկելիս գոյանում են համապատասխան β,β' -դալկօքսիկետոններ, որոնք հիդրատացիալի պայմաններում ցիկլիզացիալի ենթարկվելով, տալիս են տետրահիդրո-4-պիրոն: Այն դեպքում, երբ հիդրատացիան կատարվում է $80-90^{\circ}/_0$ -ոց սպիրտների լուծուլթում, մնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ, գոյանում են ոչ-սիմետրիկ β,β' -դիալկօքսիկետոններ (IV), որոնք ռեակցիալի պայմաններում ենթարկվում են ալկոհոլիզի, ըստ որում գոյանում են սիմետրիկ β,β' -դիալկօքսիկետոններ: Կետոնի ալկօքսի ռադիկալը համապատասխանում է տվյալ ռեակցիալի համար վերցրած լուժիչ-սպիրտի ռադիկալին: 1,3-ԴԻԽԼՈՐ-5-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՆՆԵՐԸ $15^{\circ}/_0$ -ոց կալիում-նատրիումի կարբոնատի ջրային լուծությում ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով 1-հիդրօքսի-3-քլոր-5-ալկօքսի-2-ակենտեններ (V): 1,3-ԴԻԽԼՈՐ-5-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ԱԿԵՆՏԵԲԵՆՆԵՐԸ բենզոլում, տոլուոլում և ֆենոլում քիչ քանակով անջուր ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ տաքացնելիս վերոհիշլալ միացու-

Թլունների արոմատիկ կորիզը ենթարկվում է ալկիլման և տալիս է համապատասխան 1-արիլ-3-քլոր-5-ուլկօքսի-2-պենտեններ (VI):

1,3-Դիքլոր-5-ալյօքսի-2-պենտենների առաջնալին քլոր ատոմը ռեակցիայի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի և նատրիումի ֆորմիատի հետ, գոլացնելով էսթերներ:

ЛИТЕРАТУРА

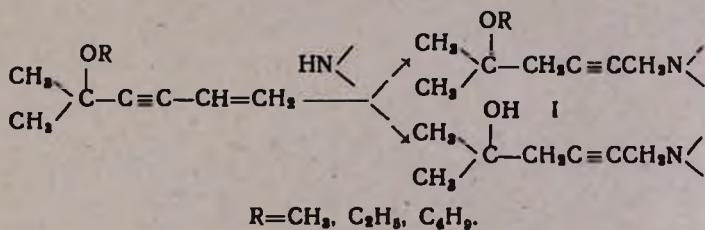
1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 495.

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

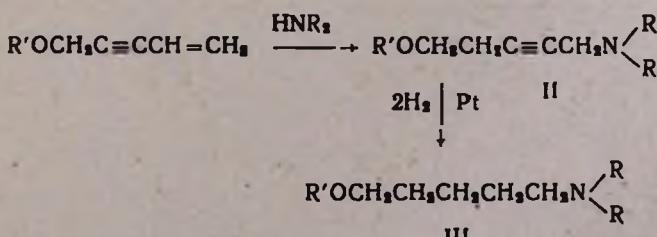
Химия винилацетилена

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

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



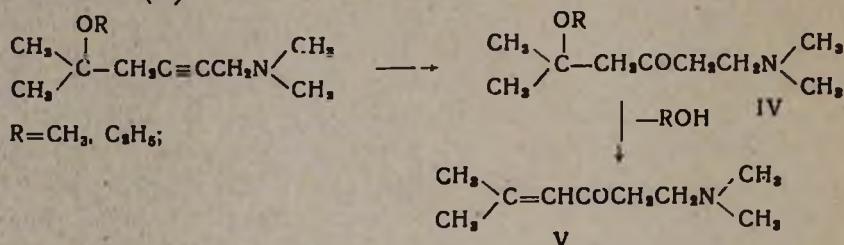
Интересно отметить, что гидролиз происходит только в случае эфиров третичных ацетиленовых аминоспиртов и абсолютно не имеет места в случае первичных.



