

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՑԻՍ

Վ. Գ. Ազատյան (գիտ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալշուքյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

А. А. Алчуджан

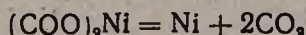
Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение III. Генезис и активность никелевых катализаторов,
приготовленных из оксалата никеля

В предыдущей статье [1] приведены материалы по изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, приготовленных из ацетата никеля. Полученные результаты проанализированы, исходя из "теории пересыщения" Рогинского. Здесь приводятся результаты аналогичного изучения никелевых катализаторов, приготовленных из оксалата никеля.

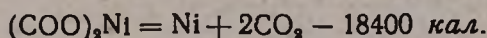
Изменение свободной энергии распада оксалата никеля

Оксалат никеля при нагревании распадается по уравнению [2,3]:



Расчет изменений свободной энергии реакции распада оксалата никеля при различных условиях произведен по предыдущему способу [1]. Теплота образования CO_2 равна 94,45 ккал/г-мол [4].

По данным таблицы 1 была определена приближенная теплота реакции



Условная химическая константа $\text{CO}_2 = 3,2$; $\Sigma \nu = -2$; $\Sigma \nu_c = -6,4$.

$$\lg K_p = \frac{-Q}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \lg T + \Sigma \nu_c = \frac{-18400}{4,571 T} - 2 \cdot 1,75 \lg T - 6,4$$

$$\Delta F = -RT \ln \frac{K_p}{\pi}; \quad \text{где } \pi = \frac{1}{\pi_{\text{CO}_2}^2}$$

Величины K_p и ΔF , рассчитанные по этим уравнениям, приведены в таблице 2.

Принимая, что водород является инертным газом, были рассчитаны ΔF для разных давлений водорода в реакционной зоне при распаде оксалата никеля. Эти данные собраны в таблице 3. Согласно "теории пересыщения" и исходя из данных таблиц 2 и 3, следовало ожидать, что по мере повышения температуры и увеличения скорости струи водорода во время восстановления оксалата никеля активность получающихся никелевых катализаторов будет возрастать.

Таблица 1

Теплоты образования солей двухвалентных металлов и рассчитанная на их основе приближенная величина теплоты образования оксалата никеля (ккал/моль)

	Ni	Pb	Ca	Mn
$(Cl^-)_2$	75	85,7	190,6	112,7
CO_3^{2-}		168,0	289,5	218,0
$(NO_3^-)_2$	101,5	106,9	224,0	134,9
$(CH_3COO^-)_2$	238,44*	234,3	358,0	272,0
SO_4^{2-}	216	214,6	340,7	251,2
$(COO)_2^{2-}$		206,2	333,1	241,8
ΔC_p		-2,6	-118,1	-37,5
$Q_f (COO)_2Ni$		203,6	214,0	204,3
$Q_f (COO)_2Ni$		среднее	207,3	

* Эта величина получена по приближенному расчету, см. [1].

Таблица 2

T в °C	T	lg K _p	K _p	ΔФ
280	553	9,605	$4,0 \cdot 10^{-9}$	20453
300	573	10,972	$9,4 \cdot 10^{-10}$	23646
320	593	10,682	$4,8 \cdot 10^{-10}$	25257
340	613	10,411	$2,6 \cdot 10^{-10}$	26857
360	633	10,154	$1,43 \cdot 10^{-10}$	28488

Таблица 3

π_2	π_{CO_2}	ΔФ
1	1	20453
0,2	0,8	21710
0,4	0,6	22230
0,6	0,4	23230
0,8	0,2	24700
0,9	0,1	26250
0,95	0,05	30330

а) *Приготовление катализатора.* Оксалат никеля был приготовлен из никеля, не содержащего кобальта (Kahlbaum). Отсутствие кобальта было проверено нитритом натрия (кобальтонитритный метод). Никель был растворен в чистой для анализа азотной кислоте, предварительно дважды отогнанной из пирексовой колбы с шлифованным холодильником в присутствии $Pb(NO_3)_2$ [5].

Из образовавшегося раствора азотнокислого никеля частичным выпариванием его был выкристаллизован нитрат никеля. После сливания маточного раствора кристаллы были трижды промыты небольшими порциями бидистиллята. Щавелевая кислота для получения оксалата была три раза перекристаллизована из химически чистой соляной кислоты, а затем три раза из бидистиллята. Из азотнокислого никеля и щавелевой кислоты были приготовлены 0,5 М. растворы. Для осаждения 10—12%-ный избыток раствора щавелевой кислоты при комнатной температуре и энергичном перемешивании вливался в раствор азотнокислого никеля. На следующие сутки осадок оксалата никеля был декантирован и на фильтре промыт бидистиллятом до исчезновения иона NO_3^- (проба на бруцин). Проба на бруцин производилась после 7—8-кратного упаривания фильтрата. После отмывки иона NO_3^- осадок еще несколько раз был промыт бидистиллятом. Из оксалата никеля, полученного после промывки в виде пасты, были приготовлены цилиндрики, высушенные при 100—110°C до постоянного веса. По содержанию никеля этот препарат соответствует $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (согласно определениям по Чугаеву, препарат содержал 29,1% никеля, вместо рассчитанных согласно приведенной формуле 29,0%). Это соответствует составу оксалата, образующегося в данных условиях [6]. Этот препарат был измельчен в зерна размером 2—3 мм.

Для удаления кристаллизационной воды кристаллогидрат оксалата никеля был нагрет в течение продолжительного времени при 200—220° до практически постоянного веса. Полученный препарат содержал 40,5% Ni вместо 40,01% по формуле NiC_2O_4 .

Восстановление оксалата никеля проводилось в струе водорода. В общем методика восстановления была такой, как и в случае восстановления ацетата никеля [1]. Как и в случае ацетата никеля, был проведен контрольный опыт по определению времени, необходимого для полного восстановления оксалата никеля при 282°. После 5,5-часового восстановления 2,2 г оксалата никеля в струе водорода путем взвешивания отпаянного реактора было установлено наличие в нем 0,898 г вещества, а по анализу раствора его в кислоте, произведенному по Чугаеву, — 0,894 г никеля. Таким образом, в течение указанного времени восстановление оксалата никеля происходило полностью.

При изучении активности получающихся катализаторов восстановление оксалата никеля обычно производилось в течение 6 часов. В течение последних 30 минут с помощью ловушки с твердым едким натром и пятиокисью фосфора производилось контрольное улавливание выделяющихся продуктов. Обычно при этом увеличение веса ловушки было в пределах 1 мг. Это указывало на полноту восстановления оксалата никеля.

б) Результаты изучения генезиса и активности никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля при

различных объемных скоростях водорода* и постоянной температуре. С целью изучения активностей никелевых катализаторов, получающихся путем восстановления оксалата никеля при различных объемных скоростях пропускаемого водорода, три порции оксалата никеля по 2,2 г были восстановлены в продолжении 6 часов при 282°: I— $V_{H_2} = 0,75$ л/ч, II— $V_{H_2} = 1,5$ л/ч и III— $V_{H_2} = 2,25$ л/ч.

Активность каждого из этих катализаторов испытывалась при $V_{H_2} = 1,00$ л/ч, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ и 200, 184, 172, 165, 153, 145, 133 и 122° в порядке понижения температур. Результаты этих опытов представлены на рисунках 1 и 2.

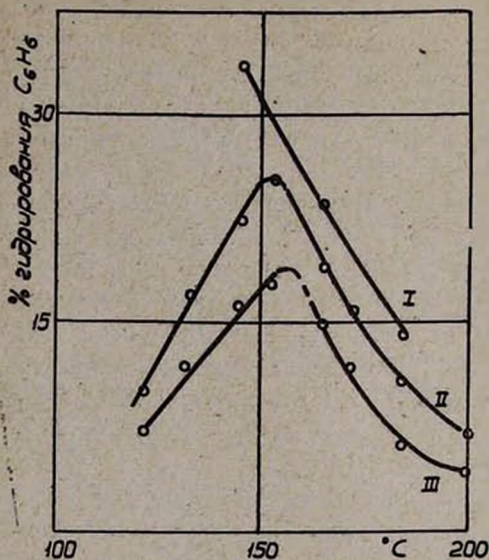


Рис. 1. Кривые активности катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля.

Из данных рисунков 1 и 2 вытекает, что по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления оксалата никеля активность получающихся катализаторов уменьшается.

Ранее нами было установлено [1], что конечная, устойчивая активность никелевых катализаторов, получаемых восстановлением ацетата никеля, по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления ацетата возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Возможно, что при увеличении пределов изменения объемной скорости водорода во время восстанов-

ления оксалата никеля также можно было обнаружить аналогичную картину, но мы опыты проводили в не очень широких пределах изменения объемной скорости водорода.

Таким образом, и в данном случае нет соответствия между полученными данными и предсказаниями теории пересыщения, так как, согласно нашим расчетам, ΔF при увеличении объемной скорости водорода во время восстановления оксалата никеля возрастает и, следовательно, согласно теории пересыщения, активность получающихся при этом катализаторов также должна возрастать (см. табл. 3).

* В этих опытах каждый раз брались одинаковые навески оксалата никеля, и объемные скорости определялись как число литров водорода, пропускаемых через реактор в течение одного часа.

Здесь следует сделать одно замечание. Изотермы III и II рисунка 2, соответствующие 184 и 165°, построены по точкам, лежащим на правой ветви кривых рисунка 1, т. е. по одну сторону максимума на кривых зависимости активности от температуры. Изотерма же I рисунка 2, соответствующая 145°, построена по двум точкам кривых III и II рисунка 1, явно лежащим на левой ветви кривых активностей, и по одной точке кривой I рисунка 1, которая, возможно, и не лежит на левой ветви кривой активности. Однако, из положения кривой I рисунка 1 явно видно, что это не может исказить характера кривой I рисунка 2, т. е. на этой кривой не может быть максимума активности по изменению объемной скорости водорода при восстановлении оксалата никеля.

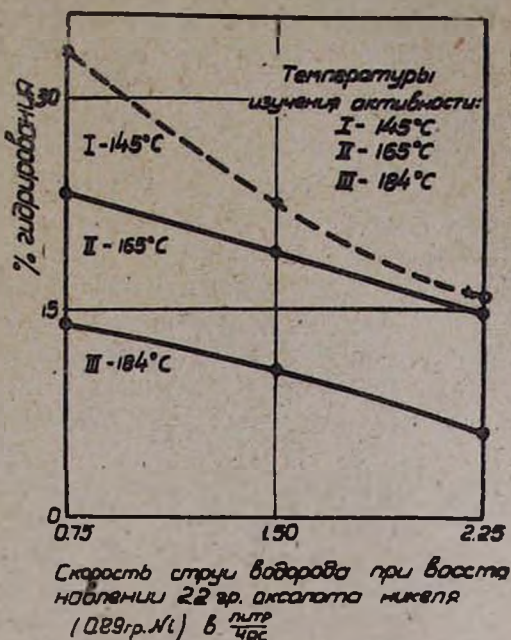


Рис. 2. Изотермы активностей катализаторов, полученных восстановлением оксидата никеля при 282° и различных объемных скоростях водорода.

в) Об активности никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксалаата никеля при различных температурах. Опыты этого раздела поставлены с иной целью, о чем будет сказано в следующем разделе. Тем не менее следует сопоставить полученные данные с точки зрения влияния температуры восстановления на активность полученных катализаторов.

Таблица 4

Т. вост. оксалата в °С	% гидрирования при °С				
	184	168	165	161	145
282*	10,9	—	17,5	—	19,1
325**	6,0	7,8	—	8,3	5,4

* Продолжительность восстановления
6 часов.

♦♦ Продолжительность восстановления
4 часа 40 минут.

по мере повышения температуры восстановления оксалата никеля (282 и 325°) максимальные активности катализаторов также сни-

По 2,2 г оксалата никеля были восстановлены при 282 и 325° и $V_{H_2}=1,50$ л/ч. Результаты определения активности этих катализаторов приведены в таблице 4.

В этих двух случаях конечная, устойчивая активность никелевых катализаторов по мере повышения температуры приготовления их из оксалата никеля, как и в случае ацетатного никеля, — уменьшается. В данном случае восстановления оксалата никеля активности катализаторов также сни-

жаются (рис. 3). Между тем в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля при температурах 240, 262 и 282°, максимальные активности возрастают. В то же время при дальнейшем повышении температуры восстановления (303°) максимальная активность катализатора вновь снижается [1]. Следует, таким образом, признать, и это само по себе понятно, что связь между активностью и температурой восстановления (и вообще условиями приготовления катализаторов) сложна и неоднозначна. Она связана с энергетическим состоянием первично образовавшихся кристаллитов катализатора, с их способностью в известных пределах температур подвергаться рекристаллизации, сопровождающейся изменением энергетического состояния, от степени и энергии взаимодействия участников реакции с катализатором, что может меняться при изменении температуры, при которой испытывается активность катализатора и т. д. Отсюда понятно, что в одних пределах температур получения катализаторов и испытания их активности последние могут меняться симбатно с изменением ΔF , в других—антибатно.

г) *О характере изменения активности (при постоянном режиме гидрирования бензола) свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксала никеля.* Нами было описано своеобразие изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата никеля [1].

Чтобы выяснить, характерно ли это своеобразие только для никеля, получаемого из ацетата, или такое явление может быть наблюдеено и в отношении никеля, получаемого из другого исходного вещества, были поставлены опыты по изучению характера изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных из оксала никеля. С этой целью 2,2 г оксала никеля были восстановлены при 282° и $V_{H_2}=1,50$ л/ч в продолжении 6 часов, и непосредственно после этого температура в течение 7—8 минут была доведена до 184°. Сразу по достижении этой температуры, поддерживая ее постоянной, при $V_{H_2}=1,00$ л/ч и $H_2:C_6H_6=4:1$ начали испытание активности катализатора путем гидрирования бензола. То же самое было проделано с другой такой же навеской оксала никеля, восстановленного при 325° в продолжении 4 часов 40 минут.

Полученные результаты выражены кривыми I и II рисунка 3.

Кривые I и II рисунка 3 имеют такой же характер, как и кривые изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1]. Причины, обуславливающие характер этих кривых, также одинаковы. Так как обсуждение кривых рисунка 2 мы уже производили [1], нет смысла повторять их вновь в отношении кривых I и II рисунка 3 настоящей работы. Следует только подчеркнуть, что такой характер изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, по-видимому, не является редким. Кроме этого, обратим внимание на то, что начальная

активность катализатора, полученного при 325° , значительно ниже, чем конечная, установившаяся активность.

Чтобы полнее изучить отмеченное явление, был поставлен опыт для выяснения, сохранится ли описанный характер изменения активности, если свежеприготовленный катализатор длительное время выдержать в атмосфере водорода при комнатной температуре и лишь

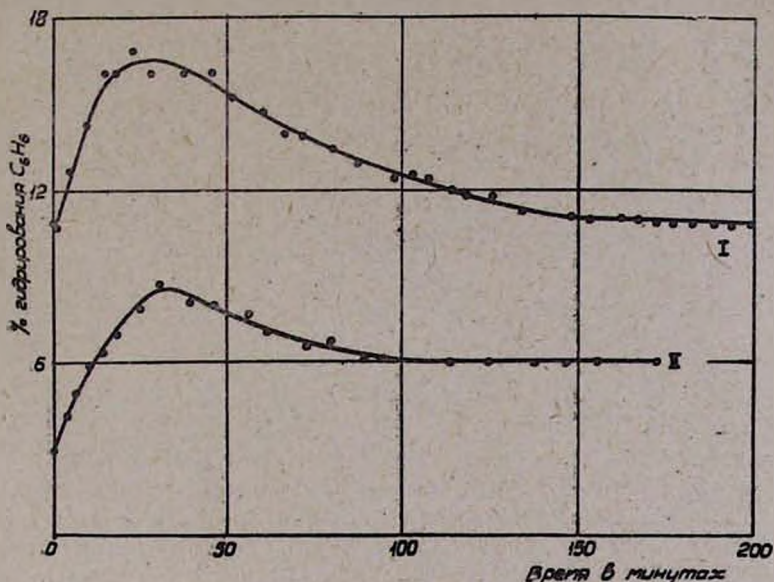


Рис. 3. Кривые изменения активности во времени (при постоянном режиме гидрирования бензола) свежеприготовленных катализаторов.

затем изучать его активность? Результаты соответствующего опыта показаны на рисунке 4 в виде кривой II.

Этот катализатор был получен путем восстановления 2,2 г оксалата никеля при 282° обычным способом. Вслед за этим реактор был удален из печи и катализатор оставлен при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов, после чего реактор был погружен в печь при 200° , и сразу начато гидрирование бензола. Как оказалось, характер изменения активности свежеприготовленного катализатора сохранился и при длительном хранении его при комнатной температуре в атмосфере водорода.

Если причиной начального подъема кривой активности свежеприготовленного катализатора действительно является, как мы предполагали при объяснении кривых активности ацетатного никеля [1], разрушение гидрида или вообще твердого раствора водорода в никеле, получающихся при образовании катализатора, то следует сделать вывод, что эти системы при низких температурах в атмосфере водорода не разрушаются.

На рисунке 4 представлена также кривая I, полученная при испытании катализатора, приготовленного, как в предыдущем случае, но в этом случае испытание производилось непосредственно после

получения катализатора без предварительного хранения при комнатной температуре в атмосфере водорода. Испытание активности в данном случае было проделано при 184° , в остальных условиях прежние.

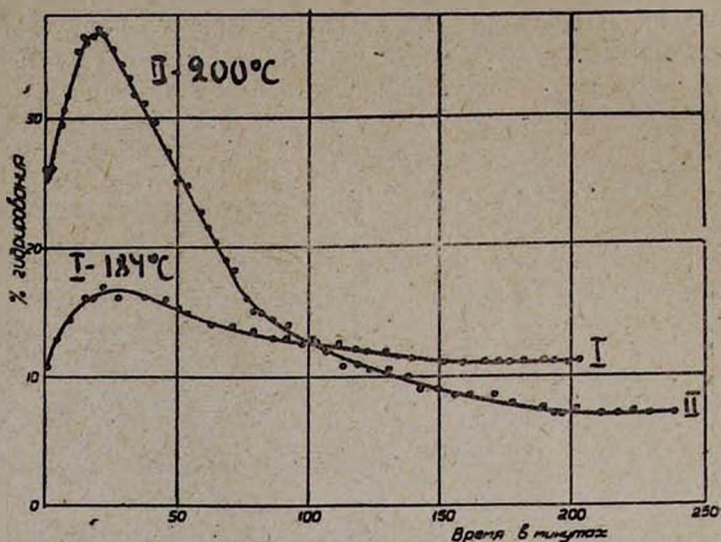


Рис. 4. Кривые изменения активности катализаторов: I—непосредственно после приготовления; II—выдержанного непосредственно после приготовления при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов. Условия гидрирования бензола: I— $t = 184^\circ$; II— $t = 200^\circ$, $V_{\text{H}_2} = 1,00$ л/ч; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$.

Как видно, начальный, восходящий участок активности наблюдается и в данном случае. Далее интересно, что конечная активность в случае II заметно ниже, чем в случае I, и в то же время начальная активность в случае II значительно выше, чем в случае I. Так как кривая I получена в процессе гидрирования бензола при 184° , а кривая II—при 200° , следует считать, что низкая конечная активность катализатора при 200° (см. кривые рис. 1) обусловлена не падением адсорбции реагирующих веществ на катализаторе, а скорее усилением активированной адсорбции участников реакции, меняющих состояние поверхности катализатора. Этот вывод неожиданно совпадает с выводами Еловича, Жабровой [7] и Фаркасов [8], согласно которым температурный максимум скорости реакции гидрирования этилена на никеле и этилена на платине обусловлен тем, что по мере повышения температуры скорость активированной адсорбции этилена, согласно первым авторам, и скорость диссоциации этилена, согласно вторым, увеличивается, что препятствует гидрированию. Сделанный нами вывод, как нам кажется, логически согласуется также с тем фактом, что, чем выше активность катализатора, тем при более низкой температуре наблюдается максимум на кривой «активность—температура» (см. рис. 2 статьи [1], рис. 1 настоящей работы и [9]). Это происходит потому, что, чем активнее катализатор, тем при более низкой темпе-

ратуре происходит усиленная активированная адсорбция, в нашем случае циклогексана и бензола [1, 10], прочно блокирующих поверхность катализатора и дезактивирующих его.

Интересным является еще одно обстоятельство. Если начальный подъем активности, имеющий место на еще не бывшем в употреблении свежеприготовленном никелевом катализаторе (см. рис. 3 и 4) действительно объясняется разрушением гидрида или твердого раствора водорода в никеле, который может образоваться в процессе приготовления катализатора, восстановлением никелевых препаратов водородом, то изменение активности катализатора, сопровождающееся первоначальным подъемом ее, должно наблюдаться для данного образца катализатора только один раз. Что это именно так, вытекало из соображений и фактов, изложенных выше, тем не менее для подтверждения этого приводим дополнительные данные, иллюстрируемые кривыми рисунка 5.

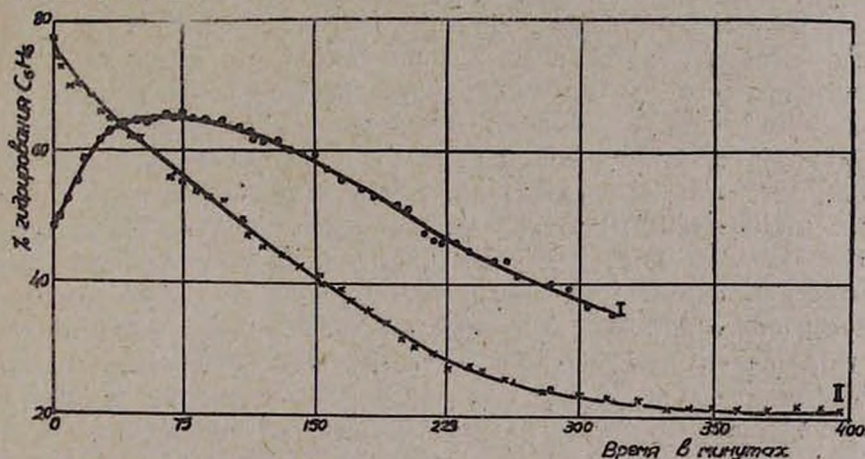


Рис. 5. Кривые изменения активности катализатора: I—свежеприготовленного; II—после выдержки в атмосфере водорода при комнатной температуре. Условия гидрирования бензола: $t = 165^\circ$, $V_{H_2} = 1,00$ л/ч; $H_2 : C_6H_6 = 4:1$.

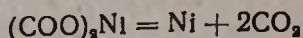
Кривая I рисунка 5 представляет изменение активности свежеприготовленного катализатора, полученного восстановлением оксалата никеля при 282° в струе водорода. Таким образом, и в данном случае в начале испытания свежеприготовленного катализатора наблюдается подъем активности. Вслед за получением кривой I катализатор в течение ночи был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре, и затем снова была изучена его активность. Результаты видны из кривой II рисунка 5. Из нее следует, что действительно восходящий участок активности, наблюдающийся при гидрировании на свежеприготовленном, ни разу не применявшемся никелевом катализаторе, при дальнейших испытаниях того же образца катализатора исчезает.

Таким образом, начальный подъем активности не наблюдается у никелевых катализаторов, бывших уже в применении и в дальнейшем

подвергнутых действию водорода в пределе от комнатной температуры до 230° (см. рис. 5, а также рис. 3 в статье [1]). Такой подъем присущ только свежеприготовленному никелю. Все указанное делает вероятным, что этот подъем связан с гидридом или твердым раствором водорода в никеле, образующимся в процессе восстановления никелевых препаратов в атмосфере водорода и разрушающимся в процессе гидрирования бензола на катализаторе.

В ы в о д ы

1. Путем приближенных методов расчета показано, что изменение свободной энергии реакции



по мере повышения температуры, а также увеличения скорости подачи водорода (или какого-либо инертного газа) растет, что должно вести, согласно „теории пересыщения“ Рогинского, к одновременному увеличению активности получающихся при этом катализаторов.

2. Получены три образца никелевых катализаторов путем разложения оксалата никеля при 282° и скоростях водорода 0,75, 1,50 и 2,25 л/ч. Изучены их активности в широких пределах температур (184 — 122°) и установлено, что вопреки „теории пересыщения“ Рогинского по мере увеличения скорости струи водорода при разложении оксалата никеля и роста ΔF этой реакции активность получающихся катализаторов снижается (при гидрировании бензола).