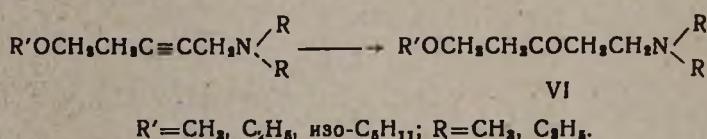
$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_{11}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

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.

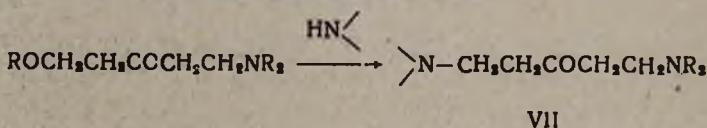
Установлено, что при гидратации эфиров ацетиленовых аминоспиртов в разбавленной серной кислоте, в присутствии сернокислой окиси ртути, вода присоединяется к тройной связи таким образом, что получаются соответствующие α -алкокси- β' -аминокетоны (IV). При этом третичные β -алкоксильные группы в условиях 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' -диметиламиноокетоны 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°С. 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 аминоацетиленовые 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. Поглощалось 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; η_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 смешания с известным образцом [4] депрессии не дает.

Гидрирование 1-диметиламино-5-этоксипентина-2. Аналогично вышеописанному гидрировались 6 г 1-диметиламино-5-этоксипентена-2. Поглощалось 1,9 л водорода вместо 1,7 л по теории. Получено 5,2 г 1-диметиламино-5-этоксипентана. Т. кип 70° при 9 мм; η_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 аминоспиртов. Смесь 10% серной кислоты, сернокислой окиси ртути и соответствующего эфира ацетиленового аминоспирта, 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 аминокетонов 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 диаминокетона

Таблица I

Эфиры аминоацетиленовых спиртов	Колич. исх. вещ.		Время нагревания в часах	Выход в %	T. 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							найдено	вычислено	найдено	вычислено
<chem>CC(C(=C)N(CCOC)C)OC</chem>	40	200	40	22	66-67	3,5	1,4595	0,8665	53,44	51,83	8,65 8,54	8,20
<chem>CC(C(=C)N(CCOC2)C)OC2</chem>	36	150	32	18	68-69	4	1,4582	0,8660	56,91	56,44	8,00 8,20	7,65
<chem>CC(C(=C)N(CCOC3)C)OC3</chem> (норм.)	20	100	34	9	86	8	1,4694	0,8644	67,91	65,81	6,76 6,96	6,56
<chem>CC(C(=C)N(CCOC4)C)OC4</chem>	19,2	110	36	57	84	25	1,4560	0,8765	43,79	42,72	10,19 10,21	9,92
<chem>CC(C(=C)N(CCOC5)C)OC5</chem>	21	110	31	52	78	11	1,4592	0,8764	47,93	47,33	9,02 9,04	9,03
<chem>CC(C(=C)N(CCOC6)C)OC6</chem>	31	160	100	31	96	7	1,4618	0,8698	58,01	56,55	7,88 7,80	7,66
<chem>CC(C(=C)N(CCOC7)C)OC7</chem>	27,6	110	35	33	102	10	1,4584	0,8622	58,03	56,57	7,77 7,88	7,65
<chem>CC(C(=C)N(CCOC8)C)OC8</chem>	18,6	160	60	20	113	9	1,4636	0,8641	65,08	65,93	6,56 6,45	6,63
<chem>CC(C(=C)N(CCOC9)C)OC9</chem>	36,4	110	34	31	93	10	1,4588	0,8580	62,96	61,18	7,41 7,00	7,10
<chem>CC(C(=C)N(CCOC10)C)OC10</chem>	30,4	160	34	17	115	13	1,4631	0,8630	71,70	70,40	5,83 6,08	6,08