3. Получено два образца никелевых катализаторов разложением оксалата никеля в струе водорода при 282 и 325° и показано, что вопреки „теории пересыщения“ с повышением температуры разложения оксалата никеля, сопровождающегося ростом ΔF этой реакции, как максимальные, так и устойчивые активности катализаторов снижаются (гидрирование бензола).

4. Установлено, что, как и в случае никелевых катализаторов, получающихся из ацетата никеля, активность никелевых катализаторов, получающихся разложением оксалата никеля в струе водорода, в процессе испытания возрастает, достигает максимума и затем, снижаясь, становится постоянной (в случае гидрирования бензола). Явление объяснено так же, как и в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1].

5. Сделан вывод, что изменение активности катализатора, сопровождающееся первоначальным подъемом ее, должно наблюдаться для данного образца катализатора только один раз, при испытании только свежеприготовленного катализатора. Это подтверждено прямым экспериментом.

6. На основании материалов данной работы и предыдущих работ сделан вывод, что, чем активнее никелевый катализатор, тем усиленнее происходит активированная адсорбция циклогексана и бензола,

прочно блокирующих поверхность катализатора и дезактивирующих его. Указано, что по этой причине у более активных никелевых катализаторов при гидрировании бензола температурный максимум скорости реакции наблюдается при более низких температурах.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 14 X 1960

Ա. Հ. ՍԱՆՏՐՅԱՆ

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱԾ ՆԻԿԵԼԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՇԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում III: Նիկելի օքսիդի և օքսիդիզացված ճիկելային կատալիզատորների
գեներացումը և ակտիվությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրված է $(\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի քայքայումից ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված նրանց պատրաստման պայմաններից: Ստացված տվյալները քննարկված են Ռոգինսկու՝ կատալիզատորների գերհագեցման տեսության տեսանկյունից: Մոտավոր հաշվումներով ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս, ինչպես նաև $(\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի քայքայման ժամանակ նրա վրայով ջրածին կամ մի այլ իներտ գազ անցկացնելու արագությունը մեծացնելիս $(\text{COO})_2\text{Ni} = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$ ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունը $(\Delta\Phi)$ աճում է: Հետևապես, համաձայն էգերհագեցման տեսության, զուգընթաց պետք է աճի նաև ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը: Ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ վերը նշված ռեակցիայով նիկելային կատալիզատորների ստացման ջերմաստիճանը բարձրացնելիս, ինչպես նաև կատալիզատորների ստացման ժամանակ անցկացվող ջրածնի արագությունը մեծացնելիս գոյացած կատալիզատորների ակտիվությունը, հակառակ Ռոգինսկու էգերհագեցման տեսությանը, նվազում է: Տվյալ աշխատանքում ձեռք բերված տվյալները համեմատելով նախորդ աշխատանքում [1] ստացված տվյալների հետ, արված է այն հետևությունը, որ կատալիզատորների ակտիվության կախումը նրանց ստացման պայմաններից (գեներացիա) բարդ է և պայմանավորված է սկզբում գոյացած կատալիզատորի բյուրեղիկների էներգետիկ վիճակով, ջերմաստիճանի որոշ սահմաններում այդ բյուրեղիկների հետագա խոշորացման (վերաբյուրեղացում) հնարավորություններով, կատալիզատորի հետ ռեակցիայում մասնակցող նյութերի փոխազդեցության աստիճանով և էներգիայով, որոնք կարող են զգալիորեն փոխվել՝ կատալիզատորների պատրաստման և նրանց ակտիվության ուսումնասիրության պայմանների փոփոխությունից:

Ցույց է տրված նաև, որ ինչպես և ացետատային նիկելային կատալիզատորների դեպքում, օքսալատից ստացված նիկելային կատալիզատորների

ակտիվությունը՝ վերջինս հաստատուն պայմաններում ուսումնասիրելիս ժամանակի ընթացքում աճում է, հասնում առավելագույնի, որից հետո հետզհետե նվազում է և դառնում անփոփոխ: Այդ երևույթը բացատրված է այն բանով, որ նիկելային կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ գոլանում են նիկելի հիդրիդներ կամ ջրածնի պինդ լուծույթը նիկելում, որոնք կատալիտիկ ակտիվություն չունեն, կատալիզատորի ակտիվությունը ուսումնասիրելու պայմաններում նրանք քալքավում են, առաջացնելով ակտիվ նիկել, որի հետևանքով կատալիզատորի ակտիվությունն աճում է: Հետագայում բենզոլը և հատկապես նրա հիդրման հետևանքով ստացվող ցիկլոհեքսանը ամուր միանալով կատալիզատորի հետ, ծածկում են նրա մի մասը (բոկի-րովկա) և նվազեցնում նրա ակտիվությունը, այնպես ինչպես ածխատալիս նիկելի դեպքում [1]:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 1 (1960).
2. Brochet, Bull. Soc. Chim. France (4), 27, 899 (1920).
3. Herschkowitsch, Z. anorg. allg. Chem. 115, 159 (1921).
4. Справочник физ., хим. и технол. величин. Сов. техническая энциклопедия 7, 383 (1933).
5. Н. К. Коренман, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947, 232.
6. Abbe, Handbuch der Anorg. Chemie, Vierter, Band, vierter Teil, 1937, 645.
7. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ 13, 1771, 1775 (1939).
8. A. Farkas, L. Farkas, J. Am. Chem. Soc. 60, 22, 1938.
9. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
10. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 377 (1959).

А. А. Алчуджан

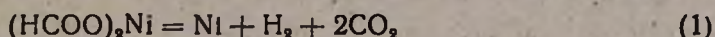
Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение IV. Генезис и активность никелевых катализаторов, приготовленных из формиата никеля

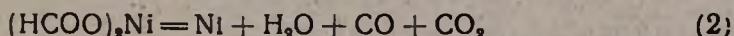
В предыдущих статьях [1,2] приведены данные по изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, полученных из ацетата и оксалата никеля. Полученные результаты проанализированы исходя из „теории пересыщения“ Рогинского. В данной статье приводятся результаты аналогичного изучения никелевых катализаторов, полученных из формиата никеля.

1. Изменение свободной энергии распада формиата никеля

Формиат никеля при нагревании распадается по уравнениям:



и



Величины, характеризующие изменение свободной энергии этих процессов при постоянном давлении, нами заимствованы из работы Добычина, Рогинского и Целинской [3], которые производили примерную оценку их. Данные этих авторов, показывающие характер изменения температуры и давления продуктов реакции при разложении формиата никеля, приведены в таблице 1.

Согласно Жабровой [4], распад формиата никеля происходит в основном (на 75 %) по уравнению (1).

Таблица 1

Т, в °С	Р е а к ц и я (1)			Р е а к ц и я (2)		
	Смесь стехиометри- ческая		Р=1 атм. Н ₂ —95% СО ₂ —4,5% СО—0,5%	Смесь стехиометри- ческая		Р=1 атм. Н ₂ —95% СО ₂ —4,5% СО—0,5%
	Р=1 атм.	Р=10 ⁻³ атм.		Р=1 атм.	Р=10 ⁻³ атм.	
200	29500	49000	33500	25800	43500	35500
240	34000	55100	38500	30800	51900	41900
300	41000	65000	46100	38600	62200	50500

Из таблицы 1 видно, что: а) по мере повышения температуры разложения формиата никеля, при постоянном давлении продуктов реакции; б) уменьшения давления продуктов реакции, при постоянной температуре; в) а также продувании любого постоянного газа

или одного из компонентов реакции (при заданном общем давлении) изменение свободной энергии реакций (1) и (2) возрастает, значит, согласно „теории пересыщения“, параллельно должна возрастать и активность получающихся при этом никелевых катализаторов.

II. Результаты изучения генезиса и активности катализаторов, полученных восстановлением формиата никеля при различных скоростях водорода (при постоянной температуре)

а) Приготовление катализатора. Формиат никеля был приготовлен из образца карбоната никеля, применявшегося для приготовления ацетата никеля [5]. Карбонат никеля был растворен в дважды тщательно отогнанной муравьиной кислоте. Этот раствор был выпарен на водяной бане в присутствии небольшого избытка муравьиной кислоты до образования относительно сухой соли. Полученная соль была превращена в пасту, а из нее сделаны цилиндрики. Последние были высушены при $70-80^\circ$ и превращены в зерна размерами в 2—3 мм. Этот препарат был высушен при $130-140^\circ$ до постоянного веса. Согласно анализу по Чугаеву, эта соль содержала 38,4% никеля, вместо 39,4% по формуле $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$.

Нами, как и в случае ацетата и оксалата [1,2], было определено, что для полного восстановления формиата никеля при 240° достаточно 75 минут. В результате контрольного восстановления 2,3 г формиата никеля в течение 75 минут путем взвешивания катализатора с реактором было найдено 0,889 г катализатора, а согласно анализу по Чугаеву, после растворения катализатора в кислоте—0,886 г никеля. Следовательно восстановление произошло полностью.

Для выяснения характера изменения активности никелевых катализаторов, получающихся восстановлением формиата никеля при различных объемных скоростях водорода, поставлены две серии опытов. В первой серии восстановление формиата производилось при 240° в продолжении 75 минут, во второй—при 268° в продолжении 60 минут*. Восстановление производилось при объемной скорости водорода 0,25; 0,60; 1,00 и 0,25; 0,60; 1,10; 1,50 л/ч соответственно.

Результаты этих опытов приведены на рисунке 1.

В описываемых здесь двух сериях опытов каждый раз восстанавливались 2,3 г формиата никеля. Методика восстановления и изучения активности катализаторов сохранена прежней [1,2]. Изучение активности катализаторов первой серии опытов производилось при $V_{\text{H}_2}=1,50$ л/ч, а второй серии при $V_{\text{H}_2}=1,00$ л/ч и отношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=4:1$. Эти результаты показывают, что в обеих сериях опытов по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления формиата никеля активность получающихся никелевых катализаторов, сначала возрастая, достигает максимума, а затем вновь снижа-

* Оптимальная продолжительность восстановления формиата никеля, согласно работе Добычина, Рогинского и Целинской, при 240 и 260° равняется 1 часу [3].

ется. Это совпадает с результатами изучения никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля в нашей ранней работе [1].

Эти данные противоречат „теории пересыщения“, так как по мере увеличения объемной скорости водорода во время разложения формиата никеля ΔF возрастает (см. табл. 1), следовательно, по этой теории, должна возрастать и активность получающихся при этом катализаторов.

б) Результаты изучения активности катализаторов, полученных при различных температурах. В этой серии опытов каждый

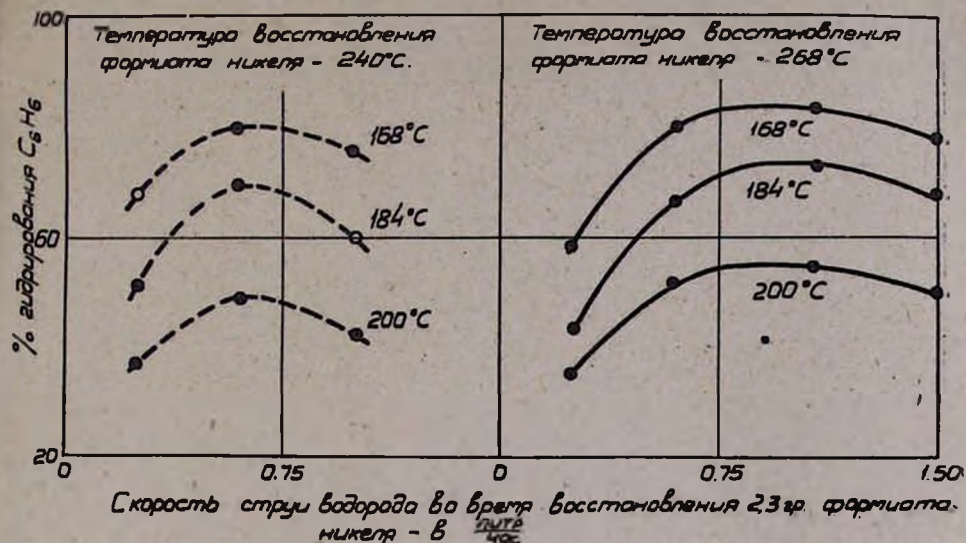


Рис. 1. Кривые испытания активности 1 и 2 серий никелевых катализаторов.

раз восстанавливались 2,3 г формиата никеля при постоянной объемной скорости водорода $V_{H_2}=1,50$ л/ч и температурах 240; 268° и 290°, первый в течение 75 минут, второй и третий—60 минут. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Из рассмотрения изотерм рисунка 2 следует, что по мере повышения температуры восстановления формиата никеля конечная, устойчивая активность получающихся катализаторов уменьшается. Никаких признаков повышения активности катализаторов с повышением температуры восстановления формиата никеля не наблюдалось. Наоборот, вид кривых указывает на закономерное снижение активности катализаторов.

В случае двух катализаторов, полученных из формиата никеля при 268 и 290°, были установлены как конечные, так и максимальные активности их. В этом случае максимальные активности катализаторов и ΔF реакции приготовления катализаторов меняются симбатно, а конечные, устойчивые активности катализаторов и ΔF реакции приготовления катализаторов меняются антибатно. Таким образом, и здесь

подтверждается картина, наблюдаемая при изучении никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1].

Соответствующие данные вытекают из кривых I и II рисунка 4 и таблицы 2.

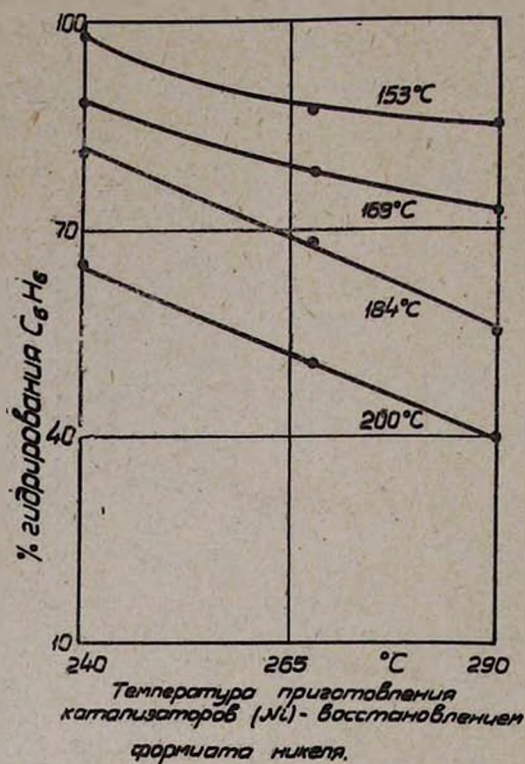


Рис. 2. Кривые испытания активности катализаторов. Условия гидрирования: $V_{H_2} = 1,00$ л/ч; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$; температуры приведены на изотермах.

В работе Добычина, Рогинского и Целинской [3] при гидрировании масла на никеле, полученном восстановлением взвешенного в масле формиата никеля при пропускании струи водорода, наблюдалось, что по мере повышения температуры восстановления формиата никеля в пределах $220-250^\circ$ активность получающихся катализаторов возрастает, а при дальнейшем повышении температуры резко снижается.

По поводу экспериментальных данных указанной работы необходимо сделать следующие замечания: 1) авторы указывают, что с увеличением длительности восстановления активность катализатора уменьшается. Это явление в отношении катализаторов, полученных при 240° , они объясняют коагуляцией образовавшихся вначале мельчайших частичек катализатора. Но катализаторы, в том числе и катализатор,

полученный при 220° могли подвергаться коагулированию и в нормальный период восстановления; 2) катализаторы, полученные при 230 и 240°, имеют близкие активности. Второй из них обладает даже меньшей активностью, в то время как катализатор, полученный при 250°, обладает большей активностью. Соответствующие $K_{\text{наб.}} = 0,045$;

Таблица 2

К-во (НСОО) ₂ Ni в г	Т. восп. в °С	Скорость водорода во время восст. л/ч	Условия испы- тания актив- ности	Активность катализ. в % гидр.	
				максим.	устой- чивая
2,3	268	1,07	200 ° V _{H₂} =1,00 л/ч	61	56
2,3	290	1,50	200 ° V _{H₂} =1,00 л/ч	66	39

0,042—0,045 (и по-видимому в одном опыте 0,039) и 0,061. При этом катализатор, полученный при 240°, восстановлен в продолжение 2 часов. Если восстановление формиата никеля при 240° вести в продолжении одного часа, то активность получающегося катализатора возрастает. Таким образом, возможно, длительность восстановления катализаторов в масле играет существенную роль. Тогда это обстоятельство надо было учесть более точно; 3) катализатор, полученный при 250°, обладает максимальной активностью ($K_{\text{наб.}} = 0,61$), а катализатор, полученный при 260°, значительно менее активен ($K_{\text{наб.}} = 0,26$ и 0,36 при длительности разложения формиата при 260° в течение 2 и 1 часа соответственно). Такое резкое снижение активности при изменении температуры восстановления формиата на 10° малопонятно, авторы объясняют этот результат возможностью отравления катализатора продуктами термического распада масла.

Нам кажется, в приведенных данных из работы Добычина, Рогинского и Целинской имеется много неопределенного, вызванного прежде всего методикой самого изучения активности катализаторов. Конечно, только применением правильной методики получения и испытания активности катализаторов можно найти объективные связи между ΔF и активностью катализатора.

в) О характере изменения активности свежеприготовленных катализаторов (при постоянном режиме гидрирования). Нами уже описывался характер изменения активности как свежеприготовленных, так и бывших в употреблении никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата и оксалата никеля [1,2]. Аналогичные явления наблюдаются и при никелевых катализаторах, полученных восстановлением формиата никеля.

При изучении формиатного никеля было установлено, что если никель, полученный восстановлением формиата при 240°, сохранить в течение 255 минут в струе водорода при 200° и лишь после этого подвергнуть испытанию, то кривая изменения активности при стационарном режиме

нарном режиме гидрирования бензола с самого начала постепенно снижается и после некоторого времени достигает горизонтального положения, что соответствует установлению постоянства активности катализатора (см. кривую II рис. 3).

В то же время при испытании формиатного никеля, полученного при тех же условиях, но не выдержанного в струе водорода

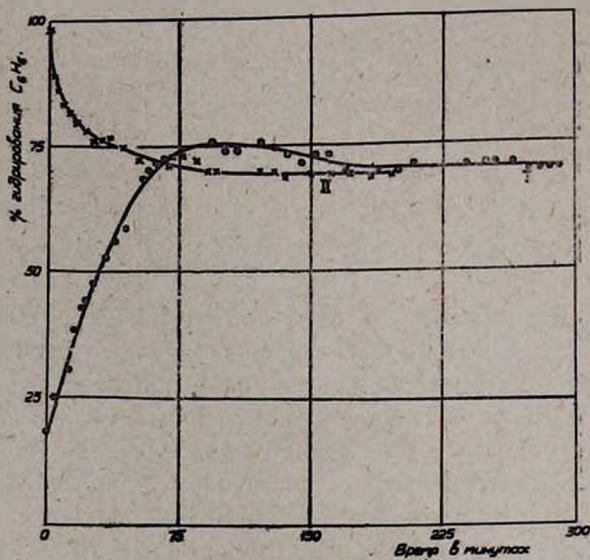


Рис. 3. Кривые изменения активности катализаторов, полученных восстановлением формиата никеля при 240° и выдержанных в струе водорода при 200° : I — в течение 130 мин.; II — в течение 255 мин. Условия гидрирования бензола: $t=200^{\circ}$; $V_{H_2}=1,00$ л/ч; $H_2:C_6H_6=4:1$

при 200° , на кривой активности вначале наблюдается подъем и затем спад, как многократно было наблюждено в случае ацетатного и оксалатного никеля [1,2]. Соответствующие кривые для формиатного никеля мы не приводим. В случае формиатного никеля было установлено, что если катализатор непосредственно после его приготовления при 240° сохранять в струе водорода при 200° лишь в течение 130 минут, то опять начальный подъем активности при его испытании не исчезает (кривая I рис. 3).

При рассмотрении кривой I рисунка 3 следует обратить внимание на то, что начальный подъем активности происходит в течение почти 75 минут, т. е. времени, в течение которого в иных случаях заканчивают испытание активности катализатора, например в работе [3]. Кроме того, важно, что два образца катализатора, полученных при одинаковых условиях, но имеющих различную предисторию (выдержка в течение 130 и 255 минут при 200° в атмосфере водорода непосредственно после получения этих катализаторов), имеют почти одинаковую активность.

Кроме приведенного примера, когда активность формиатного никеля, полученного при 240° и затем выдержанного в струе водорода в течение 130 минут при 200° , в начале испытания возрастает, на рисунке 4 приводятся еще два аналогичных примера (кривые III и IV рис. 4). Кривые получены при испытании катализаторов, приготовленных восстановлением в течение 75 минут соответственно из 1,15 и

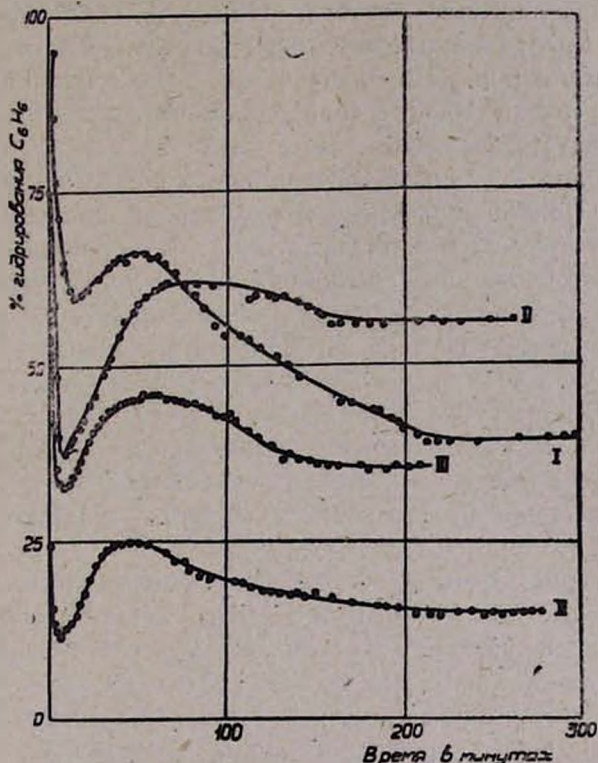


Рис. 4. Кривые изменения активности катализаторов, полученных восстановлением формиата и выдержанных в струе водорода при температуре испытания активности. I и II катализаторы. Условия испытания: $t=200^\circ$; $V_{H_2}=1,00$ л/ч; $H_2:C_6H_6=4:1$. III и IV. Условия испытания: $t=200^\circ$; $V_{H_2}=1,50$ л/ч; $H_2:C_6H_6=4:1$.

Начальные, нисходящие ветви кривых объясняются неустойчивым соотношением $H_2:C_6H_6=4:1$.

0,58 г формиата никеля при 240° и затем выдержанных в струе водорода при 200° в течение 105 минут.

На рисунке 4 приведены еще кривые I и II. Они являются результатом испытания катализаторов, полученных восстановлением 2,3 г формиата никеля при 290° , $V_{H_2}=1,50$ л/ч и при 268° $V_{H_2}=1,07$ л/ч соответственно, в течение 60 минут, после чего были выдержаны в струе водорода при 200° в продолжение 255 минут. Эти кривые любопытны. Они показывают, что начальный подъем активности катализа-

торов, полученных при высоких температурах (290 и 268°), не исчезает, если даже они после приготовления выдержаны в атмосфере водорода при 200° в течение 255 минут, в то время как у формиатного никеля, полученного при 240° , в результате последующей выдержки его при 200° в течение 255 минут указанный начальный подъем активности исчезает (см. кривую II рис. 3).

Если придерживаться взгляда, что причина пониженной активности свежеприготовленных катализаторов в начале их испытания связана с захватом никелем водорода во время восстановления никелевых препаратов и что этот водород дезактивирует катализатор, то из этого следует заключить, что захват водорода происходит более прочно при восстановлении формиата никеля при более высоких температурах. По этой причине у катализаторов, полученных из формиата никеля при 268 и 290° , даже после выдержки их в течение 255 минут в струе водорода при 200° начальная пониженная активность и ее последующий подъем в начале испытания все же наблюдается. Удаление водорода из системы Ni-H легко происходит при гидрировании бензола над этой системой. Так как образование системы Ni-H (как фаза внедрения) при действии на готовый никелевый порошок (катализатор) по крайней мере при температурах до 300° обычно не происходит, то после однократного осуществления реакции гидрирования над свежеприготовленным никелевым катализатором система Ni-H больше не образуется, и характерное для такой системы повышение активности в начале гидрирования не наблюдается.

При изучении оксалатного никелевого катализатора было установлено, что если свежеполученный никель сохранить в атмосфере водорода при комнатной температуре длительное время (13 часов), то начальный участок подъема активности катализатора сохраняется. Это, согласно нашим предположениям, означает, что в данных условиях неактивная фаза Ni-H не разрушается ([2], рис. 4, кривая II). Аналогичный опыт был проведен с формиатным никелем. $0,58$ г формиата никеля было восстановлено при 240° и $V_{\text{H}_2}=1,50$ л/ч. Восстановление длилось 120 минут, вместо обычных 75 минут. Вслед за этим катализатор был сохранен при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов. Испытание катализатора было произведено при 200° , $V_{\text{H}_2}=1,50$ л/ч и $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=4:1$. Результат испытания показан в виде кривой I рисунка 5. На этом же рисунке представлен результат упомянутого выше опыта с оксалатным никелем в виде кривой II.

Кривая I рисунка 5 интересна тем, что в данном случае катализатор был получен восстановлением формиата никеля в течение 120 минут, вместо обычных 75. Это лишний раз показывает, что начальный подъем кривой испытания активности свежеприготовленных никелевых катализаторов нельзя приписать недовосстановленности никелевых солей.

Выводы

1. Получены две серии никелевых катализаторов разложением формиата никеля при 240° и скоростях водорода 0,25; 0,60; 1,00 л/ч, 268° и скоростях водорода 0,25; 0,60; 1,10 и 1,50 л/ч. По мере увеличения скорости водорода, пропускаемого при разложении формиата никеля, ΔF реакции растет, активности же получающихся при этом катализаторов, при гидрировании бензола возрастают, проходят через

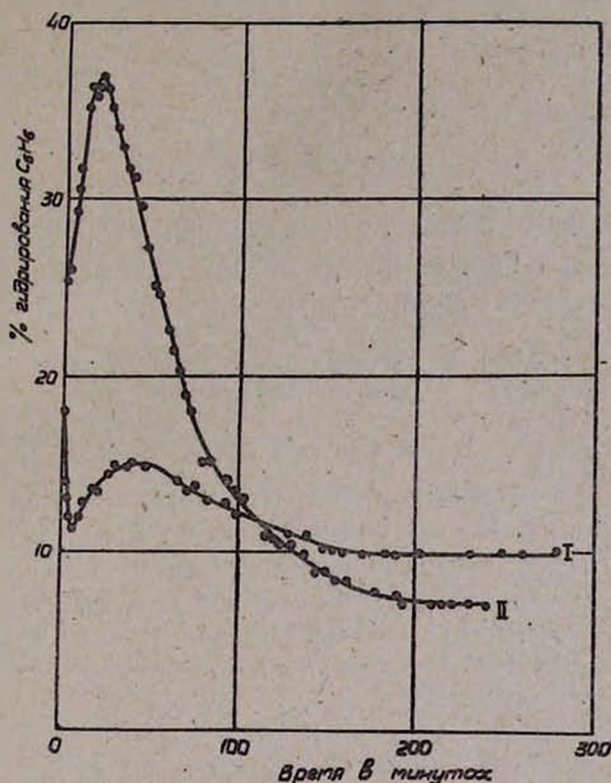


Рис. 5. Кривые изменения активности катализаторов, полученных разложением в струе водорода: I—Формиата никеля при 240° ; II—Оксалата никеля при 282° .

максимум и уменьшаются, что не согласуется с „теорией пересыщения“ Рогинского.

2. Получена серия никелевых катализаторов разложением формиата никеля при 240 , 268 и 290° . По мере повышения температуры разложения формиата никеля ΔF этой реакции растет, конечные, устойчивые активности получающихся при этом катализаторов, вопреки „теории пересыщения“ Рогинского, уменьшаются (максимальные активности этих катализаторов не установлены). В случае двух катализаторов, полученных при 268 и 290° , максимальные активности меняются симбатно с ΔF реакции приготовления катализаторов, а конечные, устойчивые активности—антибатно с ΔF (см. [1]).

3. Показано, что, как и в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата [1] в оксалата [2], никелевые катализаторы, получаемые из формата никеля в струе водорода, во время образования захватывают водород, образуя каталитически неактивный твердый раствор Ni—H. Установлено, что эти твердые растворы, полученные при низких температурах (240°), менее устойчивы, чем полученные при более высоких температурах (268°, 290°).

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 14 X 1960

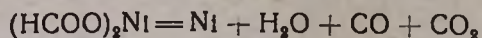
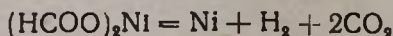
Մ. Հ. ՍԱՆՈՋՅԱՆԻ

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱՄ ՆԻԿԵԼԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՀԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում IV: Նիկելի ֆորմիատից ստացված Գիկելային կատալիզատորների գեներացիոն և ակտիվացիոնը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ -ի քայքայումով ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում՝ կախված կատալիզատորների պատրաստման պայմաններից (գենացիոն)։ Ստացված տվյալները քննարկված են Ռոգինսկու «կատալիզատորի գերհագեցման տեսություն» տեսանկյունից։ Նշված է, որ թեև նիկելի ֆորմիատի քայքայման ժամանակ ջրածնի արձակման արագությունը մեծացնելիս



ռեակցիաներն ազատ էներգիաների փոփոխությունը ($\Delta\Phi$) աճում է, հետևապես համաձայն «գերհագեցման տեսության» պետք է աճի նաև գոյացած կատալիզատորների ակտիվությունը, իրականում ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը նախ աճում, հասնում է առավելագույնի ապա նորից նվազում է, որը հակասում է «գերհագեցման տեսությանը»։

Ցույց է տրված, որ ըստ նիկելի ֆորմիատի քայքայման ջերմաստիճանների բարձրացման (240, 268 և 290°) աճում է այդ ռեակցիայի $\Delta\Phi$ -ը, իսկ ստացված կատալիզատորների կալուն ակտիվությանը նվազում է, հակառակ Ռոգինսկու տեսությանը։ Պարզված է, որ 268 և 290°-ում ստացված երկու կատալիզատորների առավելագույն ակտիվությունները փոխվում են $\Delta\Phi$ հետ սիմբատ ձևով, թեև վերջնական կալուն ակտիվությունները փոխվում են $\Delta\Phi$ -ի նկատմամբ անտիբատ ձևով։ Վերջինս հակասում է «գերհագեցման տեսությանը», որը պետք է բացատրել այն բանով, որ այդ տեսությունը հաշվի չի առնում կատալիզատորի ակտիվության վրա կատալիտիկ ռեակցիայում մասնակցող նյութերի ազդեցությունը [1]։

Պարզված է, որ նիկելի ֆորմիատից, ինչպես նաև նիկելի ացետատից [1] և օքսալատից [2] նիկելալին կատալիզատորների ստացման դեպքում, ստացված նիկելալին կատալիզատորները գոյացման ժամանակ կլանում են ջրածին, առաջացնելով կատալիտիկ ակտիվություն չունեցող Ni—H պինդ լուծույթների Ցուլց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճանում (240°) ստացված ալդ լուծույթն ալիլի անկալուն է, քան բարձր ջերմաստիճաններում (288 , 290°) ստացված Ni—H պինդ լուծույթները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 1 (1960).
2. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 89 (1961).
3. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская, ЖФХ 13, 1367 (1939).
4. Г. М. Жаброва, ЖФХ 14, 127 (1940).
5. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 377 (1959).

М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян

Получение метасиликата кальция

Сообщение II. Получение метасиликата кальция обескремниванием
щелочного раствора метасиликата калия известью

Нефелиновые сиениты раньше обрабатывались раствором едкого натра, и получались щелочно-кремнеземистые растворы, содержащие в основном натриевую и отчасти калиевую щелочи. Обескремнивание таких растворов при различных отношениях натриевой и калиевой щелочи, происходит несколько различно. Для выяснения этого различия нами проводилось специальное исследование, посвященное обескремниванию щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих только калиевые щелочи.

В настоящей работе изучалось получение метасиликата кальция путем обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком при разных температурных условиях, а также получение метасиликата кальция в процессе переработки нефелиновых сиенитов раствором КОН. Раствор едкого кали после обработки нефелиновых сиенитов изучался с точки зрения установления условий обескремнивания известью и получения свободного от кремнезема щелочного раствора, годного для переработки новых порций нефелино-сиенитовой породы.

Экспериментальная часть

Опыты обескремнивания проводились в бомбовых автоклавах емкостью 75 мл. Изучаемые щелочно-кремнеземистые растворы метасиликата калия были приготовлены из безводной кремневой кислоты и гидрата окиси калия марок „ч“. В опытах применяли калиевый кремнеземистый раствор с содержанием КОН—438,28 г/л, SiO_2 —65,98 г/л и около 20,73 г/л K_2CO_3 (из-за поглощения углекислого газа), измельченную известь с содержанием CaO —97,53; SiO_2 —0,68; влажность—0,37; ппп—0,56%.

Во вращающийся автоклав помещалось 60 мл калиевого щелочно-кремнеземистого раствора, добавлялось требуемое по расчету количество извести; автоклав помещался в термостат, температуру которого повышали равномерно на $1,5^\circ$ в минуту. После завершения опыта выключался нагрев термостата, и его охлаждение производилось подачей воздуха. Автоклав охладили погружением в воду, и при 30 — 35° разгрузили. Полученную жидкую пульпу фильтровали, промывали горячей водой до исчезновения следов щелочи в промывных водах. Получение метасиликата кальция из нефелиновых сиенитов

производилось следующим образом: нефелиновая порода подвергалась обработке в автоклаве раствором КОН следующего состава: КОН—424 г/л, K_2CO_3 —20,7 г/л. На каждый кг породы добавлялось 2,3 л раствора.

Условия опыта: температура 220°C, продолжительность процесса 15 минут, отношение Ж:Т принималось равным 3 (по весу). После опыта пульпа фильтровалась и фильтрат подвергался обескремниванию путем обработки его известью. Состав обескремнивающегося раствора: КОН—379,4 г/л, K_2CO_3 —27,6 г/л, SiO_2 —61,34 г/л, NaOH—24,27 г/л*.

Для обескремнивания к литру указанного состава раствора добавлялось 99,8 г CaO. Процесс обескремнивания проводился в трехлитровой емкости при температуре процесса 80° и продолжительности один час.

После фильтрования получены: один литр раствора и 400 г промытого до исчезновения щелочности сухого метасиликата кальция. Раствор после обескремнивания содержал всего 5,02 г/л SiO_2 . Такой раствор путем добавления к нему определенного количества свежей щелочи применялся далее для обработки новых количеств нефелиновой породы.

Результаты опытов

В ходе процесса обескремнивания было установлено, что при медленном повышении температуры автоклава (1,5° мин.) до 160° пульпа представляет собой жидковатую суспензию. При температуре 160° пульпа загустевает, т. е. осадок полностью впитывает всю жидкую фазу и превращается в густую мажеобразную массу. Дальнейшее повышение температуры до 250° не дает изменений в физическом состоянии пульпы. При относительно быстром повышении температуры автоклава (3—3,5° в минуту) сгущение пульпы наступает при более высокой температуре (210°).

Объемный вес высушенного осадка, полученного промывкой сгустившейся пульпы горячей водой, в 2—3 раза ниже объемного веса осадка из несгустившейся пульпы. Эти осадки во всех случаях представляют собой белое порошковое вещество.

В таблице 1 приводятся результаты химического анализа промытых и высушенных осадков силиката кальция, полученных в результате обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью в температурном интервале 80—250°.

Ранее нами было выяснено, что при обескремнивании натриевых щелочно-кремнеземистых растворов с помощью извести или известкового молока при молярном отношении $CaO/SiO_2 + CO_2 = 1,0$ в зависимости от температуры опыта получается: ниже 100°—метасиликат кальция, практически свободный от окиси натрия, в температурном

* Натриевая щелочь в растворе появляется вследствие перехода из породы при процессе его обработки.

интервале $100-160^{\circ}$ —силикат кальция с содержанием $1-12\%$ окиси натрия, а с повышением температуры процесса выше 160° и до 180° образуется натрий-кальций-силикат, по составу соответствующий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Т. реак- ции в $^{\circ}\text{C}$	Химический состав осадка в весовых процентах								
	SiO_2	R_2O_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°	ппп	Сумма
80	44,65	0,49	42,71	—	—	0,09	7,37	4,45	99,82
120	43,67	0,54	43,75	0,04	—	0,09	6,84	4,07	99,00
160	42,76	0,81	44,17	—	—	0,09	4,85	6,70	99,38
200	43,78	0,53	42,97	—	0,15	0,13	6,09	5,17	98,78
230	41,63	2,75	42,54	—	0,95	0,11	5,69	3,03	99,90
240	44,06	0,53	43,45	0,15	0,53	0,11	4,56	6,00	99,39
250	42,18	1,22	41,22	—	—	—	9,11	5,85	99,58

Из таблицы 1 видно, что при обескремнивании калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью, в отличие от обескремнивания натриевого щелочно-кремнеземистого раствора, в температурном интервале $80-250^{\circ}$ образуется осадок, химический состав которого с повышением температуры реакции не меняется. Полученный осадок по химическому составу соответствует соединению метасиликата кальция.

Изменение физического состояния пульпы с повышением температуры объясняется повышением абсорбционных свойств полученного осадка.

При обескремнивании калиевого щелочно-кремнеземистого раствора с помощью извести при повышении температуры реакции выше 160° осадок связывает незначительное количество, $0,15-0,95\%$, щелочи, что можно объяснить также активацией абсорбционной способности и недостаточной промывкой осадка, так как связанная щелочь не пропорциональна температуре реакции.

В процессе обескремнивания калиевого щелочного кремнеземистого раствора известью с молярным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2-1,0-1,5$ CaO количественно связывается с SiO_2 и осаждается только в виде CaSiO_3 . Излишек CaO остается в свободном состоянии, но SiO_2 во всех случаях полностью не связывается, в растворе остается около 3 г/л SiO_2 .

Данные химического анализа промытого и высушенного метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Т. процесса в °С	Химический состав осадка в %						
	SiO ₂	R ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	влажн.	ппп	сумма
80	30,76	0,36	0,82	37,61	5,58	24,32	99,45
80	32,84	0,34	0,82	39,06	7,08	19,78	99,88

Как видно из таблицы 2, при соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ получается 6—7%-ный избыток CaO, обусловленный присутствием карбоната кальция.

При промывании свежевыделенного осадка горячей водой метасиликат кальция в незначительном количестве постепенно разлагается на CaO и SiO₂, причем CaO переходит в раствор в значительно большем количестве, чем SiO₂, переходящий в гелевидное состояние.

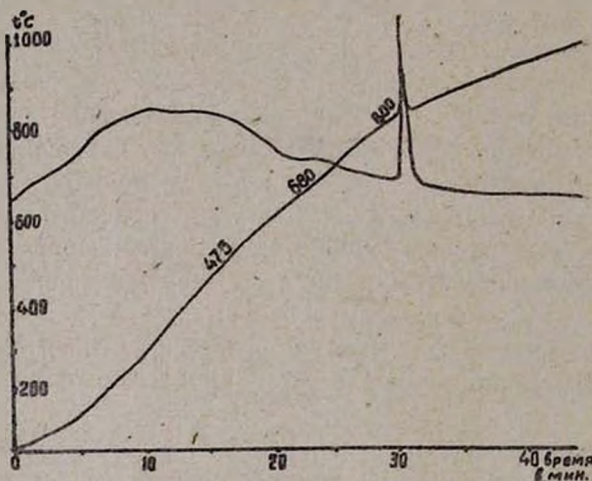


Рис. 1.

О физико-химических свойствах CaSiO_3 более подробно изложено в нашей предыдущей работе [1].

Для установления одностипности полученных осадков в температурном интервале от 80 до 250° применялись, кроме химических анализов, также и методы термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов. Результаты термических исследований осадков, полученных в процессе обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком в температурном интервале от 80 до 250°, одинаковы. На термограммах имеются два эндотермических и один экзотермический эффект (рис. 1).

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Т. нагрева в °С	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых процентах				
			SiO ₂	CaO	R ₂ O ₃	H ₂ O при 400°	ппп при 1000°
20	—	—	43,67	43,75	0,54	6,48	4,07
447	17	9,09	45,03	46,27	1,00	2,23	5,21
680	25	16,43	47,62	48,46	2,03	—	—
800	—	16,87	47,08	48,21	1,88	—	—

Из таблицы видно, что при температурах 447 и 680° из осадков удаляется как адсорбционная, так и кристаллизационная вода, которая составляет 16,87% осадка. Экзотермический эффект при температуре 800° соответствует переходу метасиликата кальция в волластонит, сопровождаемому резким сокращением объема осадка и изменением физических свойств. Образование волластонита подтверждается также данными рентгенофазового анализа.

Осадки изучены также кристаллооптическим методом, путем определения показателей преломления при помощи иммерсионных жидкостей. Все осадки имеют одинаковые показатели преломления: $N_g = 1,58$, $N_p = 1,57$.

Для установления однотипности полученных осадков пользовались методом рентгенофазового анализа. Последний заключается в снятии дебаеграмм веществ.

В таблице 4 приведены данные для межплоскостных расстояний и относительная интенсивность линий дифракционной картины полученных осадков.

Таблица 4

№ линий	d/n	Интен- сивность	№ линий	d/n	Интен- сивность
1	3,75	2	9	1,66	5
2	(3,337)	6	10	1,52	2
3	3,029	10	11	1,39	3
4	2,78	5	12	1,17	1
5	2,56	1	13	1,11	2
6	2,301	1	14	1,07	1
7	(2,017)	3	15	1,046	1
8	1,82				

Из представленных данных видно, что в температурном интервале от 80 до 250° полученные осадки имеют одинаковую дифракционную картину, следовательно, и одинаковую кристаллическую решетку.

Однотипность метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов щелочью, с метасиликатом кальция, полученным из калиево-кремнеземистого раствора путем обескремнивания известью, подтверждена нами, кроме химического анализа, также и методами термического, кристаллического и рентгенофазового анализов.

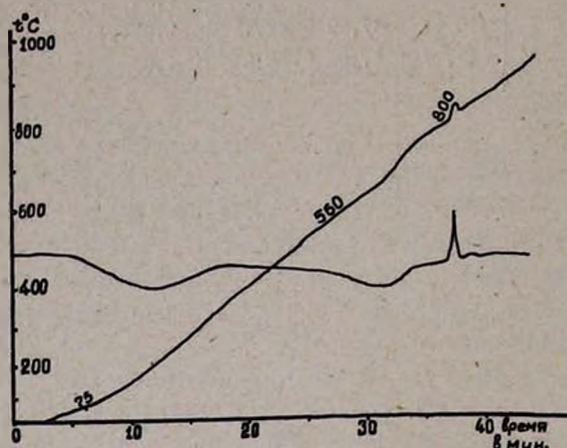


Рис. 2.

Результаты термических исследований метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, приводятся на рисунке 2. На термограмме имеются два эндотермических и один экзотермический эффект. Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Т. нагрева в °C	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых процентах				
			SiO ₂	CaO	R ₂ O ₃	H ₂ O при 400°	ппп при 1000°
20	—	—	30,76	37,61	0,36	5,58	24,32
75	8	2,35	30,36	39,03	0,46		
560	28	17,17	35,90	45,53	0,54		
800	38	29,54	41,36	54,23	0,14		

Результаты изучения термографического и рентгенофазового анализов метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, сходны с результатами исследований метасиликата, полученного из калиево-щелочно-кремнеземистого раствора известью.

В ы в о д ы

1. Изучены процессы обескремнивания калиевых щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих метасиликат калия, известковым молоком в температурном интервале от 80—250°C. При этом установлено, что при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов калия известью в температурном интервале от 80 до 250° получается метасиликат кальция, не содержащий щелочей. Идентичность полученных осадков установлена термографическим, кристаллооптическим и рентгенофазовым анализом.

2. Установлено, что метасиликат кальция, полученный обработкой нефелиновых сиенитов, полностью идентичен метасиликату кальция, полученному из калиевого щелочно-кремнеземистого раствора с известью.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 20 XI 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Գալստյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում II: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը կալցիումի մետասիլիկատի, ճիմալից լուծույթները կրով կամ կրակաքով սիլիկազրկելիս

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ սիլիկահողի կալիումական հիմնալին լուծույթները կրով կամ կրակաքով 80—250°C ինտերվալում սիլիկազրկելիս, անկախ լուծույթում եղած կալիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայից, ստացվում է կալցիումի մետասիլիկատ, որը ըստ բաղադրության համապատասխանում է CaSiO_3 -ը բանաձևին:

Սիլիկահողի նաթրիումական հիմնալին լուծույթները կրով սիլիկազրկելիս Na_2O -ը 120 և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում միանում է կալցիումի մետասիլիկատին, առաջացնելով $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ միացությունը: Գալիումական մետասիլիկատի լուծույթների դեպքում նմանատիպ միացությունը չի առաջանում, այսինքն K_2O -ը լրիվ մնում է լուծույթում, կալցիումի մետասիլիկատի բաղադրությունը չի փոխվում: Ստացված նստվածքները ուսումնասիրված են, բացի քիմիական անալիզից, նաև թերմիկ, բյուրեղագրական և ռենտգենաֆազային մեթոդներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 15 (1960).

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, Д. А. Геодакян

Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды

Сообщение II. Физические свойства кристаллов и расплавов
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В ранее проведенных исследованиях [1,2] были рассмотрены литературные сведения об условиях полного и частичного обезвоживания девятиводного гидрометасиликата натрия.

В данной работе измерены плотность, вязкость и средняя теплоемкость расплавов и кристаллогидратов гидрометасиликатов натрия.

Методика эксперимента

Расплав гидрометасиликата натрия с меньшим содержанием воды получали: а) путем обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в печи, б) пропусканием нагретого воздуха через расплавленный девятиводный гидрометасиликат натрия.

Расплавленный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вводился в верхнюю часть стеклянного цилиндра ($\Phi=35$ мм и $h=600$ мм), снабженного фторопластовой сеткой, установленной в 30 мм от края цилиндра. Воздух, проходя через очистительную и осушительную системы (раствор едкого натра и серная кислота) и спиральную трубку, установленную в муфельной печи, нагревался до нужной температуры и через распределительное устройство поступал в нижнюю часть стеклянного цилиндра, где соприкасался с расплавом. При этом происходило интенсивное перемешивание расплава, и в зависимости от продолжительности удалялось определенное количество воды. В полученном продукте определялось содержание воды и измерялись плотность, вязкость и средняя теплоемкость. Плотность определялась пикнометром с притертой пробкой. Пикнометр устанавливался в термостат, где температура регулировалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Ввиду большого коэффициента вязкости расплавов определение производилось в вискозиметре типа Гопплера путем измерения скорости падения стеклянного шарика. Предварительно вискозиметр калибровался определением вязкости глицерина при 50°C . Для измерения средней теплоемкости расплавов и кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был собран ледяной калориметр, основанный на том, что измеряемый тепловой эффект вызывал плавление льда, находящегося в равновесии с водой в изолированной системе, а происходящее при этом уменьшение объема воды определялось измерением уровня столбика воды в капилляре при помощи катетометра.

Известия XIV, 2—3

В отличие от существующих приборов [3], где два коаксиальных стеклянных сосуда образуют изолирующий промежуток между внутренней стенкой вода—лед в калориметре и ледяной баней, для лучшей изоляции стеклянные сосуды были заменены сосудами, изготовленными из винилпласта, коэффициент теплопередачи которого равен $4 \cdot 10^{-4}$ кал/см. сек. Внутренний сосуд был изготовлен из позолоченного серебра, на наружной стенке которого замораживался слой льда. Применяемая вода предварительно отгонялась и кипятилась для удаления растворенного воздуха. Испытуемое вещество выдерживалось в специальной ампуле из позолоченного серебра в печи, где температура регулировалась с точностью $0,3^\circ$, и при помощи специального забрасывающего устройства вводилось в калориметр.

Расчет средней теплоемкости осуществлялся при помощи уравнения $Q = mC_p(t_1 - t_2)$ или, при учете скрытой теплоты плавления льда, удельных объемов воды и льда, и если выразить изменение объема через изменение высоты столба воды в капилляре, то получается $C = 16,5 \cdot \Delta h \cdot \text{кал. } 15^\circ\text{C}/\text{м} \cdot \Delta t^\circ\text{C}$, где коэффициент 16,5 рассчитан по известному в литературе [3] способу и включает в себя все перечисленные факторы, а также диаметр капилляра. Диаметр капилляра определялся взвешиванием 13 навесок вытекающей ртути, Δh —изменение столба жидкости в капилляре в см, m —вес взятой навески в г, Δt —интервал температур, при котором производилось определение средней теплоемкости, для изотермического калориметра $\Delta t = t_{\text{нач.}} - t_{\text{конеч.}}$, где $t_{\text{конеч.}}$ всегда равняется 0°C , следовательно $\Delta t = t_{\text{нач.}}$.