Таблица 2

Аминокетон	Количество исх. вещ.		Время нагрев. в часах	Выход в %	T. кип. в °C	Давление в мм	MR D		о/о N	
	в мл	в фибр. аль- тиленового аминно- спирта					п _D ²⁰	d ₄ ²⁰		
<chem>CH3>C=CHCOCH2CH2N<CH3</chem>	13	65	6	64	65	2	1.4589	0.9035	47,00	47,24
<chem>CH3OCH2CH2COCH2CH2N<CH3</chem>	6,5	50	530	59	77	10	1.4518	0.9532	45,31	44,74
<chem>C6H5OCH2CH2COCH2CH2N<CH3</chem>	10	70	6	44	108	10	1.4562	0.9389	50,10	49,35
<chem>C6H5OCH2CH2COCH2CH2N<C6H5</chem>	12	70	6	42	125	7	1.4549	0.9251	71,63	71,20

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

Выводы

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

2. Показано, что присоединение идет по винилэтинильному ради-
калу в положении 1,4.

3. Установлено, что во время присоединения аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов в случае третичных эфиров про-
исходит частичный гидролиз с образованием соответствующего аце-
тиленового 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' аминоке-
тонов, причем в условиях опыта происходит отщепление третичных алкоксильных групп, находившихся в β -положении, а первичные β -ал-
коксильные группы при этом сохраняются полностью.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 XI 1957

У. Հ. Վարդանյան և Շ. Զ. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հագործում X. Երկրադային ամիսների միացումը վինիլացետիլենային սպիրաների երերներին և ստացված ացետիլենային ամինասպիրաների երերների նիղրատացումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցուց ենք տվել [1], որ վինիլացետիլենալին սպիրա-
ներն ամինների ջրալին լուծույթների հետ փակ ամպուլում տաքացնելիս բա-
վականին լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան ամինացետիլենալին սպիրաներ։ Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել ամինների միացումը վինիլացե-
տիլենալին սպիրաների եթերներին, քանի որ այն հնարավորություն կտար
ստանալ ամինացետիլենալին սպիրաների եթերներ, որոնք կարող են բիո-
լոգիական ակտիվ նյութեր հանդիսանալ։

Պարզվեց, որ ամինները վինիլացետիլենալին սպիրաների եթերներին
տվելի գժվար են միանում, ընդ որում ստացվում են ացետիլենալին ամինա-
սպիրաների եթերներ, իսկ երրորդային ացետիլենալին սպիրաների եթերների
դեպքում ստացվում են նաև ացետիլենային ամինասպիրաներ։ Հաստատված
է, որ ռեակցիայի պրոդուկտի ելքը փոքրանում է ալկօքսի ռադիկալի մեծաց-
ման հետ։ Ացետիլենային ամինասպիրաների եթերներն էթանոլի միջավայրում
պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի եր-

կու մոլեկուլ, առաջացնելով պարզ կառուց ունեցող ամինոսպիրտների հայտնի եթերներ, որը վիճակէթինիլ ռադիկալին 1, 4: դիրքում ամինների միացման ապացուց է, Հաստատված է, որ նուր ծծմբական թթվում սնդիկի սուլֆատի ներկալութիւնը ացետիլինալին ամինասպիրտների եթերների հիդրատացման ժամանակ շուրջ միանում է եռակի կապին ալյագես, որ ստացվում են համապատասխան 3-ալկօքսի-թ'-ամինակետոններ, ընդ որում երրորդալին սպիրտների եթերների դեպքում փորձի պարմաններում պոկվում են 3-ալկօքսի խմբերը և գոլանում ա, 3-չինագեցած թ'-ամինակետոններ:

Երկրորդալին ամինների և 3-ալկօքսիամինակետոնների փոխազդեցութիւն հետևանքով ստացվում են Յ, Յ'-տետրասակիլդիամինակետոններ:

Ալդ դիամինակետոնները, ինչպես և 3-ալկօքսի-թ'-դիմեթիլամինակետոնները կարող են ելանլութեր հանդիսանալ ֆիզիոլոգիապես ակտիվ տարրեր նլութերի սինթեզի համար:

ЛИТЕРАТУРА

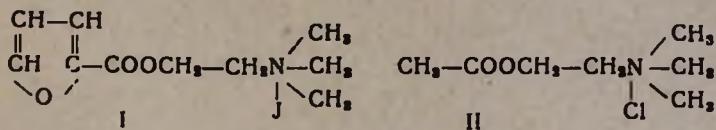
1. С. А. Вартанян, Ш. О. Бадакян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ IX, № 10, 107 (1956).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 2, 706 (1938); С. А. Вартанян, Н. В. Жен-мазорцян, Ш. О. Бадакян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 125 (1957).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
4. Clarke, J. Chem. Soc. 103, 1703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

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

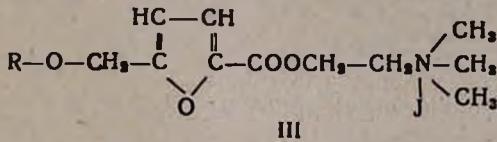
Исследования в области производных бензофурана

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



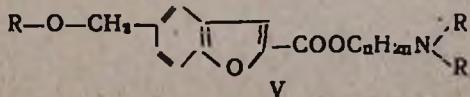
метильной группы кислотной части ацетилхолина 2-фурил-радикалом приводит к снижению мускариноподобной и повышению никотиноподобной активности [3]. Утяжеление же кислотной части препарата I введением в 5-ое положение алкоксиметильных групп (III) [4] значительно усиливает никотинолитическое (курапеподобное)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

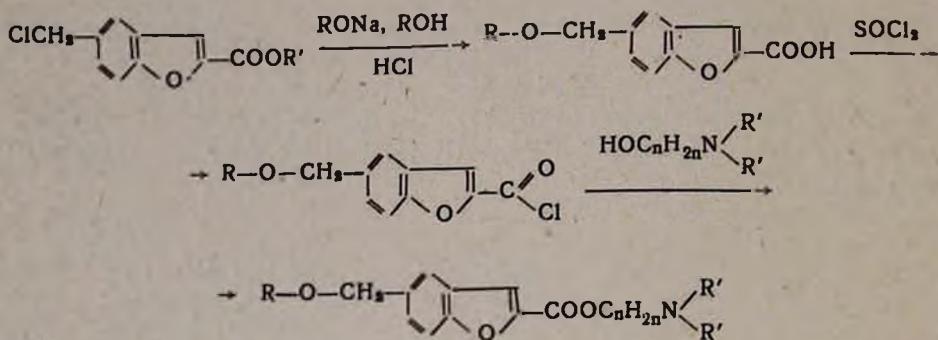
Исследования, проведенные по синтезу аминоэфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты (IV) и испытанию биологических свойств этих соединений показали, что они действуют как проводниковые анестетики [6].

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



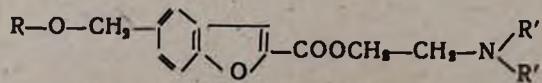
Синтез соединений приведенной структуры был осуществлен благодаря исследованию реакции хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты [7]. Было выяснено, что при хлорметилировании в основном получаются эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты с некоторым количеством других изомеров,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

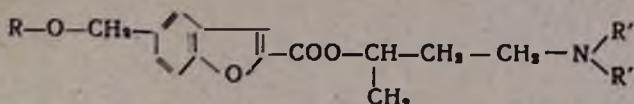
Синтез проведен по следующей схеме:



При взаимодействии эквимолекулярных количеств эфиров 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновых кислот и алкоголятов получаются 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 углероде. 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 алcoxильной группы выделяющимся хлористым водородом. Однако с увеличением алкильного радикала способность к такому расщеплению значительно уменьшается. Для синтеза аминоэфиров в качестве аминоспиртового компонента были использованы диметил- и диэтиламиноэтанолы и γ -диметил и γ -диэтил- α -метиламинопропанолы. В результате синтезировано 28 диалкиламиноэтиловых и α -метил- γ -диалкиламинопропиловых эфиров 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот общих формул:



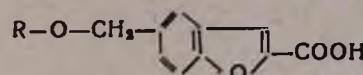


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{n-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$;