Было произведено определение чувствительности калориметра при помощи измерения средней теплоемкости серебра и хлористого натрия. Ошибка составляла в среднем $0,68\%$, а между параллельными измерениями— $0,014\%$.

Содержание воды в расплаве определялось как до, так и после измерения плотности, вязкости и средней теплоемкости, и расчет производился по содержанию воды, полученной после опыта, хотя и принятая методика (закрытый пикнометр, вискозиметр Гопплера и ампула для измерения теплемежности) почти исключала потери воды.

Экспериментальная часть

Количество гидрометасиликата натрия для каждого опыта равнялось 135 г, количество воздуха—43 л/мин. Были взяты две сетки с „живыми“ сечениями 10,2 и 17, 2% . Температура входящего воздуха равнялась 100, 150, 200 и 250°C . Данные по обезвоживанию (сетка с живым сечением— $10,2\%$) приводятся в таблице 1.

Несколько лучше идет процесс обезвоживания, если увеличить живое сечение сетки до $17,2\%$ (табл. 2). В этом случае в течение 11—12 минут можно получить расплав требуемого состава. Температура расплава в течение времени повышается, что дает возможность судить о ходе процесса.

Таблица 1

Время в минутах	Т. входящего воздуха в °С			
	100	150	200	250
	содержание воды в соли в %			
10	53,55	49,90	47,94	44,38
15	51,78	47,77	44,90	41,92
20	51,00	45,50	41,89	37,58
25	49,90	43,67	37,66	—
30	48,04	42,34	—	—
35	46,1	—	—	—
40	—	—	—	—
45	—	—	—	—

Таблица 2

Время в минутах	Т. входящего воздуха в °С			
	100	150	200	250
	содержание воды в соли в %			
10	52,6	49,20	47,6	45,10
15	51,48	47,20	43,87	38,93
20	50,35	41,80	39,10	32,39
25	48,42	39,90	—	—
30	47,60	38,10	—	—
35	45,40	33,90	—	—
40	43,06	—	—	—
45	41,06	—	—	—

В таблице 3 приводятся результаты измерения температур для опыта с температурой входящего воздуха, равной 250°, и живым сечением 17,2 %.

Полученный расплав в отдельных случаях самопроизвольно кристаллизуется, но, как уже было ранее показано [2], для регулирования процесса кристаллизации следует применить затравки, что дает возможность в сравнительно короткий промежуток времени осуществить процесс кристаллизации. Данные показывают, что расплав легко поддается обезвоживанию при помощи нагретого воздуха, что в дальнейшем может найти практическое применение. Данные по плотности и вязкости расплавов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 3

Время в минутах	Т. в °С
0	55
5	58
10	61
15	66
20	72

Так как с изменением температуры происходило резкое изменение вязкости и плотности расплавов в связи с изменением содержания воды, то при одной и той же температуре удавалось про-

Таблица 4

Состав расплав	Т. в °С			
	50	60	70	80
	плотность в г/см³			
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	1,428	—	—	—
Na ₂ SiO ₃ ·8H ₂ O	1,496	1,489	—	—
Na ₂ SiO ₃ ·7H ₂ O	1,565	1,558	1,558	—
Na ₂ SiO ₃ ·6H ₂ O	—	1,596	1,585	1,582
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	—	—	1,782	1,775

изводить определение указанных величин не более чем для трех составов, что исключало возможность графического оформления экспериментальных данных, в связи с чем исходные составы расплавов перед производством измерения обезвоживались до составов, отвечающих точно

9, 8, 7, 6 и 5 молям воды.

В литературе имеются сведения по теплоемкости кристаллического и стеклообразного метасиликата натрия [4] и гидрометасиликата натрия с девятью молекулами воды [5]. Опубликована также подробная работа по удельной теплоемкости растворов метасиликата натрия

в широком интервале температур и составов [6]. Совершенно отсутствуют данные по средней теплоемкости расплавов и кристаллов гидрометасиликата натрия с меньшим содержанием воды, в связи с чем на вышеописанном калориметре были проведены измерения средней

Таблица 5

Состав расплава	Т. в °C			
	50	60	70	80
	Вязкость в сантипуадах			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56,16	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	204,12	54,9	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	648,0	319,86	114,12	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	574,2	259,54	127,62
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	576,0	273,6

теплоемкости расплавов с содержанием воды, равным 3,1—9,91, и кристаллов 0,193—9,8. Измерения производились в интервале температур, отвечающих относительно устойчивому состоянию кристаллов и расплавов и температурой калориметра, равной 0°. Данные средней теплоемкости в зависимости от состава для расплавов приводятся в таблице 6,

а для кристаллов в таблице 7. Количество воды отвечает валовому составу и соответствует в некоторых случаях не чистому кристаллогидрату, а смеси.

Таблица 6

Состав расплава	Средняя теплоемкость в кал/г. град.	Температурный интервал определения в °C
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9,91\text{H}_2\text{O}$	0,808	0—45,3
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,73\text{H}_2\text{O}$	0,737	0—53
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,72\text{H}_2\text{O}$	0,727	0—65,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,91\text{H}_2\text{O}$	0,688	0—72,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$	0,676	0—79,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,99\text{H}_2\text{O}$	0,644*	0—49,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,1 \text{H}_2\text{O}$	0,537*	0—50,2

* Средняя теплоемкость для опытов 6 и 7 определялась при температурах, отвечающих метастабильному состоянию.

Таблица 7

Состав кристаллов	Средняя теплоемкость в кал/г. град.	Температурный интервал определения в °C
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9,8 \text{H}_2\text{O}$	0,608	0—36,8
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7,84\text{H}_2\text{O}$	0,46	0—38,1
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,74\text{H}_2\text{O}$	0,387	0—43,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,43\text{H}_2\text{O}$	0,378	0—40,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 0,193\text{H}_2\text{O}$	0,224	0—49,8

Полученные данные показывают, что средняя теплоемкость расплава выше, чем у кристаллов. Кривая средней теплоемкости расплава имеет вид, очень близкий к параболе, в связи с чем с достаточной точностью может быть отображено уравнением параболы $[(y-v)^2 = 2p(x-a)]$, решение которого дает уравнение: $(C_p - 0,55)^2 = 0,00976(n - 3,082)$ или $C_p = 0,55 + \sqrt{0,00976n - 0,3008}$, где $n = 3,1 - 9,91$, причем максимальное отклонение расчетных величин от экспериментальных данных составляет 3,5%. Кривая средней теплоемкости для кристаллов имеет большой радиус кривизны и может быть грубо приравнена к прямой линии, исходя из чего можно вывести уравнение прямой линии: $C_p = 0,0310 n + 0,2150$, где $n = 0,193 - 7,84$ молей воды; максимальное отклонение составляет не более 1,6%.

В ы в о д ы

1. Приведены условия получения расплава состава $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ путем обезвоживания девятиводного гидрометасиликата натрия, где $n = 7,8 - 3,3$ мол. воды
2. Измерены плотность и вязкость расплавов $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ при $n = 5 - 9$
3. Определены средние теплоемкости кристаллов и расплавов в интервале $Na_2SiO_3 \cdot 9,9H_2O$ до $Na_2SiO_3 \cdot 0,193$.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 18 I 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Եզոյան, Դ. Ա. Գեոգալյան

ՋՐԻ ՀԻՆԳ ՄՈՒԵԿՈՒԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԵՏԱ- ՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ

Հաղորդում II: $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ բյուրեղների հալույթների ֆիզիկական հատկությունները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախորդ հետազոտություններում ցույց են տրված նատրիումի ինը մոլեկուլ ջուր պարունակող հիդրոմետասիլիկատի մասնակի և լրիվ ջրազրկման պայմանները: Ներկա հետազոտության մեջ բերված են $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ մասնակի չորացման ($Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$, որտեղ $n = 7,8 - 3,3$ մոլ. H_2O) պայմանները տաք օդի միջոցով:

Որոշված են ստացված տարբեր աստիճանի ջրազրկված նատրիումի հիդրոմետասիլիկատների խտությունը, մածուցիկությունը և միջին ջերմունակությունը: Վերջինիս որոշման համար կառուցվել է սառուցալին իզոթերմ կալորիմետրիկ սարքավորում, որի օգնությամբ հնարավորություն ստեղծվեց չափումները կատարել $0,014^\circ$ ճշտությամբ:

Հալույթի միջին ջերմունակության կորը մոտ է պարաբոլիկ կորին և ալն կարելի է արտահայտել պարաբոլիկ հավասարումով $C_p = 0,55 + \sqrt{0,00976n - 0,3008}$, որտեղ $n = 3,1 - 9,91$, իսկ բյուրեղական դրություն համար՝ ուղիղ գծի հավասարումով, $C_p = 0,31n + 0,215$, որտեղ $n = 0,193 - 7,84$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 111 (1960).
3. Д. Джиннингс, Р. Корручини, J. Research Nat. Bur. Standarts 38, 583 (1947); В. Эйтель, Термохимия силикатов. Промстройиздат, Москва, 1957, 84; М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. МГУ, Москва, 1954, 435.
4. К. К. Kelley J. Am. Chem. Soc. 61, 471 (1939); J. Am. Chem. Soc. 67, 466 (1945); В. Эйтель, Термохимия силикатов. Промстройиздат, Москва, 157, 136.
5. U. G. Vale, Soluble Silicates 1, s, 131, 1952.
6. N. W. Meeready, Ind. and Eng. Chem. 43, 1154 (1951).

Л. А. Элиазян и В. М. Тараян

Исследование взаимодействия сульфата церия (III) с пирофосфатом калия

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных определению состава соединений, образующихся при взаимодействии пирофосфата с цери- и церо-ионами. Ранее методами потенциометрического и амперометрического титрования был определен состав труднорастворимых цери- и церопирофосфатов [1], а полярографическим методом был установлен состав церий—пирофосфатных комплексов [2]. Для сравнительно полного изучения соединений, образуемых солями церия с пирофосфатом, необходимо было исследовать также состав церопирофосфатных комплексных соединений, так как соответствующие литературные данные нам обнаружить не удалось. С этой целью интересующая нас система $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ была изучена методами физико-химического анализа: потенциометрическим (методом э. д. с.), измерением электропроводности и фототурбидиметрическим. Во всех случаях в качестве испытуемого применялся раствор сульфата закиси церия, титр которого устанавливался оксидиметрически перманганатом [3].

Раствор пирофосфата калия был приготовлен из свежепрокаленной соли, и титр его определялся весовым методом в виде пирофосфата магния.

Исследование системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ потенциометрическим методом

Исследование проводилось на изомолярной серии с суммой компонентов, равной 0,03 м. Измерения рН осуществлялись стеклянным электродом на ламповом потенциометре ЛП—5. Значение рН раствора пирофосфата калия предварительно подгонялось к значению рН раствора церосульфата ($\text{pH} \approx 2,9$).

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены результаты потенциометрического исследования системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$, из которых видно, что реакция взаимодействия между исследуемыми ионами протекает с выделением водородного иона, так как концентрация последнего в испытуемой смеси заметно возрастает.

Таблица 1

Изменение pH и $[H^+]$ в системе $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$

$K_4P_2O_7$ $Ce_2(SO_4)_3$	мл 0,03 м $Ce_2(SO_4)_3$	мл 0,03 м $K_4P_2O_7$	pH	$[H^+] \cdot 10^3$
1,2	9,09	10,91	2,4	3,98
1,3	8,34	11,66	2,09	8,13
1,5	8,00	12,00	2,02	9,55
1,6	7,69	12,31	1,92	12,02
1,8	7,14	12,86	1,95	11,22
2,0	6,66	13,34	1,98	10,47
2,3	6,06	13,94	2,05	8,91
2,9	5,12	14,88	2,15	7,08
3,5	4,37	15,63	2,19	6,46
4,5	3,63	16,37	2,30	4,90
5,0	3,33	16,67	2,35	4,47

Наибольшая концентрация водородных ионов наблюдается в растворах, где соотношение концентраций исходных компонентов равно $\sim 1,5$.

Из этого следует, что пирофосфат калия и церосульфат образуют соединение при соотношении 1,5:1,0.

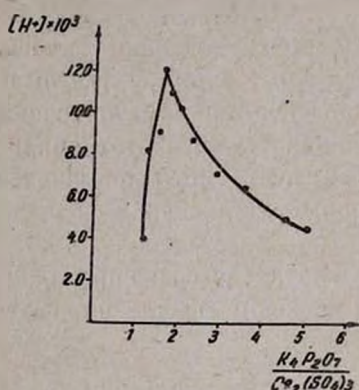
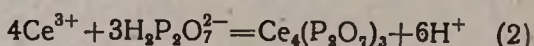
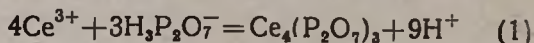


Рис. 1. Изменение $[H^+]$ в системе $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ ($\Sigma Ce_2(SO_4)_3 + K_4P_2O_7 = 0,03$ мол/л).

При указанном в таблице 1 значении концентрации водородных ионов в растворе пирофосфата калия одновременно присутствуют ионы $H_2P_2O_7^-$ и $H_3P_2O_7^{2-}$ ($pK_1 = 0,85$, $pK_2 = 1,96$, $pK_3 = 6,54$), следовательно взаимодействие пирофосфата с церо-ионом можно выразить следующими уравнениями:



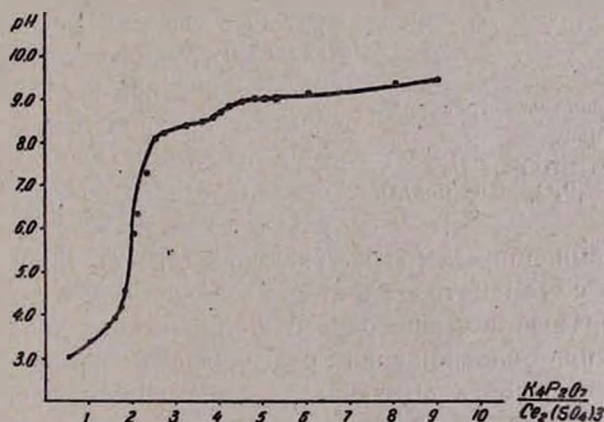
При соотношении $K_4P_2O_7 : Ce_2(SO_4)_3$ от 1,5 и до 5,0 в исследуемой смеси наблюдается постепенное снижение концентрации водородных ионов, и дальнейшее взаимодействие между указанными компонентами на полученной кривой не отмечается.

Исходя из вышеприведенного, необходимо было исследовать ход интересующей нас реакции в более широком интервале pH. С этой целью в новой серии опытов предварительное подкисление раствора пирофосфата калия не проводилось, и раствор церосульфата ($pH \approx 2,8$) смешивался с раствором пирофосфата калия ($pH \approx 10,15$) с таким расчетом, чтобы сумма компонентов изомолярной серии была равна 0,05 м. Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 2.

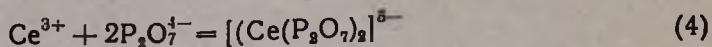
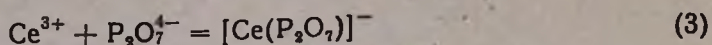
Таблица 2

Изменение pH, электропроводности и оптической плотности
в системе $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$

$\frac{\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3}$	мл 0,05 м $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	мл 0,05 м $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pH	Электро- проводность	Оптическая плотность
0,5	13,33	6,67	3,14	0,0350	
1,0	10,00	10,00	3,45	0,0420	
1,4	8,33	11,67	3,79	0,0462	
1,5	8,00	12,00	3,90	0,0480	
1,6	7,69	12,31	3,98	0,0488	
1,7	7,40	12,60	4,22	0,0487	
1,8	7,14	12,86	4,61	0,0487	
1,9	6,89	13,10	5,05	—	
2,0	6,66	13,34	5,92	0,0465	
2,1	6,45	13,55	6,35	0,0463	
2,3	6,06	13,94	7,28	0,0465	
2,5	5,71	14,29	8,09	—	
2,7	5,40	14,26	8,25	0,0465	
3,0	5,00	15,00	—	0,0467	
3,2	4,76	15,24	8,41	0,0467	
3,4	4,54	15,46	—	0,0480	0,900
3,6	4,34	15,66	8,54	0,0483	0,490
3,8	4,16	15,84	8,56	0,0487	0,015
4,0	4,00	16,00	8,70	—	0,000
4,2	3,84	16,16	8,84	0,0485	0,000
4,5	3,63	16,37	—	0,0492	0,000
4,8	3,44	16,56	8,87	0,0495	0,000
5,0	3,33	16,67	8,86	—	0,000
5,3	3,17	16,83	9,03	0,0502	—
5,9	2,86	17,14	9,30	—	—
8,0	2,22	17,78	9,41	—	—
9,	2,00	18,00	9,51	—	—

Рис. 2. Изменение pH в системе $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$
($\Sigma \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 0,05$ мол/л).

Приведенная на рисунке 2 кривая имеет 2 перегиба; при соотношении компонентов изомолярной серии: 2,0:1,0 и 4,0:1,0. Поэтому на основании полученных данных реакции образования церопирофосфатных соединений при исследованных концентрациях и значениях pH можно представить в виде следующих процессов:



Первый и второй процессы говорят о наличии процессов комплексообразования, указывая на состав образующихся комплексных соединений. Очень четко отмечается на полученной кривой ход реакции (3).

Исследование системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ методом электропроводности

Данные метода электропроводности (см. табл. 1 и рисунок 3) получены на реохордном мосте типа Р38—1958 исследованием той же изомолярной серии с суммарной концентрацией исходных компонентов, равной 0,05 мол/л. Система термостатировалась при температуре $29,0 \pm 0,10^\circ$.

Как видно из кривой электропроводности, в исследуемой системе имеет место образование нескольких продуктов взаимодействия пирофосфата с церо-ионами. Последнее отмечается на рассматриваемой кривой четырьмя перегибами при молярном соотношении компонентов: 1,5:1,0; 2,0:1,0; 3,0:1,0 и 4,0:1,0. Перечисленные перегибы, за исключением третьего (3,0:1,0), наблюдались и на кривой, полученной при исследовании этой же системы потенциометрическим методом. Поэтому взаимодействие пирофосфата с церо-ионами для этих трех случаев также может быть выражено

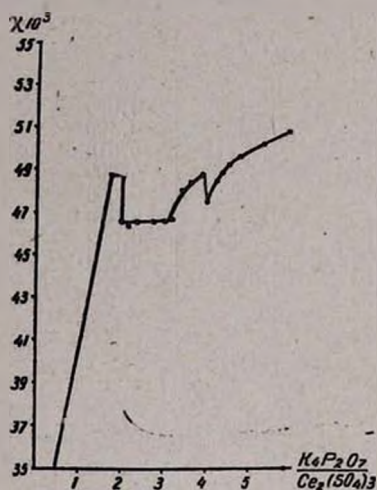
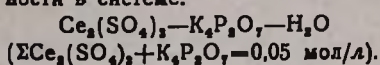
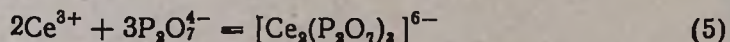


Рис. 3. Изменение электропроводности в системе:



с помощью вышеприведенных уравнений (1), (2), (3) и (4).

Вместе с тем метод электропроводности дополнительно регистрирует образование еще одного комплексного соединения, получающегося при соотношении реагирующих компонентов, равном 3,0:1,0, что для соответствующего члена изомолярной серии может быть выражено следующим уравнением:



Исследование системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ фототурбидиметрическим методом

Измерения производились на фотоэлектрическом колориметре—нефелометре ФЭК-Н-54 с зеленым светофильтром с растворами той

же изомолярной серии в области высоких значений для соотношения $K_4P_2O_7 : Ce_2(SO_4)_3$ (см. табл. 2 и рисунок 4).

На основании полученных результатов следует говорить об образовании растворимого комплексного соединения церопирофосфата, состав которого соответствует точке перегиба на кривой 4, т. е. соотношению исходных компонентов 4,0:1,0. В этой точке осадка еще нет и оптическая плотность раствора равна нулю, но уже при соотношении 3,8 появляется осадок и в связи с этим светопропускаемость исследуемого раствора уменьшается.

Таким образом, образование в испытуемой системе $[Ce(P_2O_7)_2]^{5-}$ -иона подтверждается тремя независимыми методами: потенциометрическим, электропроводности и фототурбидиметрическим. Из сказанного следует, что описанные выше другие координационно менее насыщенные комплексные соединения церопирофосфата $K[Ce(P_2O_7)]$ и $K_2[Ce_2(P_2O_7)_2]$ — малорастворимы.

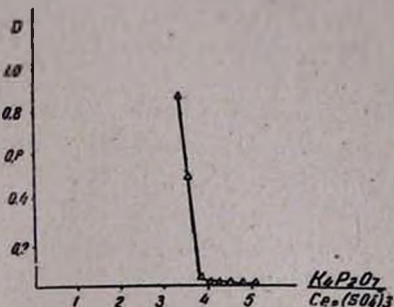


Рис. 4. Изменение оптической плотности в системе

$Ce_2(SO_4)_3 - K_4P_2O_7 - H_2O$
($\Sigma Ce_2(SO_4)_3 + K_4P_2O_7 = 0,05$ мол/л).

В ы в о д ы

1. Система $Ce_2(SO_4)_3 - K_4P_2O_7 - H_2O$ исследована методами потенциометрии, электропроводности и фототурбидиметрии.

2. Образование осадка состава $Ce_4(P_2O_7)_3$ показано методами потенциометрии и электропроводности.

3. В исследуемой системе образуются малорастворимые комплексные соединения $K[Ce(P_2O_7)]$ и $K_2[Ce_2(P_2O_7)_2]$. Возникновение первого из них установлено методом потенциометрии и электропроводности, а второго — только методом электропроводности.

4. Образование координационного наиболее насыщенного растворимого комплексного соединения $[K_2[Ce(P_2O_7)_2]]$ подтверждается тремя различными методами: потенциометрии, электропроводности и фототурбидиметрии.

Институт геологии
АН АрмССР

Поступило 11 II 1951

Լ. Ս. Էփրայմյան և Վ. Մ. Թառայան

ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (III) ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԻՐՈՖՈՍՖԱՏԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում որոշվել է զԺվարալուծ ցերի- և ցերոպիրոֆոսֆատների բաղադրությունը ամպերոմետրիկ և պոտենցիոմետրիկ

եղանակով, իսկ պոլլարոգրաֆիկ եղանակով հաստատվել է ցերի պիրոֆոսֆատի բաղադրությունը: Պիրոֆոսֆատի հետ ցերիումի միացությունները համեմատաբար լրիվ բնութագրելու համար անհրաժեշտ էր նաև ուսումնասիրել ցերիպիրոֆոսֆատային կոմպլեքսային միացությունները:

$Ce_3(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ սխտեմը հետազոտված է պոտենցիոմետրիկ էլեկտրահաղորդականությամբ և ֆոտոտուրբիդիմետրիկ եղանակներով: $Ce_4(P_2O_7)_3$ նստվածքի առաջացումը ցույց է տրված պոտենցիոմետրիկ և էլեկտրահաղորդականության եղանակով:

Ուսումնասիրված սխտեմում առաջանում են դժվարալուծ միացություններ $K[Ce(P_2O_7)]$, $K_3[Ce(P_2O_7)_3]$ որոնցից առաջինի առաջացումը հաստատված է պոտենցիոմետրիկ և էլեկտրահաղորդականության եղանակով, իսկ երկրորդինը՝ միայն էլեկտրահաղորդականության եղանակով:

Գորդինացիոն ավելի հաճեցված $K_3[Ce(P_2O_7)_3]$ լուծելի կոմպլեքսային միացության առաջացումն ապացուցված է երեք տարբեր եղանակներով՝ պոտենցիոմետրիկ, էլեկտրահաղորդականության և ֆոտոտուրբիդիմետրիկ եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. А. Элиазян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 243 (1958).
2. В. М. Тараян, Л. А. Элиазян, Г. А. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 333 (1959).
3. G. Goffart, Anal. Chim. Acta 2, 140 (1948).

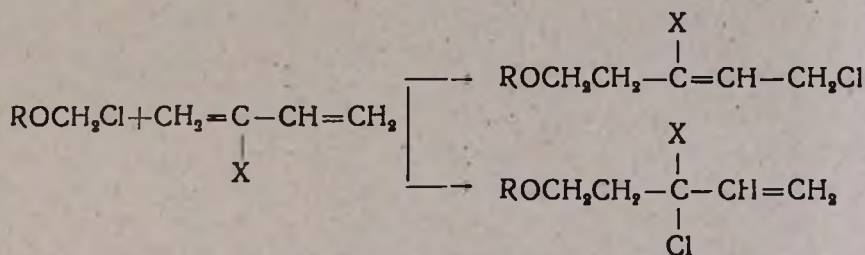
С. А. Вартанян и Ш. А. Геворкян

Химия аллилхлоридов

Сообщение II. Присоединение α-хлоралкиловых эфиров к изопрену

В последнее время аллилхлориды нашли широкое применение в синтезе самых разнообразных соединений. Поэтому разработка простых методов получения аллилхлоридов может представить не только теоретический, но и практический интерес.

Как показали Штраус и Тиль [1], а затем Пудовик с сотрудниками [2], α-хлорметиловые эфиры присоединяются к бутадиену и изопрену с образованием продуктов как 1,2-, так и 1,4-присоединения по реакции:



R = алкил; X = H; CH₃

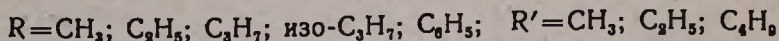
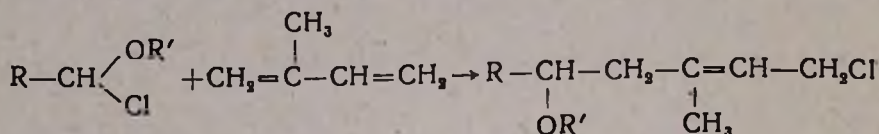
Недавно в нашей лаборатории было показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 исключительно в положении 1,4 [3].

Реакция же присоединения других α-галогидированных эфиров, за исключением некоторых α-хлорэтиловых [3, 4], α,β-дихлорэтиловых [5] и хлорбензиловых [1] эфиров, не исследована. Поэтому мы поставили себе целью подвергнуть систематическому исследованию реакцию присоединения α-галогидированных эфиров к промышленным диенам.

В настоящей работе мы описываем результаты исследований по реакции присоединения некоторых α-хлоралкиловых эфиров к изопрену, что дает возможность синтезировать целый ряд аллилхлоридов, содержащих алкоксильную группу. Эти хлориды очень реакционно-способны и на их основе можно получить спирты, карбоновые кислоты, аминсоединения и другие продукты со средним молекулярным весом, аналоги которых являются исходными веществами для синтеза

пластификаторов, высококипящих растворителей, поверхностно-активных соединений и т. д.

Оказалось, что α -хлоралкиловые и хлорбензиловые эфиры, аналогично хлорметиловым эфирам, присоединяются к изопрену с образованием продуктов 1,4-присоединения:



Строение полученных соединений доказано на примере 1-хлор-3-метил-5-метоксиоктена-2 окислением его феноксильного производного—1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2, полученного из соответствующего хлорида с 60%-ным выходом. При этом выделены феноксиуксусная кислота и бутилиденацетон в виде его 2,4-динитрофенилгидразона. Строение этих хлоридов было подтверждено также их инфракрасными спектрами поглощения, указывающими на правильность предложенной формулы для хлоралкоксиялкенов-2. Так, инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ двойных связей показали поглощение слабой интенсивности с дублетом в области 1650—1670 см^{-1} , а валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в $=\text{CH}_2$ -группе не обнаружены (рис. 1).

Исходные α -хлоралкиловые эфиры были получены известным способом [6]—насыщением смеси эквимолекулярных количеств альдегида и спирта хлористым водородом при перемешивании. Полученные α -хлоралкиловые эфиры вводили в реакцию без их предварительной очистки. Для присоединения хлорбензиловых эфиров к изопрену мы пользовались методом Штрауса и Тиля [1]. Во всех опытах кроме основного продукта реакции получают в небольших количествах также высококипящие продукты, ближе нами не исследованные.

ИК спектры алкоксихлоралкенов-2 (рис. 1) сняты в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР А. В. Мушегяном.

Экспериментальная часть

Присоединение α -хлоралкиловых эфиров к изопрену. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещался сырой α -хлоралкиловый эфир (1 моль), растворенный в 250—300 мл диэтилового эфира, и 2—3 г хлористого цинка. При энергичном перемешивании в течение часа при температуре от -5 до $+5^\circ$ через капельную воронку вносился 1 моль изопрена. Перемешивание при этой температуре продолжалось еще 4—6 часов, и смесь оставлялась на ночь. Затем реакционная смесь 2—3 раза промывалась водой. При этом цвет эфирного раствора от

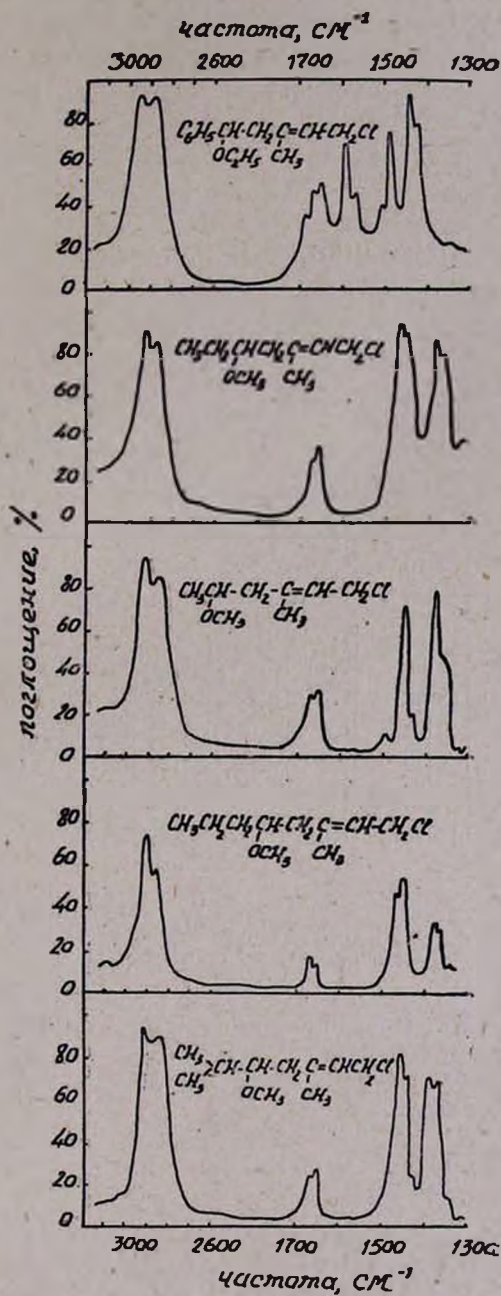
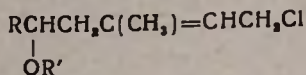


Рис. 1.

темного менялся до светло-желтого. Эфирный слой высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Наряду с основным продуктом реакции получались в небольшом количестве ацетали и высококипящие продукты, нами ближе не исследованные.

Константы полученных хлоридов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Т. кип. в °С	Давление в мм	Выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl	
							вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃	CH ₃	62—64	4 69	1,4600	0,9768	45,19	45,58	21,84	22,31	
CH ₃	C ₂ H ₅	66—68	4 70	1,4565	0,9661	49,80	49,66	20,11	20,20; 20,60	
CH ₃	н-C ₄ H ₉	88—90	3 75	1,4570	0,9348	60,04	59,58	17,36	17,63	
C ₂ H ₅	CH ₃	68—70	2 77,2	1,4590	0,9694	49,81	49,77	20,11	19,91	
н-C ₃ H ₇	CH ₃	63—65	1 60	1,4620	0,9605	54,47	54,42	18,63	18,53; 18,74	
н-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	108—110	13 65	1,4570	0,9298	59,04	60,22	17,35	17,59; 17,67	
н-C ₃ H ₇	н-C ₄ H ₉	99—101	2 56,3	1,4590	0,9187	68,28	70,53	15,01	15,12; 15,25	
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	73—76	3 72	1,4590	0,0506	54,47	54,83	18,63	18,47; 18,83	
C ₆ H ₅	CH ₃	117—119	2 52—22	1,5280	1,052	64,67	65,69	15,81	15,62; 15,51	
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	141—143	13 70	1,5148	1,040	69,29	69,04	14,88	14,73	

1-Фенил-1-алкокси-3-метил-5-хлорпентены-3. Раствор хлористого цинка (3—5 г) в соответствующем спирте (2 моля) насыщался хлористым водородом (1 моль) и при перемешивании смешивался с бензальдегидом (1 моль). В течение 30 минут прибавлялся 1 моль изопрена. Через 10 дней к реакционной смеси добавлялось 250 мл эфира, смесь промывалась водой и высушивалась хлористым кальцием. После отгонки растворителя, непрореагировавшего спирта и бензальдегида остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных хлоридов приведены в таблице.

1-Фенокси-3-метил-5-метоксиоктен-3. В смесь 14 г (0,14 моля) фенола, 20 г (0,14 моля) поташа в 200 мл ацетона при непрерывном перемешивании вносилось 27 г (0,15 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксиоктена-2 при температуре 55°. Перемешивание при этой температуре продолжалось 16 часов. После отгонки ацетона реакционная смесь разбавлялась 100 мл воды, продукт реакции экстрагировался эфиром, промывался 10%-ным водным раствором едкого натра и высушивался сульфатом натрия.

После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получен 21 г (60%) вещества с т. кип. $144-146^\circ$ при 22 мм, n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9792. M_{RD} вычислено 75,31, найдено 74,40.

Найдено %: С 77,26, 77,33; Н 9,73, 9,81

$C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 77,50; Н 9,68.

Окисление 1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2. В суспензию 17 г (0,068 моля) 1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2 в 250 мл воды при непрерывном перемешивании в течение четырех часов маленькими порциями внесли 21,76 г (0,068 моля) мелко растертого перманганата калия, поддерживая температуру при $7-10^\circ$. На следующий день двуокись марганца была отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Водный слой экстрагирован эфиром и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток (2 г) был перегнан в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Отгоняющееся вещество с т. кип. $50-53^\circ$ при 2 мм дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. $121-122^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 19,54; 19,56

$C_{13}H_{18}O_4N_4$. Вычислено %: N 19,72.

Водный слой выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 3 г феноксиуксусной кислоты, плавящейся после перекристаллизации из горячей воды при $96-98^\circ$. По литературным данным, феноксиуксусная кислота плавится при 98° [7].

В ы в о д ы

1. Осуществлена реакция присоединения некоторых α -хлорэтиловых, α -хлорпропиловых, α -хлорбутиловых, α -хлоризобутиловых и α -хлорбензиловых эфиров к изопрену.

2. Путем окисления и с помощью спектрального анализа показано, что α -хлоралкиловые и хлорбензиловые эфиры присоединяются к изопрену с образованием продуктов только 1,4-присоединения.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1960

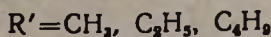
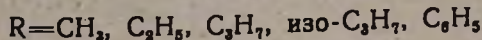
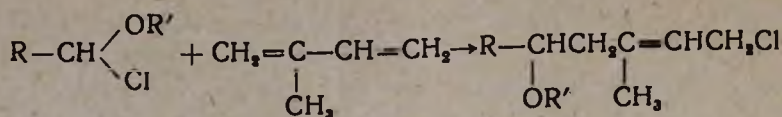
Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Գևորգյան

ԱՆԼԻՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում II: α -Բլորալկիլթերների միացումը իզոպրենին

Ա Մ Փ Ո Փ Ն Ա Մ

Իզոպրենին հետ α -քլորիթերների ռեակցիան ներկա աշխատանքում տա-
րածված է α -քլորէթիլ-, α -քլորպրոպիլ-, α -քլորբուտիլ-, α -քլորիզոբուտիլ-,
հնչպես նաև քլորբենզիլթերների վրա՝ ըստ հետևյալ սխեմայի.
Известия XIV, 2—4



Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքներն ապացուցված են 1-քլոր-3-մեթիլ-5-մեթօքսիտեն-3-ի օրինակի վրա՝ նրանից ստացված 1-ֆենօքսի-3-մեթիլ-5-մեթօքսիտեն-3-ը կալիումի լիթիումի քլորանդանիտի ջրալին լուծույթով օքսիդացնելով։ Օքսիդացման պրոդուկտներից անջատված են ֆենօքսիքացախաթթու և բուտիլիդենացետոն՝ 2,4-դինիտրոհիդրազոնի ձևով։ Ստացված քլորիդների սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունը նույնպես հաստատում է նրանց վերագրվող կառուցվածքի ճիշտ լինելը։ Այսպես, կրկնակի կապերի $\nu(\text{C}=\text{C})$ վալենտական հաճախականություններին համապատասխան ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման մարզում դուբլետով թույլ կլանում է նկատվել 1650—1670 cm^{-1} միջակայքում։ Միևնույն ժամանակ ծալրի վինիլային խմբի $\text{C}-\text{H}$ կապի վալենտական տատանում էի նկատվել։

Նլանութ α -քլորալկիլթերներն ստացվել են հալտնի եղանակով՝ ալդեհիդի և համապատասխան սպիրտի խառնուրդը խառնելու պայմաններում հաջնելով քլորաշրածնով։ Ստացվող α -քլորալկիլթերները ունակցիալի մեջ ենք դրել առանց նախնական մաքրման։ Քլորալկիլթերներն իզոպրենին միացնելու համար օգտվել ենք Շտրաուսի և Թիլի մեթոդից [1]։ Բոլոր փորձերում բացի հիմնական պրոդուկտներից, քիչ քանակությամբ ստացվել են նաև ացետալներ և բարձր եռացող պրոդուկտներ, որոնք առաջիմ մոտիկից չենք ուսումնասիրել։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Straus, Thiel, Ann. 525, 151 (1936).
2. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. Х. Айгистова, ЖОХ 19, 279 (1949); А. Н. Пудовик, ЖОХ 26, 1635 (1956).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958).
4. А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 773 (1952); W. J. Emerson, G. F. Deebel, R. J. Longley, J. Org. Chem. 14, 696 (1949).
5. А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 529; J. N. Coker, A. S. Bjornson, Th. E. Londergan, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 77, 5542 (1955); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 147 (1960).
6. A. Wurtz, Frapoll, Ann. 108, 223 (1858).
7. Словарь органических соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 373.

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

Сообщение XXV. Присоединение α -хлорметиловых эфиров к дивинилацетилену
(синтез и превращения 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-инов)

Наличие одной тройной и двух двойных связей в молекуле дивинилацетилена (ДВА) делает ее очень реакционноспособным соединением и интересным сырьем для органического синтеза.

В течение последних лет многими авторами подвергались исследованию некоторые превращения ДВА.

Установлено, что хлористый водород в присутствии одноклористой меди в водном растворе присоединяется к ДВА в положении 1,4 с образованием 1,3-дихлоргексадиена-2,4 [1].

При хлорировании ДВА путем последовательного присоединения хлора в положение 1,4 наряду с другими промежуточными хлоридами получается окончательный продукт хлорирования—гексахлоргексен-3 [2].

Возможно, что ход присоединения спиртов к ДВА зависит от характера спиртового радикала, так как метанол присоединяется в положении 1,4 [3], а этанол—в положении 1,6 [4].

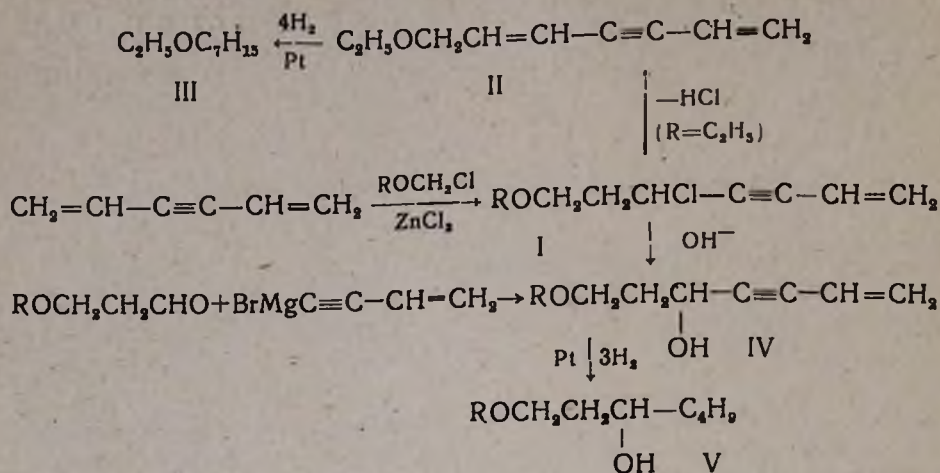
Вода присоединяется к ДВА только по тройной связи с образованием винилаалдидкетона [5], а тиокрезол таким образом, что в результате получается 1,6-дитиокрезилмеркаптогексин-3 [6].

Как показано в нашей лаборатории, амины также присоединяются к ДВА в положении 1,4 [7].

Нам представлялось интересным изучить порядок присоединения α -хлорметиловых эфиров к ДВА и исследовать превращения полученных хлоридов.

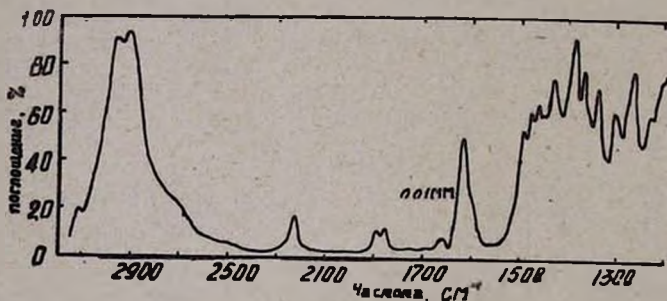
Было известно, что α -хлорметиловые эфиры присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 и винилацетилену исключительно в положении 1,4 [8], а к дивинилу и изопрену—в положении 1,2 и 1,4 [9].

В результате присоединения одной молекулы α -хлорэфиров к ДВА в качестве первичного продукта присоединения в положении 1,2, 1,4 или 1,6 можно было ожидать образования нескольких хлоридов. В действительности показано, что α -хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием одного монохлорида—7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-ина (I). Строение последнего доказано отщеплением одной молекулы хлористого водорода с помощью спиртовой щелочи и получением 1-этоксн-2,6-гептадиен-4-ина (II). При гидрировании последнего в спиртовом растворе в присутствии платинового катализатора поглощаются четыре молекулы водорода и образуется известный этилгептиловый эфир (III):



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

Кроме того, при нагревании алкоксихлорида (I) в разбавленном растворе едкого натра с хорошим выходом получен соответствующий алкоксивинилацетиленовый спирт (IV). Для идентификации последнего осуществлен синтез винилэтинилкарбинолов (IV) путем конденсации винилацетилена с соответствующими β -алкоксипропионовыми альдегидами. Однако выяснилось, что β -алкоксиальдегиды аналогично

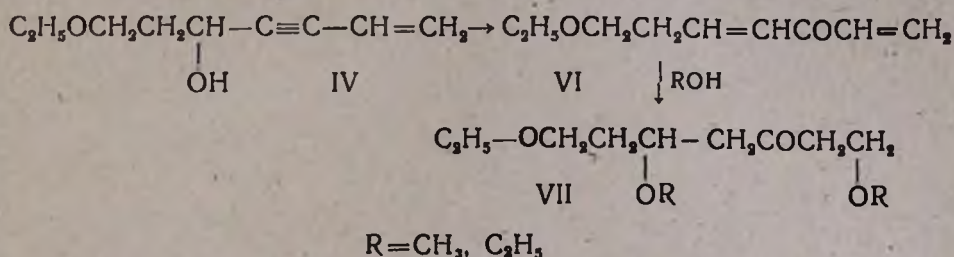


β -алкоксикетонам [10] оказались совершенно неспособными вступать в конденсацию с винилацетиленом в условиях реакции Фаворского, так как при этом они полностью уплотняются. Синтез этих карбинолов (IV) мы осуществили действием магнийбромвинилацетилена на соответствующий β -алкоксипропионовый альдегид. Важно отметить, что константы полученных обоими методами винилэтинилкарбинолов (IV) совпали.

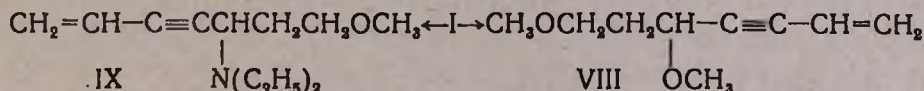
Строение полученных веществ подтверждается также спектральным анализом (см. кривую). В приведенных ИК спектрах хорошо отмечаются области валентных колебаний винильной группы ($\text{C}=\text{CH}_2$) ν 1617 cm^{-1} и ($\text{C}\equiv\text{C}$) ν связи 2140 cm^{-1} . Пониженная частота винильной группы указывает на сопряжение с ацетиленовой группировкой.

Винилэтинилкарбинолы (IV) гидрируются в спиртовом растворе. При этом они поглощают три молекулы водорода и образуют предельные спирты (V).

Карбинол (IV, $R=C_2H_5$), аналогично другим винилацетиленовым спиртам, при нагревании в сухом метанольном растворе в присутствии сернокислой ртути изомеризуется в соответствующий δ -алкоксидивинилкетон (VI). Образовавшийся дивинилкетон в условиях эксперимента присоединяет две молекулы метилового спирта по винильным группам и дает β,β',δ -триалкоксикетон (VII). Изомеризация винилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$) в этанольном растворе протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию β,β',δ -триэтоксикетона (VII, $R=C_2H_5$):



7-Метокси-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=CH_3$) реагирует с метиловым спиртом в присутствии едкого кали с образованием 5,7-диметокси-1-гептен-3-ина (VIII), а взаимодействием с диэтиламином дает 7-метокси-5-диэтиламино-1-гептен-3-ин (IX):



Спектры сняты в ИОХ АН АрмССР Мушегяном.

Экспериментальная часть

7-Метокси-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=CH_3$). К смеси 75 г дивинилацетилена (содержащего 35–40% бензола и ксилола), 50 мл сухого эфира и 3 г свежерасплавленного порошкообразного хлористого цинка при непрерывном перемешивании в течение одного часа при комнатной температуре по каплям прибавлен 81 г α -хлорметилового эфира. Затем реакционная масса перемешивалась еще 12 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 45 г 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина (выход 58%); т. кип. 77–78° при 11 мм; n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,0260. MR_D найдено 44,77, вычислено 43,19. Остаток смола—25 г.

Найдено %: Cl 22,72
 $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 22,39.

7-Этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=C_2H_5$). Из 75 г дивинилацетилена, 95 г этилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 43 г 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина (выход 52%); т. кип. 93—95° при 12 мм; n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,0086. MR_D найдено 48,74; вычислено 47,81. Остаток смола—22 г.

Найдено %: Cl 20,84
 $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 20,57.

Получение β-этокснэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$) гидролизом 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина (I, $R=C_2H_5$). Смесь 18 г хлорида (I), 180 мл 5%-ного водного раствора едкого натра кипятнлась в колбе с обратным холодильником в течение 30 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 12 г β-этокснэтилвинилэтинилкарбинола (выход 75%); т. кип. 98—99° при 5 мм; n_D^{20} 1,4803; d_4^{20} 0,9546. MR_D найдено 45,84, вычислено 44,46.

Найдено %: C 70,36, 70,09; H 8,91, 9,10
 $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: C 70,12; H 9,09.

Отщепление хлористого водорода от 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина. В смесь 25 мл этилового спирта и 10 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 15 г хлорида (I, $R=C_2H_5$). Реакционная смесь кипятнлась на водяной бане в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и остаток после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 8,1 г 1-этоксн-2,6 гептадиен-4-ина (II) (выход 68,7%); т. кип. 62—64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 0,8999. MR_D найдено 44,12, вычислено 42,47.

Найдено %: C 78,95, 78,89; H 8,92, 9,01
 $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,45; H 8,80.

Гидрирование 1-этоксн-2,6-гептадиен-4-ина (II). 2 г свежеперегнанного алкоксидиенина (II) гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 8 мл этилового спирта. Водорода поглотилось рассчитанное количество (1,4 л). Получено 1,5 г этилгептилового эфира (III), т. кип. 159—161° при 680 мм, d_4^{20} 0,7890, что хорошо совпадает с литературными данными [11].