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

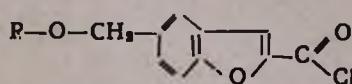
С целью биологического испытания аминоэфиры переведены в растворимые в воде соли—хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты. Некоторые физико-химические свойства впервые полученных нами 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот, их хлорангидридов, аминоэфиров и растворимых солей приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1



R	Выход в %	T. пд. в °C	Анализ в %			
			С вычислено	С найдено	H вычислено	H 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

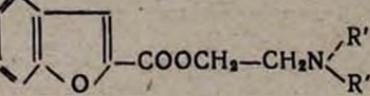


R	Выход в %	T. кип. в °C	Давление в мм	MR _D		Анализ в % Cl	
				d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	вычислено	найдено
CH_3	83,1	157—158	3	1,2982	1,6050	55,26	59,59
C_2H_5	81,6	165—167	3	1,2459	1,5890	59,88	64,55
C_3H_7	78,5	164—166	2	1,2096	1,5790	64,50	69,42
изо- C_4H_9	79,2	165—167	2	1,2162	1,5812	64,50	69,26
C_4H_9	79,8	191—194	3,5	1,2021	1,5775	69,12	73,58
изо- C_4H_9	78,6	167—170	1,5	1,1949	1,5752	69,12	73,78
изо- C_5H_{11}	75,8	179—182	2	1,1741	1,5692	73,73	78,34

R—O—CH₂—

R	R'	Выход в %	T. 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	75,3	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 ₁₃	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	1,5322
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 ₆ H ₉	C ₂ H ₅	81,3	205—207	0,5	1,0554	1,5260
изо-C ₈ H ₁₁	C ₂ H ₅	78,2	222—225	2	1,0570	1,5260

Таблица 3

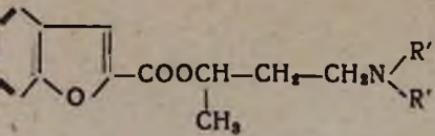


MR _D		Анализ в %						Т. пп. солей в °С		
		C		H		N		иодметилат	иодэтатлат	хлоргидрат
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	иодметилат	иодэтатлат	хлоргидрат
74,08	77,20	64,96	65,26	6,90	7,00	5,05	5,23	144—146	—	—
78,70	82,31	65,96	65,98	7,26	7,18	4,80	4,73	150—152	88—90	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	—	—

$R-O-CH_3$

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C	Давление в мм	d_{4}^{20}	n°
CH_3	CH_3	78,2	193—194	3	1,0904	1,53
C_2H_5	CH_3	76,5	196—198	3	1,075	1,53
C_3H_7	CH_3	77,2	204—206	2,5	1,0586	1,52
изо- C_3H_7	CH_3	73,4	206—207	2,5	1,0665	1,52
C_4H_9	CH_3	76,2	234—236	3	1,0559	1,52
изо- C_4H_9	CH_3	73,2	206—208	0,5	1,0490	1,52
изо- C_5H_{11}	CH_3	73,5	213—215	1,5	1,0414	1,52
CH_3	C_2H_5	74,5	198—200	2	1,0653	1,52
C_2H_5	C_2H_5	76,7	206—208	2	1,0449	1,52
C_3H_7	C_2H_5	75,5	204—206	1	1,0429	1,52
изо- C_3H_7	C_2H_5	76,3	215—218	2	1,0470	1,52
C_4H_9	C_2H_5	78,3	214—217	1	1,0436	1,52
изо- C_4H_9	C_2H_5	74,4	210—212	1	1,0334	1,52
изо- C_5H_{11}	C_2H_5	73,5	229—232	2	1,0292	1,51

Таблица 4



№	MR D		Анализ в %						Т. пл. солей в °C			
			С		Н		N					
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	иодметилат	иодэтат	хлоргидрат	
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—133	—	—	—
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	70,68	9,05	8,87	3,59	8,28	—	—	—	—

Экспериментальная часть

5-Алcoxсиметилбензофуран-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-алcoxсиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсывают, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Растворимость 5-алcoxсиметилбензофуран-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-алcoxсиметилбензофуран-2-карбоновых кислот. В 250 мл колбу, снабженную газоотводной трубкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,1 моля 5-алcoxсиметилбензофуран-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 Клейзена, 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-алcoxсиметилбензофуран-2-карбоновых кислот. В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида 5-алcoxсиметилбензофуран-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 сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 3 и 4).