Синтез β-алкокснпропионовых альдегидов. К смеси 300 г соответствующего спирта, 3 г сернокислой ртути при температуре 25—30° по каплям в течение двух часов прибавлено 100 г акролеина, затем прибавлено еще 2 г сернокислой ртути, и смесь кипятнлась в течение 5 часов. Для нейтрализации образовавшейся серной кислоты прибавлено 4 г диэтиланилина; смесь декантировалась, и после отгонки метанола остаток перегнан в вакууме. Получен соответствующий β-алкокснпропионовый альдегид с примесью ацетала. Продукт реакции

подвергнут гидролизу 2%-ной серной кислотой, после обычной обработки получены чистые β -алкоксипропионовые альдегиды, константы которых совпали с литературными данными [12]. Выход 60—70%.

α -Метоксиэтилвинилэтинилкарбинол (IV, $R=CH_3$). В литровой трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, приготовлен реактив Гриньяра из 18 г магния и 90 г бромистого этила в растворе 400 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы охлаждено до -13° , прибавлено 45 г винилацетилена. После оставления на ночь смесь перемешивалась в течение 30 минут при температуре кипячения эфира, охлаждалась до -14° , и в течение 3 часов по каплям прибавлен 51 г β -метоксипропионового альдегида. Гидролиз проведен 8%-ной соляной кислотой при температуре ниже 2° . Продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получен 51 г (выход 63%) β -метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=CH_3$). Т. кип. $98-99^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 0,9773. MR_D найдено 40,98, вычислено 39,84.

Найдено %: С 68,29, 68,00; Н 8,37, 8,53
 $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

β -Этоксизтилвинилэтинилкарбинол (IV, $R=C_2H_5$). В реактив Гриньяра из 12 г магния 60 г бромистого этила в растворе 300 мл абсолютного эфира при -18° внесено около 50 мл винилацетилена, затем при температуре -12° в течение 2 часов по каплям прибавлено 20 г β -этоксипропионового альдегида. Гидролиз проведен 8%-ной соляной кислотой при температуре -18° . Получено 18,5 г (выход 61,4%) β -этоксизтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$), т. кип. $104-105^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9546. MR_D найдено 45,84, вычислено 44,46.

Гидрирование β -метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=CH_3$). 2,5 г свежеперегнанного карбинола гидрировались в присутствии Pt-катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Получено 1,8 г (выход 70%) 1-метоксигептан-3-ола (V, $R=CH_3$), т. кип. $93-95^\circ$ при 18 мм; n_D^{20} 1,4284; d_4^{20} 0,8875. MR_D найдено 43,32, вычислено 42,31.

Найдено %: С 65,90; Н 12,08
 $C_8H_{18}O_2$. Вычислено %: С 65,75; Н 12,32.

Гидрирование β -этоксизтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$). 2,2 г свежеперегнанного карбинола гидрировались вышеописанным методом. Получено 1,5 г (выход 65,1%) 1-этоксигептан-3-ола (V, $R=C_2H_5$), т. кип. $94-96^\circ$ при 14 мм; n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,8711. MR_D найдено 47,25, вычислено 46,93.

Найдено %: С 67,40, 67,62; Н 12,62, 12,56
 $C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: С 67,50; Н 12,50.

Метилловый эфир β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (VIII). Из 20 г карбинола (IV, $R=CH_3$) и 25 г метилового спирта в присутствии 3 мл концентрированной серной кислоты известным способом получено 14 г (выход 63,6%) метилового эфира β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (VIII), т. кип. 70—72° при 6 мм; n_D^{20} 1,4763; d_4^{20} 0,9090. MR_D найдено 52,00, вычислено 49,20.

Найдено %: С 71,80, 71,30; Н 9,56; 9,30
 $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,43; Н 9,52.

Эфир синтезирован также известным способом из 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина нагреванием последнего в метиловом спирте в присутствии едкого кали, т. кип. 67—69° при 7 мм; n_D^{20} 1,4770.

Изомеризация β-этоксипропилвинилэтинилкарбинола. Смесь 20,7 г свежеперегнанного карбинола (IV, $R=C_2H_5$), 70 г сухого метилового спирта, 1,5 г сернокислой ртути и незначительного количества пирогаллола интенсивно перемешивалась при температуре 25—30° в течение 3-х часов. Затем избыток метанола перегнан в небольшом вакууме на водяной бане при 40°. Продукт реакции нейтрализован раствором соды, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и после удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (выход 47,8%) 1-этоксипропил-3,7-диметоксипентан-5-она (VII, $R=CH_3$), т. кип. 108—109° при 2 мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 0,9773. MR_D найдено 59,01, вычислено 57,94.

Найдено %: С 60,88, 61,20; Н 10,30; 10,59
 $C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 60,55; Н 10,09.

Изомеризация β-этоксипропилвинилэтинилкарбинола в растворе этилового спирта протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию 1,3,7-триэтоксипентан-5-она (VII, $R=C_2H_5$), т. кип. 116—118° при 2 мм; n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,9520. MR_D найдено 68,21, вычислено 67,17.

Найдено %: С 63,74, 63,89; Н 10,71, 10,70
 $C_{13}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 63,41; Н 10,59.

7-Метокси-5-диэтиламино-1-гептен-3-ин (IX). Смесь 10 г 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина и 10 г диэтиламина оставлена при комнатной температуре в течение трех суток. Осадок хлоргидрат диэтиламина отфильтрован и промыт эфиром, фильтрат подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Эфирный слой отделен, высушен, и после отгонки эфира осталось 2 г исходного хлорида. Водный слой, содержащий хлоргидраты органических оснований, высаливался поташом, экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,8 г (выход 62%) амина (IX), т. кип. 87—89° при 10 мм; n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9245. MR_D найдено 53,45, вычислено 55,89.

Найдено %: N 7,91
 $C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,18.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -хлорметилловые эфиры присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-инов и доказано строение полученных хлоридов (I).

2. Установлено, что β -алкоксипропионовые альдегиды не способны вступать в реакцию конденсации с винилацетиленом по способу Фаворского, так как при этом они уплотняются.

3. Осуществлен синтез β -алкоксиэтилвинилэтинилкарбинолов путем взаимодействия винилэтинилмагнийбромида и β -алкоксипропионовых альдегидов.

4. Показано, что β -алкоксиэтилвинилэтинилкарбинолы под влиянием сернистой ртути в растворе сухого метанола подвергаются изомеризации с образованием соответствующих β, β', δ -триалкоксикетонов.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 22 II 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամադորժյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXV: α -Քլորմեթիլբրոմիդի միացումը դիվինիլացետիլենին

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ α -քլորմեթիլբրոմիդը չոր ցինկի քլորիդի ներկալությամբ միանում են դիվինիլացետիլենին 1,2-դիրքում, առաջացնելով 7-ալկօքսի-5-քլոր-1-հեպտեն-3-իններ (I):

Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է 7-էթօքսի-5-քլոր-1-հեպտեն-3-ինից, կծու կալիումի սպիրտային լուծույթի օգնությամբ քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ պոկելով և ստացված ալկօքսի դինինային միացությունը (II) պլատինի կատալիզատորի ներկալությամբ հիդրելով: Հիդրման հետևանքով ստացված է գրականությունից հայտնի էթիլհեպտիլբրոմ (III):

Հղվածում ցույց է տրված, որ β -ալկօքսիպրոպիոնական ալդեհիդները Ֆավորսկու ռեակցիայի պայմաններում ընդունակ չեն կոնդենսվելու վինիլացետիլենի հետ:

β -ալկօքսիպրոպիոնական ալդեհիդները ռեակցիայի մեջ են մտնում վինիլացետիլենմազնեղիումիբրոմիդի հետ, առաջացնելով β -ալկօքսիէթիլվինիլէթինիկարբինոլներ (IV), որոնց հիդրոլմով ստացված են համապատասխան հազեցած կարբինոլներ (V):

Ցույց է տրված, որ β -ալկոքսիէթիլէթինիլէթինիլարբինոլները չոր մեթանոլի լուծութում սնդիկի սուլֆատի ներկալուծյամբ իզոմերանում են, տալով β, β', δ -տրիալկոքսիէտոններ (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. D. Coffman, J. A. Nieuwland, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2048 (1933).
2. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
3. Ам. пат. 2013725 (1933) [С. 1936, 1, 4502].
4. А. Л. Клябанский, Д. Н. Красинская, Л. Г. Сафанова, ЖОХ 16, 1213 (1946).
5. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 200; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1829 (1950).
6. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2008 (1933).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958).
8. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
9. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427 (1946); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1956).
10. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии 2. Москва, 1953, 963.
11. Слов. орг. соедин. 2. ИЛ, Москва, 1949, 33.
12. T. Bewley, F. J. Bellringer, R. H. Smith, Англ. пат. 710489 (1954); 721, 207 (1955) [С. А. 49, 11691 (1955)].

М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

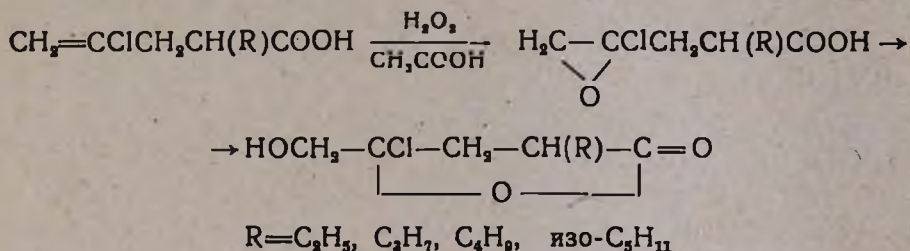
Окисление алкил-β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты

Сообщение 1

Одним из авторов данной работы совместно с сотрудниками [1] разработан метод получения α-замещенных δ-оксо-, δ-окси-γ-лактонов и γ-карбоксибутиролактонов из замещенных аллил-, γ-хлораллил- и γ-хлоркротилуксусных кислот.

Интересно было распространить разработанный метод на получение γ-лактонов из замещенных ненасыщенных кислот, содержащих в своей структуре группировку $\text{CH}_2=\text{CCl}$.

В данной работе изучено окисление алкил-β-хлораллилуксусных кислот 30%-ной перекисью водорода в среде уксусной кислоты. При этом получены соответствующие α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактоны. Реакция протекает, вероятно, по следующей схеме:



Экспериментальная часть

α-Этил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, налита смесь 10 г (0,061 моля) этил-β-хлораллилуксусной и 20 мл уксусной кислот; к ней постепенно прилит раствор 15 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Реакционная смесь при непрерывном перемешивании нагревалась 20—24 часа при температуре 50—60°.

После фракционирования в вакууме получено вещество, перегоняющееся при 127—130°/4 мм; n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,1927. M_{R_D} найдено 40,72; вычислено 40,37.

Оно охарактеризовано как α-этил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон, хорошо растворяющийся в эфире, спирте гексане, в кипящем бензоле, не растворяющийся в воде. Выход 6 г, что составляет 54,64% от теории (в расчете на прореагировавшую этил-β-хлораллилуксусную кислоту).

Найдено %: С 16,75; Н 6,00; Cl 19,82
 $C_7H_{11}ClO_3$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,16; Cl 19,88.

α-Пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. К нагретому до 30° раствору 10 г (0,056 моля) пропил-β-хлораллилуksусной кислоты в 30 мл уксусной кислоты при непрерывном перемешивании по каплям прилит раствор 15 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась в течение 18 часов при температуре 50—60°. После отгонки уксусной кислоты остаток перегнан в вакууме. Получено вещество, перегоняющееся при 150°/4 мм; n_D^{20} 1,4542, d_4^{20} 1,1670. MR_D найдено 44,97, вычислено 44,99.

Оно охарактеризовано как α-пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон; выход 5 г, что составляет 46% от теоретического.

Найдено %: Cl 18,94
 $C_8H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 18,85.

α-Бутил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. Опыт проведен аналогично получению α-пропил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактона. Выход α-бутил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактона 5,5 г, что составляет 50,9% от теории; т. кип. 153—157°/3 мм; n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,1836. MR_D найдено 48,74, вычислено 49,61.

Найдено %: Cl 16,96
 $C_9H_{15}ClO_3$. Вычислено %: Cl 17,14.

α-Изоамил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон. К нагретому до 45° раствору 10 г (0,048 моля) изоамил-β-хлораллилуksусной кислоты в 20 мл уксусной кислоты при непрерывном перемешивании по каплям прилит раствор 20 мл 30%-ной перекиси водорода в 20 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась в течение 30 часов при температуре 50—60°. После отгонки уксусной кислоты в вакууме был перегнан α-изоамил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактон, который весил 6,5 г, что составляет 62% от теории. Т. кип. 167—168°/4 мм; n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,1278. MR_D найдено 54,64, вычислено 54,23.

Найдено %: С 54,58; Н 7,87; Cl 16,97
 $C_{10}H_{17}ClO_3$. Вычислено %: С 54,42; Н 7,70; Cl 17,35.

Найдено %: ОН 7,70
 $C_{10}H_{16}ClO_2OH$. Вычислено %: ОН 7,20.

В ы в о д

Окислением алкил-β-хлораллилуksусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты получены соответствующие α-алкил-γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактоны с выходами в 50—65% от теории.

Ереванский государственный университет
 Кафедра органической химии

Поступило 9 II 1961

Մ. Տ. Դանգյան և Է. Գ. Մխրոպյան

ԱԼԿԻԼ-β-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼ-ՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Հ ա դ ո ղ ու մ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ տեղակալված γ-քլորկրոտիլ-, ալիլ- և γ-քլորալիլքացախաթթուները ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի և մրջնաթթվի միջավայրում օքսիդացնելիս ստացվում են α-տեղակալված δ-օքսո-, δ-օքսի-, γ-լակտոններ և γ-կարբօքսիբուտիրոլակտոններ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել տեղակալված β-քլորալիլքացախաթթուներից ալդեհդանակով γ-լակտոնների ստացումը:

Ներկա աշխատանքով ուսումնասիրել ենք քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով ալիլիլ-β-քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացումը:

Օքսիդացմամբ ստացել ենք α-էթիլ-, պրոպիլ-, բուտիլ-, իզոամիլ-, γ-քլոր-δ-օքսի-γ-վալիրոլակտոններ: Ստացված լակտոններն օրգանական լուծիչներում լուծվող, ջրում չլուծվող նյութեր են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954), М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957); С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, там же 60, 17 (1957).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).

М. Т. Дангян и С. А. Казарян

Синтез и превращения γ -лактонов

Сообщение I. Получение α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов

Впервые в 1892 г. Земмлер [1] получил δ -метил- δ -окси- γ -капролактон при окислении α -изопропенилциклопентанона водным раствором перманганата калия при охлаждении. То же соединение позже было получено и Прингсгеймом и Бонди [2] окислением изопропил-1-циклопентен-5(1)-она-4(3) окислительной смесью Земмлера при охлаждении.

Описанный лактон и лактоны этого ряда с α -заместителем были получены нами иным путем.

Один из авторов настоящей статьи с сотрудниками [3] разработал метод получения α -замещенных δ -оксо-, δ -окси- и γ -карбоксы- γ -лактонов окислением соответствующих γ -хлоркротил-, аллил- и γ -хлораллилукусусных кислот перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот.

В настоящей работе изучено окисление алкил- γ , γ -диметиаллил-уксусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида; получены соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны.

Большинство полученных лактонов—белые кристаллические вещества, не растворимые в воде, кроме первого представителя, но растворимые в органических растворителях.

При нагревании этих лактонов с уксусным ангидридом получают соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны, а при гидролизе последних 30—40%-ным водным раствором едкого натра вновь образуются исходные лактоны.

Предполагаем, что при получении этих лактонов первоначально образуется эпоксидное соединение по месту двойной связи, которое в условиях реакции разлагается водой, и образуется α -гликольное соединение, а последнее легко циклизуется в соответствующий γ -лактон. Однако не отрицается и возможность изомеризации первоначально образующегося эпоксидного соединения. Эти реакции можно выразить следующей схемой:

R	Выход в %	Т. кип. в °C
H	84,1	135—138
C ₃ H ₇	89,7	136—140
ИЗО-C ₄ H ₉	81,4	146—150
ИЗО C ₅ H ₁₁	79,5	152—154

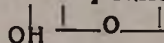
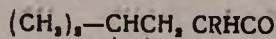


Таблица 1

Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %			
			найдено	вычислено	C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
5.5	1,1278	1,4675	35,45	35,50	57,86	58,33	8,59	8,33
2.5	1,0346	1,4620	49,42	49,36	63,80	64,52	9,81	9,67
3	1,0238	1,4635	53,80	53,98	65,69	66,00	9,92	10,00
6.5	1,0026	1,4622	58,69	58,60	67,22	67,28	9,82	10,28

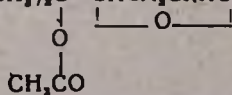
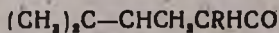


Таблица 2

4	1,1286	1,4570	44,91	44,87	57,68	58,06	7,33	7,52
2.5	1,0408	1,4549	59,42	58,72	63,42	63,15	9,05	8,77
6	1,0383	1,4558	63,30	63,34	64,29	64,46	8,91	9,09
7	1,0292	1,4580	67,86	67,96	65,43 65,90	65,62	8,61	9,37

на водяной бане 6—8 часов, после чего была охлаждена и подкислена разбавленной соляной кислотой. Образовавшийся маслянистый слой отделен, водный два раза экстрагирован эфиром, который присоединен к основному слою и высушен безводным сернокислым магнием. После фракционирования в вакууме получены исходные лактоны.

В ы в о д ы

1. При окислении алкил- γ , γ -диметилалилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получены соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны с выходами 79,4—89,7% от теории.

2. При нагревании с уксусным ангидридом описанные лактоны превращаются в соответствующие α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны с 74,3—92,2%-ными выходами, чем и доказано наличие свободной гидроксильной группы.

3. При обработке 30—40%-ным водным раствором гидрата окиси натрия α -алкил- δ -метил- δ -ацетокси- γ -капролактоны дают исходные оксилактоны.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 1 II 1961

Մ. Տ. Դանգյան և Ս. Ա. Ղազարյան

Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում I: α -Ալկիլ- δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոնների ստացումը.

Առաջին անգամ 1892 թվին Ջեմմլերը սառեցման պայմաններում կալիումի պերմանգանատի ջրային լուծույթով օքսիդացնելով α -իզոպրոպենիլ-ցիկլոպենտանոնը, ստացավ δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոն: 1925 թ. նախ միացութունն ստացել են նաև Պրինգսհեյմը և Բոնդին իզոպրոպիլ-1-ցիկլոպենտեն-6(1)-ոն-4(3)-ը օքսիդացնելով Ջեմմլերի օքսիդի խառնուրդով:

Նշված լակտոնը և այդ շարքի մյուս α -տեղակալված լակտոններն ստացել ենք նաև մենք՝ ուրիշ եղանակով:

Ներկա աշխատանքի հեղինակներից մեկը և իր աշխատակիցները մշակել են α -տեղակալված δ -օքսո-, δ -օքսի- և γ -կարբօքսի- γ -լակտոնների ստացումը՝ ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի, մրջնաթթվի կամ քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում γ -քլորիրոտիլ-, ալիլ- և γ -քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ:

Ներկա աշխատանքով ուսումնասիրել ենք ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում ալիլիլ-, γ -դիմեթիլալիլիլքացախաթթուների օքսիդացումը և ստացել համապատասխան α -ալիլիլ- δ -մեթիլ- δ -օքսի- γ -կապրոլակտոններ: Ստացված լակտոնների մեծ մասը սպիտակ, բյուրեղական նյութեր են, լավ լուծվում են օրգանական լուծիչներում, ջրում չեն լուծվում, քացառութվամբ առաջին ներկալացուցից:

նշված լակտոնների կառուցվածքում ազատ հիդրօքսիլ խմբի առկայությունն ապացուցելու համար ստացել ենք նրանց համապատասխան δ -ացետօքսի ածանցյալները, որոնք նատրիումի հիդրօքսիդի 30—40%-անոց լուծույթի հետ տաքացնելիս և ստացվածն աղաթթվով մշակելիս վեր են ածվում ելանյութ լակտոնների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

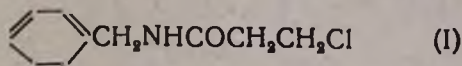
1. Fr. W. Semmler, Ber. 25, 3513 (1892).
2. H. Pringsheim, I. Bondi, Ber. 58, 1416 (1925).
3. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957); М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).

А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян

Исследования в области аминов и их производных

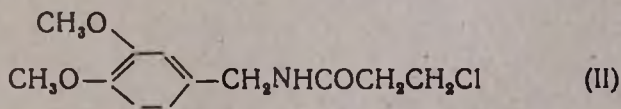
Сообщение XI. Получение некоторых хлорацетамидов и уретанов

Работами Кушнера, Касселя, Мортонa и других [1, 2] по синтезу и испытанию фармакологических свойств бензилами́дов алифатических и замещенных алифатических кислот установлено, что некоторые соединения этого ряда обладают противосудорожным действием. Значительное повышение этой активности они наблюдали при замещении водородного атома кислотной части галоидами, в частности хлором. Бензиламид β-хлорпропионовой кислоты (I) оказался наиболее актив-

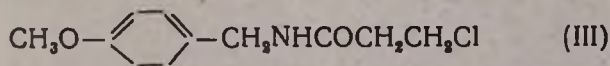


ным препаратом этого ряда и благодаря своей большой терапевтической широте и отсутствию побочных действий под названием хибикон (хлоракон) нашел клиническое применение при лечении хронической эпилепсии [3].

В Институте фармакологии и химиотерапии АМН СССР были синтезированы и подвергнуты фармакологическому испытанию некоторые производные хлоракона, содержащие различные радикалы в бензольном кольце. Проведенные исследования показали, что соединение, содержащее две метоксильные группы (II), сохраняет высокую противосудорожную активность, равную активности хлоракона, между тем как его аналог с одной метоксильной группой (III) не только не



обладает противосудорожными свойствами, но и оказывает некоторое стимулирующее действие на нервную систему и понижает порог

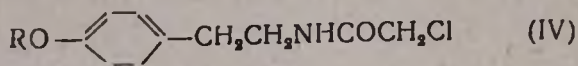


электрических судорог [4].

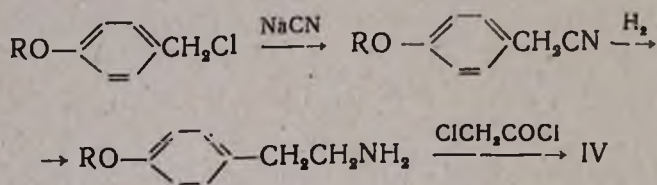
Литературные данные показывают, что во многих случаях фармакологические свойства химических соединений меняются не только в зависимости от количества отдельных групп, как это приведено выше,

но и при изменении строения соединений за счет увеличения алкоксильных радикалов. Такое положение, в частности, имеет место в случаях замещения метоксильных групп на другие алкоксильные остатки. Следует отметить, что метоксипроизводные по сравнению со всеми высшими гомологами составляют некоторое исключение с точки зрения фармакологической активности.

Исходя из этих данных, было интересно синтезировать соединения с общей формулой (IV) и проследить, как изменяется противосудорожное действие этих соединений с увеличением алкоксильного радикала:



Синтез проводился по следующей схеме:

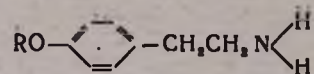


где $\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_3H_7 ; изо- C_3H_7 ; C_4H_9 ; изо- C_4H_9

4-Алкоксибензилцианиды синтезированы по разработанному Роригом и др. методу [5] получения 4-метоксибензилцианида—взаимодействием соответствующих бензилхлоридов с цианистым натрием в среде ацетона в присутствии небольших количеств йодистого натрия.

В процессе синтеза 4-алкоксифенэтиламинов мы исследовали гидрирование 4-алкоксибензилцианидов на стандартном промышленном катализаторе—никель на окиси хрома. Опыты проводились в качающемся автоклаве и в среде жидкого аммиака или в метанольном растворе, насыщенном аммиаком; последний способ оказался более удобным. Наши опыты показали, что стандартный промышленный катализатор является достаточно активным и с успехом может быть применен для гидрирования указанных нитрилов. Условия гидрирования и выходы продуктов почти такие же, как и при гидрировании аналогичных нитрилов с применением никеля Рэнея [6]. В этом случае, как и при использовании последнего, количество жидкого аммиака или аммиачного раствора метанола имеет важное значение. При применении их в меньших количествах, чем это указано в экспериментальной части, выход 4-алкоксифенэтиламинов заметно уменьшается и получается значительное количество высококипящей фракции, которая, по-видимому, представляет собой соответствующий вторичный амин. Некоторые физико-химические свойства полученных аминов

Таблица 1

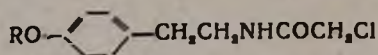


R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_D^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. хлор- гидрата в °С
								С		Н		N		
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
CH ₃	91,8	102—104	3	1,0365	1,5340	45,33	45,74	71,61	71,49	9,00	8,66	8,91	9,26	210—211
C ₂ H ₅	88,7	98—100	1	1,0084	1,5250	50,21	50,36	72,25	72,69	8,90	9,15	8,71	8,48	190—192
C ₃ H ₇	85,3	132—133	3	0,9908	1,5160	54,53	54,98	74,08	73,71	9,82	9,56	7,53	7,81	233—235
изо-C ₃ H ₇	86,0	119—120	2	0,9875	1,5140	54,63	54,98	73,57	73,71	9,18	9,56	7,50	7,81	225—227
C ₄ H ₉	78,1	136—139	4	0,9783	1,5122	59,30	59,59	74,86	74,57	9,73	9,91	7,45	7,25	171—173
изо-C ₄ H ₉	60,3	125—126	1,5	0,9719	1,5090	59,37	59,59	74,75	74,57	9,87	9,91	7,21	7,25	154—156

приведены в таблице 1. Они представляют собой нерастворимые в воде и хорошо растворимые в обычных органических растворителях жидкости, образуют трудно растворимые в воде хлоргидраты, на воздухе поглощают углекислоту и образуют карбонаты; поэтому перегонку их целесообразно проводить в токе инертного газа.

Взаимодействием 4-алкоксифенэтиламинов с хлорангидридом хлоруксусной кислоты синтезированы хлорацетамиды этих аминов (таблица 2).

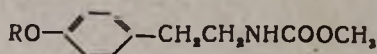
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	77,6	93—96	6,03	6,16	15,85	15,58
C ₂ H ₅	78,2	68—71	5,64	5,79	14,40	14,68
C ₃ H ₇	75,3	81—83	5,09	5,47	13,64	13,86
изо-C ₃ H ₇	74,8	76—78	5,15	5,47	13,87	13,86
C ₄ H ₉	71,8	86—88	5,17	5,19	13,13	13,14
изо-C ₄ H ₉	72,0	—	5,19	5,19	13,28	13,14

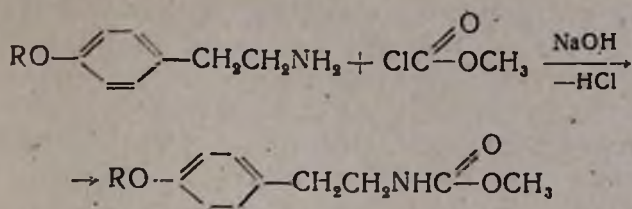
4-Алкоксифенэтиламины нами применены также для синтеза некоторых уретанов (таблица 3):

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %					
			C		H		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,5	59—61	63,03	63,14	7,12	7,22	6,58	6,69
C ₂ H ₅	87,3	60—63	64,48	64,55	7,55	7,67	6,01	6,27
C ₃ H ₇	84,3	66—67	65,48	65,80	7,98	8,07	5,57	5,90
изо-C ₃ H ₇ *	73,8	—	65,59	65,80	8,02	8,07	6,12	5,90
C ₄ H ₉	90,0	63—65	66,62	66,90	8,12	8,42	5,34	5,57
изо-C ₄ H ₉	92,0	55—56	67,09	66,90	8,73	8,42	5,43	5,57

* d_4^{20} 1,0844; n_D^{20} 1,5100; M_R найдено 65,44; т. кип. 163—165°/1 мм.



где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_3H_7 ; изо- C_3H_7 ; C_4H_9 ; изо- C_4H_9

Согласно литературным данным [7], аналогичные соединения представляют интерес с точки зрения их возможной канцеролитической активности.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензилцианиды. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,5 моля 4-алкоксибензилхлорида [8], 0,8 моля тонко измельченного цианистого натрия, 5 г йодистого натрия и 250 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь, энергично перемешивая, кипятят на водяной бане в течение 16—20 часов. Затем отфильтровывают и осадок промывают 100 мл ацетона, отгоняют ацетон, остаток растворяют в 75 мл бензола и трижды промывают 100 мл теплой воды. Бензольный слой сушат над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 74—81% теоретического количества.

Физико-химические свойства полученных нитрилов соответствуют приведенным в литературе данным [9].

4-Алкоксифенэтиламинны. В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 0,1 моля 4-алкоксибензилцианида в 60 мл 10 н. раствора аммиака в метиловом спирте, 4 г катализатора—никеля на окиси хрома. В автоклав подают водород до 80 атм. и при непрерывном покачивании нагревают до 120°. В этих условиях начинается поглощение водорода. По мере поглощения давление в автоклаве падает; поэтому периодически подают в автоклав водород для поддержания давления в интервале 70—110 атм. Необходимое количество водорода поглощается за 2—3 часа. Гидрогенизат отфильтровывают, отгоняют метанол, а остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы полученных 4-алкоксифенэтиламинов приведены в таблице 1.

4-Алкоксифенэтиламиды хлоруксусной кислоты. В 250 мл круглодонную колбу помещают 0,035 моля хлорангидрида хлоруксусной кислоты, 30 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают смесью льда и соли и через обратный холодильник из капельной воронки приливают раствор 0,07 моля 4-алкоксифенэтиламина в 30 мл абсо-

лутного эфира. Реакционную смесь оставляют на ночь; на следующий день осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы 4-алкоксифенэтиламиндов хлоруксусных кислот приведены в таблице 2.

Метиловые эфиры 4-алкоксифенэтилкарбаминовых кислот. В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,05 моля 4-алкоксифенэтиламина в 30 мл эфира. При перемешивании к содержимому колбы одновременно прибавляют 0,05 моля метилового эфира хлоругольной кислоты в 30 мл эфира и через холодильник—0,15—0,2 моля 25—30%-ного раствора едкого натра. Смесь перемешивают при комнатной температуре до исчезновения кристаллического хлоргидрата амина. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы полученных метиловых эфиров 4-алкоксифенэтилкарбаминовых кислот приведены в таблице 3.

В ы в о д ы

1. Исследовано гидрирование 4-алкоксибензилцианидов на катализаторе никель на окиси хрома. Установлено, что стандартный промышленный катализатор никель на окиси хрома с успехом может быть применен для получения 4-алкоксифенэтиламинов.

2. Взаимодействием 4-алкоксифенэтиламинов с хлорангидридом хлоруксусной кислоты и хлоругольным эфиром синтезирован ряд хлорацетамидов и уретанов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 VI 1960

Ս. Լ. Մեջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XI: Մի քանի քլորացեամաիդների և ուրեթացների ստացումը

Ա մ ֆ ո լ լ ո լ

Ալիֆատիկ և տեղակալված ալիֆատիկ թթուների բենզիլամիդների սինթեզի և ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրման բնագավառում Կուլենների, Կասսելի, Մորտոնի և ուրիշների կատարած աշխատանքները ցույց են տվել, որ այդ շարքի որոշ միացություններ օժտված են հակացընցումային ազդեցությամբ: Այդ ակտիվության նշանակալից մեծացում նկատ-

վում է թթվային մասի շրածնի ատոմը հալոգենով, մասնավորապես, քլորով տեղակալելու դեպքում: 3-Քլորպրոպիոնաթթվի բենզիլամիդը այդ շարքի առավել ակտիվ պրեպարատն է և հիբիոն (քլորակոն) անվան տակ կլինիկական կիրառություն է գտել խրոնիկական էպիլեպսիայի բուժման համար:

Քլորակոնի մի քանի ածանցյալների ֆարմակոլոգիական փորձարկումները ցույց են տվել, որ նրանց հակացնցումային ակտիվությունը խիստ կերպով փոփոխվում է՝ կախված բենզոլի օղակում մեթօքսի խմբերի թվից:

Ելնելով այս տվյալներից, հետաքրքիր էր սինթեզել քլորքացախաթթվի 4-ալկօքսիֆենէթիլամիդներ և հետևել, թե ինչպե՞ս է փոխվում այդ միացությունների հակացնցումային ակտիվությունը ալկօքսի-ռադիկալի մեծացմանը զուգընթաց:

Քլորքացտամիդների սինթեզի համար անհրաժեշտ 4-ալկօքսիֆենէթիլամիններն ստացել ենք հեղուկ ամոնիակի կամ մեթանոլի հափեցած ամոնիակային լուծույթի միջավայրում, նրկելը քրոմօքսիդի վրա արդյունաբերական ստանդարտ կատալիզատորի ներկայությամբ համապատասխան 4-ալկօքսիբենզիլցիանիդների վերականգնումով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ այդ կատալիզատորը հաջողությամբ կարելի է կիրառել նշված նիտրիլների հիդրման ժամանակ: Հիդրման պայմանները և ստացված պրոդուկտների ելքերը համարյա համապատասխանում են լին տվյալներին, որոնք ստացել ենք նույն նիտրիլները Ռէնելի նիկելով վերականգնելու դեպքում:

Քլորքացտամիդները սինթեզել ենք 4-ալկօքսիֆենէթիլամինների և քլորքացախաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ: 4-Ալկօքսիֆենէթիլամիններն օգտագործել ենք նաև մի քանի ուրեթանների սինթեզի համար, որոնք հետաքրքիր են կանցերոլիտիկ ակտիվության ուսումնասիրման տեսակետից:

Սինթեզված միացությունների ֆիզիկա-քիմիական հատատունները բերված են 1, 2 և 3 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Kushner, R. Cassel, J. Morton, J. Williams, J. Org. Chem. **16**, 1283 (1951).
2. D. Freedman, H. Gillen, Bull. Tulane Med. Faculty **11**, 14 (1951—1952) [C. A. **46**, 3163i (1952)]; C. Hawkes, Arch. Neur. Psychiat. **87**, 815 (1952) [C. A. **46**, 11460h (1952)].
3. B. Harned, R. Cunningham, M. Clark et al., J. Pharmacol. Exptl. therap. **107**, 408 (1953) [C. A. **47**, 6538i (1953)]; D. Davidson, C. Lombroso, New. Engl. J. Med. **251**, 897 (1954) [C. A. **49**, 4151h (1955)].
4. Н. Каверина, Фарм. и токсикол. **19**, 6, 27 (1956).
5. K. Rorig, J. D. Johnston, R. W. Hamilton, T. J. Telinski, Organic. Syntheses **36**, 50 (1956).
6. Дж. Робинсон, Х. Снейдер, Синт. орг. преп. **3**, 450 (1952).
7. H. Euler, Arkiv for Kemie **6**, 18, 231 (1953); J. R. Sampay, J. Pharmacy **128**, 7, 242 (1956); A. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 351 (1958).
8. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Труды ЕГУ (хим. серия) **38**, 21 (1952).
9. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. М. Оганджанян, ДАН АрмССР **20**, 181 (1955).

А. А. Дургарян, С. А. Титанян и Р. А. Казарян

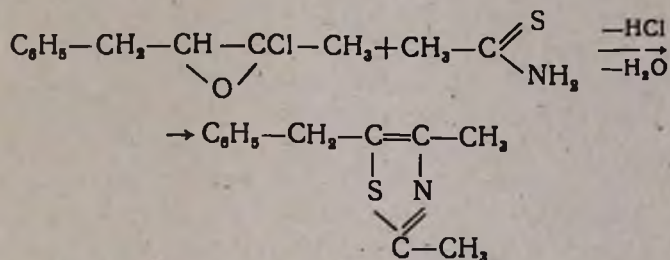
Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов

Сообщение III. Синтез некоторых 2-метил- и 2-гидразинотиазолов

Одним из нас [1] был разработан новый метод получения 2-аминотиазолов из 1-хлор-1,2-эпоксидов и тиомочевины.

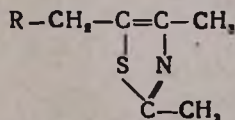
С целью доказать общность этой реакции мы исследовали взаимодействие некоторых 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиаоацетамидом и тиосемикарбазоном ацетона.

1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутан с тиаоацетамидом образует 2,4-диметил-5-бензилтиазол:



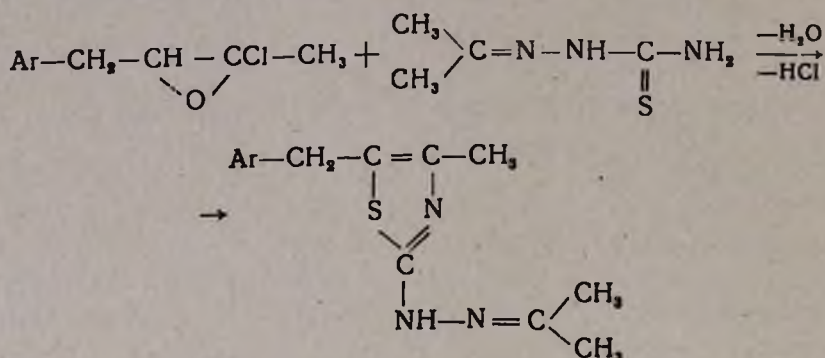
Структура этого соединения доказана его синтезом известным методом: взаимодействием 4-фенил-3-хлорбутанона с тиаоацетамидом.

Кроме 2,4-диметил-5-бензилтиазола из соответствующих 1-арил-3-хлор-2,3-эпоксипутанов и тиаоацетида получены также 5-(2,5-диметилбензил)-, 5-(2,4,6-триметилбензил)-, 5-(α -нафтилметил)-2,4-диметилтиазолы. Получены также их хлоргидраты и йодметилаты, физико-химические константы которых приведены в таблице.



R	Х л о р г и д р а т			Й о д м е т и л а т		
	т. пл. в °С	анализ Cl в %		т. пл. в °С	анализ J в %	
		найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₆ H ₅	—	—	—	142	36,62	37,10
2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	174	12,79	13,24	—	—	—
2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	130	12,10	12,57	—	—	—
α -C ₁₀ H ₇	205—207	12,54	12,23	168	31,35	31,90

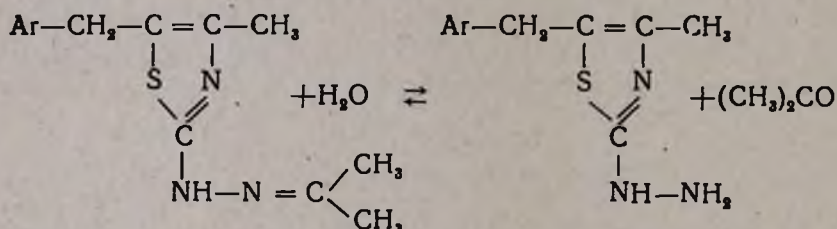
Аналогичным образом 1-арил-3-хлор-2,3-эпоксибутаны реагируют с тиосемикарбазоном ацетона, образуя 4-метил-5-арилметил-2-изопропилиденгидразинотиазолы:



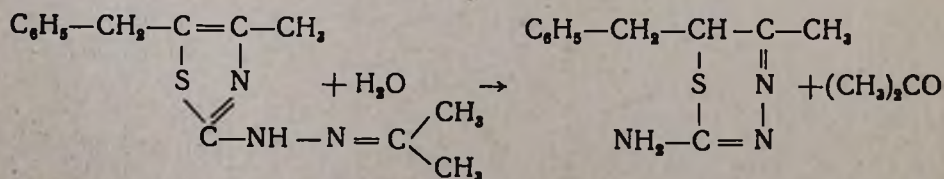
где $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$; 2,5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$; 2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ и $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$

Один из них—4-метил-5-бензил-2-изопропилиденгидразинотиазол, получен также известным методом [2]:—взаимодействием 4-фенил-3-хлорбутанона-2 с тиосемикарбазоном ацетона.

Некоторые превращения полученных соединений также доказывают их структуру. Известно, что при гидролизе 2-тиазолилгидразонов разбавленной соляной кислотой получают соответствующие им 2-тиазолилгидразины, а при гидролизе концентрированной соляной кислотой получают 2-амино-1,3,4-тиодиазины [2]. Соответственно этому и у нас 5-бензил- и 5-(2,5-диметилбензил)-4-метил-2-изопропилиденгидразинотиазолы гидролизуются разбавленной соляной кислотой, образуя соответствующие 2-гидразинотиазолы, которые, реагируя с ацетоном, превращаются в исходные соединения:



а при гидролизе 4-метил-5-бензил-3-изопропилиденгидразинотиазола концентрированной соляной кислотой образуется 5-метил-6-бензил-2-амино-1,3,4-тиодиазин:

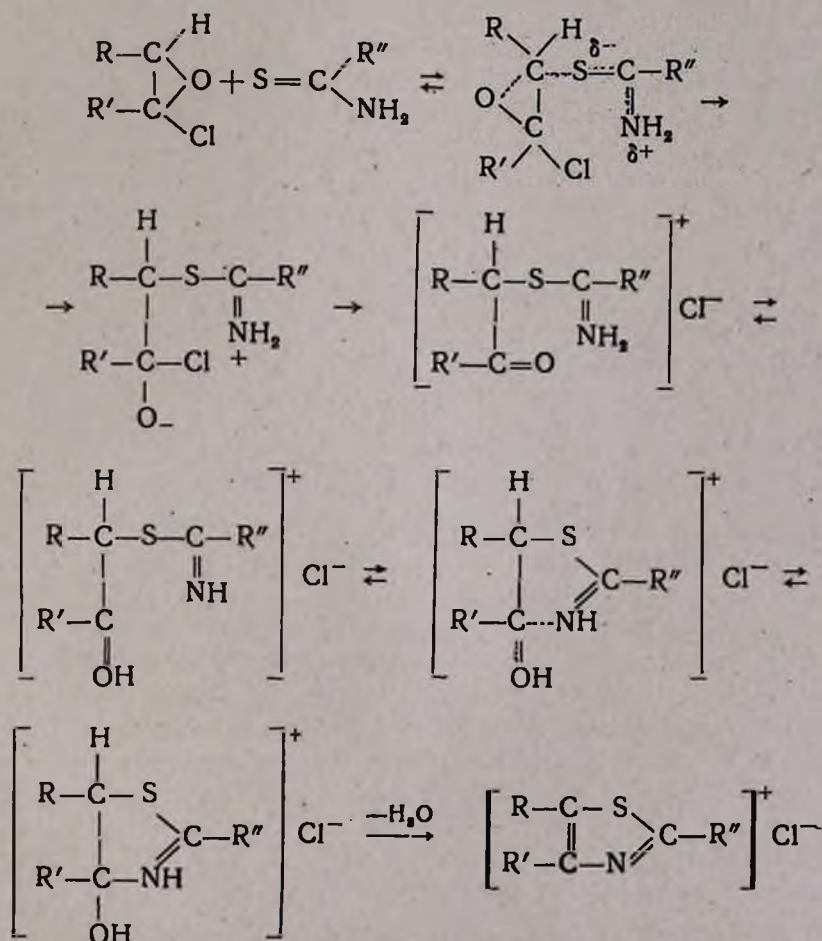


Уже отмечалось, что при взаимодействии 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиомочевинной, вероятно, до получения тиазолов образуются хлоргидраты α -изотиоуронилкетонов [1].

Соответствующий процесс вероятно происходит и при получении 2-метил- и 2-изопропилиденгидразинотиазолов. Что касается образования тиазолового цикла из соответствующих α -замещенных кетонов, то, на наш взгляд, распространенное мнение [3], что образование цикла происходит после превращения карбонильной группы в энольную форму, вероятно, не соответствует действительности или, по крайней мере, этот путь не единственно возможный.

Замыкание тиазолового цикла аналогично реакции аминов с соединениями, содержащими карбонильные группы. Как известно, эти реакции катализируются кислотами и основаниями (у нас возможен кислотный катализ) и происходят не с энольной формой [4].

Имея ввиду эту аналогию, можно образование тиазолового цикла из 1-хлор-1,2-эпоксидов и тиоамидов выразить следующей схемой:



В приведенной схеме а) не рассмотрены явления ассоциации с растворителем и другими молекулами; б) в кислотном катализе могут участвовать также и другие молекулы; в) последняя стадия отщепления воды может происходить вследствие как внутримолекулярной координации гидроксильной группы с водородом, так и кислотного катализа. Эта стадия должна происходить легко благодаря образованию ароматического цикла.

Использованные эпоксиды получены окислением соответствующих ненасыщенных соединений надбензойной кислотой [5].

Экспериментальная часть

1. Получение 2,4-диметил-5-бензилтиазола из тиоацетамида и а) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана. Смесь 7,7 г (0,042 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана, 4,03 г (0,054 моля) тиоацетамида и 25 мл абсолютного спирта кипятилась с обратным холодильником 17 часов. Спирт отогнан, и содержимое колбы растворено в разбавленной соляной кислоте, масляный слой отделен от водного, последний экстрагирован эфиром и подщелочен раствором едкого натра. Водный слой отделен от тиазолового и экстрагирован эфиром. Последние эфирные экстракты соединены с тиазоловым слоем и высушены сульфатом натрия.

После перегонки получено 5 г (60%) вещества с т. кип. 142—148°/8 мм. Вещество затвердело и после перекристаллизации из бензина имело т. пл. 45°.

Найдено %: N 6,72

$C_{13}H_{13}SN$. Вычислено %: N 6,89.

Пикрат плавится при 112°.

Найдено %: N 15,80

$C_{18}H_{18}N_4O_6S$. Вычислено %: N 15,68.

б) 4-Фенил-3-хлорбутанона-2. Из 3,3 г (0,018 моля) 4-фенил-3-хлорбутанона-2, полученного хлорированием 4-фенилбутанона-2 [6], и 1,5 г (0,03 моля) тиоацетамида получено 1,7 г вещества, которое перегоняется при 142—148°/8 мм и плавится при 44°. Его смесь с веществом, полученным методом а, плавится при той же температуре.

2. 2,4-Диметил-5-(2,5-диметилбензил)-тиазол. Взаимодействие 10 г (0,05 моля) 1-(2,5-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксибутана и 5 г (0,067 моля) тиоацетамида проведено аналогично опыту а с той разницей, что после подщелачивания образуются кристаллы, которые отделены фильтрованием и высушены при комнатной температуре. Выход 8 г (73%).

Полученный тиазол растворен в соляной кислоте, раствор прокипячен с активированным углем и осажден щелочью; т. пл. 46°.

Найдено %: N 6,17

$C_{14}H_{17}NS$. Вычислено %: N 6,10.

3. 2,4-Диметил-5-(2,4,6-триметилбензил)-тиазол. Реакция 1-(2,4,6-триметилфенил)-2-хлор-2,3-эпоксибутана (6 г) с тиоацетамидом (3,3 г) проведена вышеописанным методом; т. пл. 75°, выход 3 г (43%).

Найдено %: N 5,97

$C_{15}H_{19}NS$. Вычислено %: N 5,72.

4. 2,4-Диметил-5-(α -нафтилметил)-тиазол. Смесь 9,9 г (0,043 моля) 1- α -нафтил-3-хлор-2,3-эпоксибутана, 3,5 г (0,053 моля) тиоацетамида и 20 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 20 часов.

После охлаждения содержимое колбы разбавлено 20 мл эфира и охлаждено до 0°. При этом выделился хлоргидрат 2,4-диметил-5-(α -нафтилметил)-тиазола, который плавился при 205—207°. Выход 4 г (32,4%).

Найдено %: Cl 12,54

$C_{16}H_{16}ClNS$. Вычислено %: Cl 12,23.

Из фильтрата удален спирт, остаток обработан соляной кислотой, маслянистый слой отделен от водного, последний экстрагирован эфиром, подщелочен, и вновь полученный слой отделен от водного. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирные экстракты, полученные после подщелачивания раствора, присоединены к маслянистому слою и высушены серноокислым натрием.

Эфирный раствор профильтрован, и через него пропущен ток хлористого водорода; при этом отделился маслообразный слой. После декантации эфира остаток растворен в соляной кислоте, раствор обработан активированным углем, подщелочен, и выделившиеся кристаллы 2,4-диметил-5-(α -нафтилметил)-тиазола отсосаны и высушены. Т. пл. 75—76°, выход 1,6 г (12,9%).

Найдено %: N 5,77

$C_{16}H_{15}NS$. Вычислено %: N 5,53.

5. Получение 4-метил-5-бензил-2-изопропилиденгидразинотиазола: а) Из 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана и тиосемикарбазона ацетона. Смесь 4,0 г (0,022 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана, 2,9 г (0,022 моля) тиосемикарбазона ацетона и 30 мл хлороформа кипятилась с обратным холодильником в течение двух часов. Хлороформ удален, остаток растворен в разбавленном спирте и нейтрализован концентрированным раствором соды. Отделился маслянистый слой, который вскоре затвердел. Полученный продукт после перекристаллизации из спирта плавился при 129°. Выход 4,0 г (70%).

Найдено %: S 12,53

$C_{14}H_{17}N_3S$. Вычислено %: S 12,35.