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира 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 аминоэфиров. К эфирному или ацетоновому раствору аминоэфира приливают иодистого алкила из расчета 2 моля на один моль аминоэфира; 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 аминоспиртами получено 14 диалкиламиноэтиловых и 14 *α*-метил- γ -диалкиламинопропиловых эфиров 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот.

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

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 II 1958

Ա. Լ. Մազոյան Հ. Ս. Հարոյան և Կ. Խ. Խաչատրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՒՐԱՆԻ ԱՇԱՆՑԱՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱԿԱՌՈՒՄ

Հաղորդում Խ. Մի բանի 5-ալկօքսիմեթիլֆենօֆուրան-2-կարբօնաթթունի
մինաւորերենի սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի խոլինալին էսթերի լոգիդի (I) և ացետիլխոլինֆլորիդի (II) ֆիզիոլոգիական հատկությունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ թթվալին մասում մեթիլ խմբի փոխարինումը 2-ֆուրիլ ռադիկալով նվազեցնում է նլութի մուսկարինանման ակտիվությունը և բարձրացնում նիկոտինանմանը:

Ֆուրանալին օղակի 5-րդ դիրքում ալկօքսի խմբի ներկալությունը (III) նշանակալից չափով ուժեղացնում է միացության նիկոտինալիտիկ (կուրարե-

նման) և անեստետիկ ազդեցությունը: Ալդ շաբքի առանձին ներկալացուցիչներ (R-բուտիլ, իզոպրուտիլ) ավելի ուժեղ անեստետիկներ են, քան նովոկալինը: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամինաէսթերների (IV) բիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցուց տվեց, որ նրանք ազդում են որպես հազորդակցական անեստետիկներ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել, թե ինչպես կիրխավեն բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամինաէսթերների անեստետիկ և կուրարենման հատկությունները բենզոֆուրանի օղակի ճ-ռդ դիրքում ալկօքսիմեթիլ խմբի ներկալության դեպքում:

Ալդակիսի կառուցվածք ունեցող միացությունների սինթեզն իրադորեն ենք բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլման ռեակցիալի օգնությամբ: Պարզվեց, որ ալդ էսթերների քլորմեթիլման ժամանակ բավականաչափ բարձր ելքերով կարելի է ստանալ ճ-քլորմեթիլընզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներ, որոնցից ճ-ալիօքսիմեթիլընզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերներն ստացել ենք հիմնական տեքստում բերպատճեմալով:

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

Ճ-Ալիօքսիմեթիլընզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդներից և ամինասպիրտներից ստացել ենք ալդ թթուների 14 դիակիլամինաէթիլ-և 14 ա-մեթիլ-γ-դիակիլամինապրոպիլ էսթերներ: Նրանց բիոլոգիական հատկությունները փորձարկելու համար ալդ ամինաէսթերներից ստացել ենք շրում լուծելի աղեր՝ քլորհիդրատներ, լոդմեթիլատներ և լոդէթիլատներ (աղյուսակներ 3, 4):

Л И Т Е Р А Т У Р А

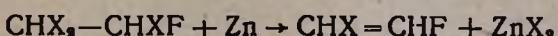
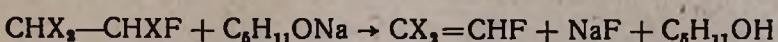
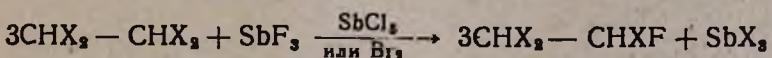
1. A. Jl. Մնդյօն, ՀԿՕԽ 16, 751 (1946).
2. A. L. Մնդյօն, M. T. Գրագորյան, ՀԱՆ ԱրմՍՀ 18, 107 (1953).
3. O. M. Ավակյան, Փարմակոլոգիա և տօքսիկոլոգիա 20, 42 (1957).
4. A. L. Մնդյօն, B. G. Աֆրիկյան, A. A. Դօսիկյան և Գ. Լ. Պալայյան, ՀԱՆ ԱրմՍՀ 17, 145 (1953).
5. O. M. Ավակյան, Փարմակոլոգիա և տօքսիկոլոգիա 20, 19 (1957).
6. C. G. Ավետիքյան, Կանդидատական դիսսերտացիա. Երևան, 1948, ստ. 57.
7. A. L. Մնդյօն, A. A. Արօյն, ՀՀ ԱրմՍՀ 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. Представляло 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 азоизомасляной 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-фтор-
этилена 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-фтор-
этилена 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 Бартлетта 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 тетрахлорэтилене. 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 Хорбпорта, 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_c) и молекулярные веса. Полимер 1,1-дихлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при 100° в присутствии 1 мол % перекиси бензоила, имеет T_c 47° и молекулярный вес 4860, а полимер, полученный полимеризацией при 50° в присутствии 0,5 мол % перекиси бензоила имеет T_c 71° и молекулярный вес 7560. Таким образом, увеличение молекулярного веса полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена с 4860 до 7560 приводит к повышению T_c на 24°. Полимер 1-хлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при 50° в присутствии 0,5 мол % перекиси бензоила, имеет T_c 77° и молекулярный вес 8600.

Нами были получены сополимеры 1,1-дихлор-2-фторэтилена со стиролом, хлористым винилиденом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, 2-метоксистиролом и 2-этоксистиролом; 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 алcoxистиролами. Сополимеры полученных нами фторгaloидэтиленов 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 алcoxистиролами это правило нарушается и все полученные сополимеры имеют T_c выше T_c полистирола или T_c полимера фторгaloидэтилена 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

$$\Gamma_2 = \frac{\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1^0]/[M_1^0]}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1^0]/[M_2^0]}}; p = (1-\Gamma_1)(1-\Gamma_2)$$

где Γ_1 и Γ_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 снижению 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 снижению 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, снижением 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, дефлектиором высотой 30 см и трубкой для продувания реакционной смеси воздухом, помещают 80 г хорошо высушенней 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. Дестиллат 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].

Выводы

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-метоксистиролом и 2-этоксистиролом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступило 1 III 1958

Институт органической химии
АН АрмССР.

Ч. Ս. Կոլեսնիկով և Մ. Հ. Ավետյան

**1,1-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ, 1-ՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ,
1,1-ԴԻՔՐՈՄ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ ԵՎ 1-ԲՐՈՍ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ, ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ:**

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

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

Հոգվածում նկարագրված են ալդ տիպի միացություններից՝ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1,1-դիքրոմ-2-ֆտորէթիլենի և 1-բրոմ-2-ֆտորէթիլենի սինթեզի մեթոդները և ալդ միացությունների պոլիմերացման և սոպոլիմերացման մեր ուսումնասիրության արդյունքները:

Մինթեզած միացությունների սոպոլիմերացման պրոցեսի ուսումնասիրության հետևանքով որոշված է առաջին երեք միացությունների հարաբերական ակտիվությունը՝ ստիրոլի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ և առաջին միացության հարաբերական ակտիվությունը՝ վինիլիդենի գլորիդի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ:

Պարզված է, որ ստիրոլի հետ առաջին երեք միացությունների սոպոլիմերներն առակինանում են 100° -ում, որը գերազանցում է և 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի և 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի պոլիմերների և պոլիստիրոլի ապակինալու շերմաստիճանները՝ նման պատկեր դիտվում է 2-մեթօքսիստիրոլի և 2-էթօքսիստիրոլի հետ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի սոպոլիմերների դեպքում:

Ապակինացման շերմաստիճանի բարձրանալը կարող է լինել զրածնի ատոմների և ֆտորի ատոմների միջև (շրածնալին կապի տիպի) միշտական կապերի գոլացման հետևանքը:

Լ 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. Jouce, 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. 677071 (1939) [C. A. 33, 6999 (1939)].
9. Английский пат. 465520 (1937) [C. A. 31, 7145 (1937)].
10. Ch. Zbl. 1899, II, 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, Traité de chimie organique. Paris, 1935, v. 3, p. 335.
16. А. Я. Якубович, В. П. Шпанский, А. Л. Левин, 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) [C. A. 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).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդեմուր և ախտիկական քիմիա

Ա. Հ. Հակոբյան—Թթվածնի կաթողային վերականգնման գերլարումը և էլեկտրաքիմիական պրացեների սկավարակման էներգիան	141
Հ. Հ. Զալրիկյան և Ն. Մ. Թոյլերյան—Կալիումի պերսուլֆատի առաջին զեւքիւմինի հետո հազարդում լի: Միջավայրի թH-ի ազդեցությունը և ակցիայի արագության վրա:	153
Օ. Շորգանական և անօլիտիկական քիմիա	
Ի. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան և Հ. Ա. Աբրամյան—Նաորիումի հիգրամետական կառավարում (Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O) չերմային ջրագրկման ուսումնասիրությունը	159
Ի. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Գրիգորյան և Ս. Ա. Ղազարյան—Գազային բառնուրդներում SO ₂ , NO ₂ և NO-ի անջաւ որոշումը	169
Օրգանական քիմիա	
Ա. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թօսումյան—Վինիլացետիլի քիմիան: Հազարդում IX. 1,3-Դիէլոր-5-ալկօքսի-2-պենտենների փոխարկումները	177
Ա. Հ. Վարդանյան և Ե. Հ. Թաղանյան—Վինիլացետիլինի քիմիան: Հազարդում X: Երկուբազային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին և սուսպած ացետիլենային ամինասպիրտների եթերների հիգրամետականը	183
Ա. Լ. Մեջոյան, Հ. Ա. Հարոյան և Ն. Խ. Խաչատրյան—Հետազոտություններ բնիզոֆուրանի ածանծայների բնագավառում: Հազարդում II: Մի քանի ծալկօքսիմեթիլենզօֆուրան-2-կարբոնաթրուների ամինացությունները սինթեզը	193
Գ. Ա. Կոլսենիկով և Մ. Գ. Ավելյան—1,1-Դիէլոր-Փոորէթիլենի, 1-Քլոր-2-Փոորէթիլենի, 1,1-դիէլոր-2-Փոորէթիլենի և 1-քլոր-2-Փոորէթիլենի անթեզը պամերացումը և սուլումերացումը.	201

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

Ա. Ս. Ակոլյան—Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов	141
Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян—Реакция персульфата калия с динитрамином. Сообщение II. Влияние pH среды на скорость реакции	153

Неорганическая и аналитическая химия

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան и А. Ա. Աբրամյան—Изучение термического обезвоживания гидрометасиликата натрия (Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O)	159
Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Օ. Գրигорян и С. Ա. Ղազарյան—Раздельное определение SO ₂ , NO ₂ и NO в газовых смесях	169

Органическая химия

С. А. Варташян и А. О. Тосунян—Химия винилацетилена. Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алякоксипентенов-2	177
С. А. Варташян и Ш. О. Баданян—Химия винилацетилена. Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетилсновых аминоспиртов	185
А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение II. Синтез аминоэфиров некоторых 5-аллоксиметилензофуран-2-карбоновых кислот	193
Г. С. Колесников и М. Г. Авоян—Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэттилена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дигром-2-фторэттилена и 1-бром-2-фторэтилена	201

ԵՐԱՎՐՈՎԿՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլուխացր), Ա. Հ. Ալշուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Բաղդասյան (իմբազը անդակալ), Վ. Մ. Բառյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջօյան (պատմ. իմբազէր), Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Վ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Варташян, 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 избран 4/VI 1958 г., подписано к печати 23/VII 1958 г.

6,2 печ. л.

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