б) Из 4-фенил-3-хлорбутанола-2 и тиосемикарбазона ацетона. Опыт проведен согласно описанию 5 а. Полученный продукт после Известия XIV, 2—6

перекристаллизации из спирта плавится при 128—129°, смесь с веществом, полученным методом а, плавится при 128—129°.

6. 4-Метил-5-бензил-2-гидразинотиазол. 1,3 г 4-метил-5-бензил-2-изопропилиденгидразинотиазола прибавлены к смеси 20 мл воды и 0,7 мл концентрированной соляной кислоты, и смесь подвергнута перегонке с водяным паром до полной отгонки ацетона. Содержимое колбы отфильтровано через увлажненный фильтр, из фильтрата удалена вода в вакууме водоструйного насоса, твердый остаток растворен в абсолютном спирте и осажден эфиром. Получен хлоргидрат 4-метил-5-бензил-2-гидразинотиазола с т. пл. 169—170°.

Найдено %: Cl 13,72

$C_{11}H_{14}ClN_3S$. Вычислено %: Cl 13,89.

Из 4-метил-5-бензил-2-гидразинотиазола и ацетона известным методом [7] получен 4-метил-5-бензил-2-изопропилиденгидразинотиазол с т. пл. 128—129°, смесь которого с полученным в опыте 5 а продуктом не дает депрессии температуры плавления.

7. 5-Метил-6-бензил-2-амино-1,3,4-тиодиазин. Смесь 0,8 г 4-метил-5-бензил-2-изопропилиденгидразинотиазола и 10 мл соляной кислоты прокипячена с обратным холодильником 15 минут, образовавшийся ацетон перегнан с водяным паром, остаток отфильтрован через увлажненный фильтр, от фильтрата отогнана вода под уменьшенным давлением, твердый остаток растворен в абсолютном спирте, раствор отфильтрован, и хлоргидрат 5-метил-6-бензил-2-амино-1,3,4-тиодиазина осажден эфиром; т. пл. хлоргидрата 136—140°.

Найдено %: Cl 13,67

$C_{11}H_{14}ClN_3S$. Вычислено %: Cl 13,89.

8. 4-Метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-изопропилиденгидразинотиазол. Из 4,2 г (0,02 моля) 1-(2,5-диметилбензил)-3-хлор-2,3-эпоксибутана и 2,7 г (0,02 моля) тиосемикарбазона ацетона в 30 мл хлороформа получено (опыт 5а) 3,3 г (57,9%) продукта с т. пл. 109°.

Найдено %: S 11,36

$C_{16}H_{21}N_3S$. Вычислено %: S 11,15.

Хлоргидрат 4-метил-5-(2,5-диметилбензил)-3-изопропилиденгидразинотиазола плавится при 186°.

Найдено %: Cl 11,21

$C_{16}H_{23}ClN_3S$. Вычислено %: Cl 10,97.

9. 4-Метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-гидразинотиазол. Хлоргидрат 4-метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-гидразинотиазола получен гидролизом 4-метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-изопропилиденгидразинотиазола разбавленной соляной кислотой (опыт 6); т. пл. 160°.

Найдено %: Cl 12,70

$C_{13}H_{16}ClN_3S$. Вычислено %: Cl 12,52.

Полученное соединение с ацетоном образует исходный продукт с т. пл. 108°.

10. 4-Метил-5-(2,4,6-триметилбензил)-2-изопропилиденгидразинотиазол. Из 7,2 г (0,032 моля) 1-(2,4,6-триметилфенил)-2,3-эпоксиз-3-хлорбутана и 4,2 г (0,032 моля) тиосемикарбазона ацетона в 50 мл хлороформа при кипячении в течение 6 часов получено 5 г (51,6%) продукта, который после перекристаллизации из спирта плавится при 135°.

Найдено %: S 10,85

$C_{17}H_{23}N_3S$. Вычислено %: S 10,63.

В ы в о д ы

1. Исследовано взаимодействие 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиоацетамидом и тиосемикарбазоном ацетона и показано, что реакция 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиоамидами является общим методом получения тиазольных соединений.

2. Получены некоторые 5-арилметил-2,4-диметил- и 5-арилметил-4-метил-2-изопропилиденгидразинотиазолы. Гидролизом последних получены 4-метил-5-арилметил-2-гидразинотиазолы и 6-бензил-5-метил-2-амино-1,3,4-тиодиазин. Получены также йодметилаты и хлоргидраты 2,4-диметил-5-арилметилтиазолов.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 18 X 1960

Ա. Հ. Դուրգարյան, Ս. Հ. Ցիսանյան և Ռ. Հ. Ղազարյան

1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ

Հաղորդում III: Մի քանի 2-մեթիլ- և 2-հիդրազինաթիազոլների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ աշխատանքով մշակել էինք 2-ամինաթիազոլների ստացման նոր եղանակ, ելանյութ ունենալով 1-քլոր-1,2-էպօքսիդները:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է ցույց տալ նշված մեթոդի ընդհանուր լինելը տարբեր տիպի թիազոլների սինթեզի համար:

Այդ նպատակով ուսումնասիրել ենք 1-արիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիդուտանների ռեակցիան թիոացետամիդի և ացետոնի թիոսեմիկարբազոնի հետ:

1-Արիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիդուտանների և թիոացետամիդի փոխազդեցությունից ստացվել են համապատասխան 2,4-դիմեթիլ-5-արիլմեթիլթիազոլներ, իսկ ացետոնի թիոսեմիկարբազոնի հետ նույն էպօքսիդները տալիս են 4-մեթիլ-5-արիլմեթիլ-2-իզոպրոպիլիդենհիդրազինաթիազոլներ:

Ստացված միացությունների կառուցվածքներն ապացուցել ենք նրանցից մեկը հալոտի եղանակով ստանալու միջոցով:

4-Մեթիլ-5-արիլմեթիլ-2-իզոպրոպիլիդենհիդրազինաթիազոլների հիդրոլիզից ստացել ենք 4-մեթիլ-5-արիլմեթիլ-2-հիդրազինաթիազոլներ և 6-բենզիլ-5-մեթիլ-2-ամինա-1,3,4-թիադիազին: 2,4-Դիմեթիլ-5-արիլմեթիլթիազոլներից ստացել ենք նրանց լողմեթիլատները և քլորհիդրատները:

Առաջարկված է 1-քլոր-1,2-էպօքսիդներից թիազոլային օղակի առաջացման մեխանիզմ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 51 (1961).
2. J. McLean, F. J. Wilson, J. Chem. Soc. 1937, 556.
3. Органические реакции В. ИЛ, Москва, 1953, 305.
4. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, Москва, 1959, 550.
5. А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 263 (1960).
6. T. N. Ghosh, S. Dutta, J. Ind. Chem. Soc. 30, 863 (1953) [С. А. 49, 4580e (1955)].
7. С. Вайбэль, Идентификация органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 94.

В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. О. Ншанян

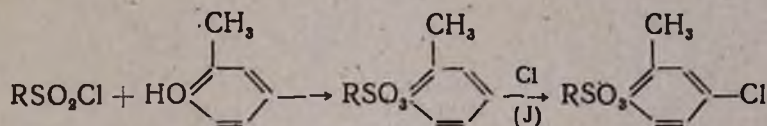
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение IX. Синтез 2-метил-4-хлорфениловых эфиров алифатических и некоторых циклопарафиновых сульфокислот

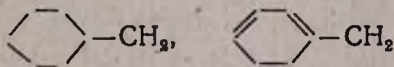
Двумя из нас ранее были синтезированы для испытания на акарицидно-инсектицидную активность *п*-хлорфениловые эфиры некоторых алифатических, а также γ -хлоркротил- и бензилсульфокислот [1], а совместно с Галоян—еще несколько представителей эфиров гомологического ряда алкансульфокислот, а также цикlopентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот [2].

Было интересно выяснить, как отразится на акарицидно-инсектицидную активность этих *п*-хлорфениловых эфиров введение метильной группы в положение-2 фенильного кольца.

С этой целью нами синтезирован ряд *о*-крезиловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот, которые затем были хлорированы при 100° в присутствии кристаллика йода с целью получения из них 4-хлорпроизводных:



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2, \begin{array}{c} \square \\ \diagup \diagdown \end{array},$

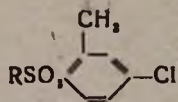


Строение полученных 2-метил-4-хлорфениловых эфиров доказано на примере 2-метил-4-хлорфенилового эфира изопентансульфокислоты омылением его с помощью 10%-ного раствора едкого натра и получением 2-метил-4-хлорфенола, константы которого совпали с литературными данными. [3].

Таким образом, метод получения *п*-хлорфениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот нами распространен и на *о*-крезиловые эфиры тех же сульфокислот и оказался успешным и для получения последних. *о*-Крезиловые эфиры сульфокислот получены с выходами 43—80,5%, а 4-хлорпроизводные этих эфиров—с выходами 63—90% теоретического количества.

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давление в мм
C_2H_5	64,9	—	178—182	13
$n-C_3H_7$	67,0	—	175—179	11
$n-C_4H_9$	70,0	—	168—172	5
$изо-C_5H_{11}$	73,9	—	178—182	8
$CH_3CCl-CHCH_3$	72,0	—	176—179	5
	65,0	—	188—190	1
 CH_3	65,3		218—220	10

Таблица 2



n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		А н а л и з в %			
		найдепо	вычислено	S		Cl	
				найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
1,5292	1,3161	55,025	54,728	13,27	13,66	15,10	15,17
1,5190	1,2455	60,616	59,346	13,08	12,88	14,12	14,25
1,5185	1,2491	63,803	63,964	12,23	12,18	16,27	17,50
1,5080	1,2017	68,614	68,582	12,03	11,57	12,96	12,81
1,5420	1,4085	65,562	68,364	10,14	10,86	24,65	24,02
1,5375	1,3218	64,973	66,372	11,33	11,67	—	—
1,5161	1,2747	71,76	70,41			11,44	11,61
—	—	—	—	—	—	12,20	11,95

Выводы

1. Просинтезированы описываемые впервые крезилловые эфиры этан-, н-пропан-, н-бутан-, изопентан-, 3-хлорбутен-2-циклопентан-, циклогексилметан- и бензилсульфоокислот.

2. Хлорированием этих эфиров при 100° и в присутствии следов йода получены соответствующие 4-хлорпроизводные, также описываемые впервые. Таким образом, установлено, что метод получения *n*-хлорфениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфоокислот с таким же успехом применим и для получения 4-хлорпроизводных соответствующих *o*-крезилловых эфиров.

3. Выходы *o*-крезилловых эфиров составили 43—81%, а их 4-хлорпроизводных— 65—90% теоретического количества.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1961

Վ. Դ. Ազատյան, Զ. Տ. Եսայան, Ա. Օ. Նշապյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IX: Արիֆատիկ և որոշ ցիկլոպարսֆինային սուլֆոքսիդների
2-մեթիլ-4-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջներում մենք սինթեզել ենք մի շարք ալկան- և ցիկլոալկան-սուլֆոթթուների պ-քլորֆենիլային էսթերներ և հանձնել փորձարկման՝ գլուղատնտեսության որոշ վնասատուների վերաբերմամբ: Այդ պրեպարատներից մի քանիսը, նախնական փորձարկման տվյալների համաձայն, ունեն զգալի ակտիվություն:

Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչպե՞ս կփոփոխվի այդ նյութերի հիշյալ ակտիվությունը՝ ֆենոլի օդակի մեջ 2-րդ դիրքում մեթիլ խումբ մտցնելու դեպքում:

Այդ նպատակով մեր նախորդ հոդվածներում նկարագրված եղանակով սինթեզել ենք էթան-, ն-պրոպան-, ն-բուտան-, իզոպենտ-, 3-քլորպրոպիլ-, ցիկլոպենտան-, ցիկլոհեքսիլմեթան-, և բենզիլսուլֆոթթուների *o*-կրեզիլային էսթերները, որոնց ալոուհետև քլորել ենք առաջներում մեր հաղորդած պարմաններում և ստացել այդ էսթերների 4-քլորային ածանցյալները:

Ստացված նյութերի կառուցվածքն ապացուցել ենք իզոպենտիլսուլֆոթթվի 4-քլորկրեզիլային էսթերի օրինակի վրա՝ այն NaOH-ի լուծույթով օճառացնելով և 4-քլորկրեզոլ ստանալով: Այսպիսով ալկան- և ցիկլոալկանսուլֆոթթուներից և ֆենոլից քլորֆենիլային էսթերների ստացման եղանակը տարածել ենք նաև այդ սուլֆոթթուների ու կրեզոլի վրա, ստանալով համապատասխան 4-քլորկրեզիլային էսթերներ:

Սինթեզված էսթերների վերաբերյալ տվյալները ամփոփված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Բոլոր էսթերները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Ստացված էսթերների նմուշները հանձնված են Հայկական ՍՍՌ ԳՄ Երկրագործության ինստիտուտին: Փորձարկման արդյունքները կտպագրվեն ամաններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
2. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 57 (1961)..
3. Словарь орг. соединений I. ИЛ, Москва, 1949.

ХРОНИКА

Всесоюзное совещание по химии и технологии
глинозема в Ереване

23—29 сентября 1960 г. в г. Ереване проходило очередное Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозема. В работе приняли участие 44 института и завода, а также ведомственные организации 16 городов Советского Союза.

Было заслушано 54 доклада, в основном посвященных использованию нефелиновых и нефелино-сиенитовых пород путем переработки их способом химического обогащения, гидротермально-щелочного разложения и прямого спекания с известняком с последующим переводом глинозема в раствор. Кроме того, были сделаны доклады по переработке высокожелезистых и высококремнистых бокситов и глин, а также лейцитов. Ряд докладов был посвящен физико-химическому изучению, спеканию и переработке шламов, кинетике разложения алюминатных растворов и кристаллизации алюминатов. Цикл докладов был посвящен применению продуктов, получаемых при комплексной переработке нефелиновых сиенитов на глинозем, физико-химическому изучению различных водных силикатных систем, а также выделению галлия и его поведению при производстве глинозема. Были заслушаны также доклады по аппаратурному оформлению глиноземных цехов.

В докладе „Способ комплексной переработки нефелиновых сиенитов и псевдолейцитовых пород“ М. Г. Манвелян (г. Ереван) дал теоретические и практические основы комплексной переработки щелочных алюмосиликатных пород. Предложенный автором способ комплексной переработки нефелиновых сиенитов является универсальным для указанных типов пород и дает возможность без получения каких-либо отходов производить весьма ценные химические продукты (метасиликаты натрия и кальция, „ереваниты“ и т. д.).

А. К. Наджарян (г. Ереван) от имени группы авторов доложил о поведении основных минералов, составляющих нефелиновые сиениты, при химическом обогащении. Продукты обработки подвергались химическому, кристаллооптическому и рентгенометрическому анализам.

В докладе С. А. Асатрян (г. Ереван) были изложены условия получения калиевых алюмосиликатов постоянного химического состава переработкой нефелино-сиенитовых пород.

Р. У. Погосян и К. С. Таманян (г. Ереван) доложили о переработке нефелино-содержащих пород с высоким содержанием железа на глинозем и другие продукты.

Переработке украинской нефелиновой породы методом химического обогащения способом М. Г. Манвеляна был посвящен доклад О. И. Шор (г. Киев).

М. Г. Манвелян (г. Ереван) в своем докладе показал новый путь получения метасиликата натрия, а также получение и области применения нового продукта— „ереванита“.

В. Д. Галстян (г. Ереван) сообщила об условиях получения метасиликата кальция путем обескремнивания щелочного раствора метасиликатов натрия и калия обработкой последнего известью или известковым молоком.

Г. С. Папяном (г. Ереван) от имени группы авторов было доложено об областях применения метасиликата кальция. Доклады, связанные с геологической характеристикой Тежсарского месторождения нефелиновых сиенитов Армянской ССР и

экономической эффективностью комплексной переработки нефелиновых сиенитов сделали Г. П. Багдасарян и К. Х. Вермишев (г. Ереван).

В. Д. Пономарев (г. Алма-Ата) изложил общие положения усовершенствованного гидротермального щелочного способа, заключающегося в замене извести известняком, так как при использовании концентрированных растворов едкого натра реакция каустификации сдвигается влево, в результате этого процесса известняк без обжига превращается в известь, причем получающаяся гидроксид кальция является сравнительно более активной.

Х. Н. Нурмагамбетов (г. Алма-Ата) показал, что в случае замены извести известняком при гидротермальной щелочной обработке нефелиновых пород достигается высокое извлечение глинозема из нефелиновой породы в щелочной раствор в условиях, близких к условиям разложения по гидротермально-щелочному способу.

О совместной обработке красного шлама и нефелиновой породы с целью компенсации потерь щелочей при комбинированном Байер-гидрохимическом способе переработки высококремнеземистых бокситов доложил Л. П. Ни (г. Алма-Ата).

В докладе А. Г. Саядяна (г. Ереван) была показана возможность регенерации щелочи при комнатной температуре из автоклавного осадка, полученного гидротермально-щелочной обработкой Ужурских нефелиновых сиенитов с помощью углекислого газа.

М. Н. Казов (г. Алма-Ата) привел данные, показывающие возможность замены извести при каустификации соды метасиликатом кальция.

О кристаллизации алюминатов из смешанных алюминатных растворов с целью максимального выделения глинозема из раствора доложил Ж. Садыхов (г. Алма-Ата).

В докладе „Выщелачивание бокситов при повышенном давлении (температуре)“ А. И. Беляев (г. Москва) показал возможность интенсификации выщелачивания и, соответственно, упрощения и удешевления общей технологической схемы.

Г. А. Гаспарян (г. Ереван) сообщил о научно-исследовательской работе на Опытном-глиноземном заводе НИИ химии Совнархоза АрмССР.

А. Ф. Думская (г. Ленинград) привела результаты дальнейших исследований по разработке схемы переработки Кие-Шалтырской нефелиновой породы. Интересно отметить, что при выдержке спека (600° , 1 час) выход глинозема растет.

О физико-химическом исследовании процесса солянокислотного разложения каолинов и глин ряда месторождений СССР с целью возможности создания рациональной схемы производства глинозема было доложено П. В. Дыбиной (г. Москва).

Д. А. Герасимов (г. Краснотурьинск) изложил схему переработки каменноугольной золы, а также каолинов и алюмосиликатных руд на глинозем и цемент.

В докладе П. Д. Каценеленбоген (г. Ленинград) были приведены физико-химические особенности Тургайского красного шлама.

Г. Д. Урываева (г. Новосибирск) доложила о возможности улучшения вяжущих свойств белитовых шламов.

Изучению процесса спекания и выщелачивания спеков, получающихся при восстановительном обжиге Тургайских-Байеровских шламов, был посвящен доклад Р. Г. Розентрер (г. Новосибирск).

В докладе Л. А. Яковлева (г. Новосибирск) сообщались результаты исследования процессов спекания в системе $Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$, выясняющие механизмы образования алюмосиликатов натрия.

А. В. Пашкина (г. Иркутск) доложила об особенностях переработки шламов плавки концентратов промышленного обогащения Коршуновских железных руд на глинозем и вяжущие вещества.

Интересные данные приводились в докладах Е. И. Хазанова (г. Иркутск) и Э. М. Шишляниковой (г. Иркутск), посвященных изучению процесса спекания щелочных алюмосиликатных шихт.

В докладе Т. И. Авдеевой (г. Новосибирск) содержались сведения, характеризующие взаимодействие алюминатов натрия и калия с углекислым кальцием при температурах спекания.

Г. С. Папоян (г. Ереван) привел данные, связанные со спекаемостью калиевых концентратов, полученных переработкой нефелиновых сиенитов обработкой NaOH , KOH .

А. И. Лайнер (г. Москва) изложил основные результаты по исследованию процесса переработки лейциты на глинозем, едкое кали и цемент.

В докладах Г. В. Кузьминой (г. Иркутск) и А. А. Денисевича (г. Киев) приводились характеристики нефелиновых пород как сырья для производства глинозема.

О технологическом изучении анальцимовой породы Грузии в качестве сырья для получения глинозема доложил Н. М. Николайшвили (г. Тбилиси).

В докладах И. С. Лилеева (г. Ленинград), А. Г. Еганян (г. Ереван) и Т. В. Пермяковой (г. Ленинград) были приведены сведения по поведению галлия в условиях производства глинозема, выделению галлия электролитическим путем из алюминатных растворов и о механизме карбонизации алюминатных растворов, содержащих галлий.

М. Н. Смирнов (г. Ленинград) в двух докладах изложил сведения, характеризующие влияние перемешивания при выщелачивании диаспоровых бокситов и обескремнивании алюминатных растворов, и расчетно-графический метод определения количества химически связанной воды в моноалюминате натрия.

М. Г. Лейтезен (г. Ленинград) привела некоторые данные по обескремниванию бокситов.

С. И. Кузнецов (г. Свердловск) доложил о научно-исследовательской работе на кафедре легких металлов УПИ, а В. А. Деревянкин (г. Свердловск) о поведении соединений титана, кремния, железа и органических веществ в процессе выщелачивания.

О кинетике разложения алюмината калия было доложено И. Н. Китлером (г. Москва).

Х. Р. Исмаев (г. Москва) доложил о растворимости в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.

С. В. Геворкян (г. Ереван) привела данные по обменной реакции между метасиликатом кальция и содой.

Г. Г. Бабаян (г. Ереван) от имени группы авторов привел сведения по системам $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Б. Х. Шварцман (г. Ленинград) доложила о части системы $\text{K}^+\text{—Na}^+\text{—AlO}_2\text{—SO}_4^{2-}\text{—OH}^-\text{—CO}_3^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ применительно к переработке алунитов.

Равновесию в системе $\text{K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30, 60 и 90°C был посвящен доклад Ю. А. Лайнега (г. Москва).

В докладе А. Т. Галактионова (г. Свердловск) рассматривались причины образования трещин в аппаратах, работающих с концентрированными щелочами; для ликвидации их предложена предварительная термообработка.

Е. И. Ходоров (г. Ленинград) изложил теорию подобия вращающихся печей.

Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозема в г. Ереване показало, что созданные за последние годы новые научно-исследовательские центры также эффективно разрабатывают ряд вопросов по химии и технологии глинозема. Возросло число научных работ. Так, если на предыдущем совещании было представлено 36 докладов, то на этом—свыше 54.

Щелочные алюмосиликатные породы, залегающие во многих районах страны, в настоящее время могут являться основным сырьем для глиноземной промышленности, в связи с чем на совещании основное внимание было обращено на разработку эффективных методов их переработки на глинозем и ряд других ценных продуктов.

На совещании наметились следующие основные направления переработки глиноземсодержащих пород:

а) Комплексная переработка маложелезистых и высокожелезистых нефелиновых сиенитов с высоким содержанием кремнезема методом химического обогащения (способ М. Г. Манвеляна).

б) Гидрохимическая переработка нефелиновых пород (способ В. Г. Пономарева и В. С. Сажина).

в) Переработка богатых нефелиновых пород методом спекания.

д) Обработка высококремнеземистых бокситов и высокожелезистых байеровских шламов.

е) Солянокислая и азотнокислая обработка глины и каолинов.

Совещание прошло на высоком научном уровне, при активном участии химической общественности г. Еревана.

М. Г. МАНВЕЛЯН

Г. Г. БАБАЯН

ԸՅՊԻՏԻՈՐ և ՖԻԳՐԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ա. Հ. Ալյուշյան—Մետաղական նիկելի և ալյումինիումի օքսիդի վրա նստեցրած նիկելի՝ որպես հեղրման կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում III: Նիկելի օքսալատից ստացված նիկելային կատալիզատորների գենդերը և ակտիվությունը	89
Ա. Հ. Ալյուշյան—Մետաղական նիկելի և ալյումինիումի օքսիդի վրա նստեցրած նիկելի՝ որպես հեղրման կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում IV: Նիկելի ֆորմիատից ստացված նիկելային կատալիզատորների գենդերը և ակտիվությունը	101

ԱՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ՎԱՅԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱ

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Գալստյան—Կալցիումի մետաքսիդի կաթի ստացումը: Հաղորդում II: Կալցիումի մետաքսիդի կաթի ստացումը կալցիումի մետաքսիդի հիմքային լուծույթները կրող կամ կրակաթով սխիզադրված	113
Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Սդոյան, Դ. Ա. Գեղադկյան—Ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նստրիումի հեղրման կատալիզատի ստացման ուղիների որոնում: Հաղորդում II: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղների հալույթների ֆիզիկական հատկությունները	131
Լ. Ա. Էլիսայան, Վ. Մ. Թառայան—Ցերիումի սուլֆատի (III) և կալցիումի պերեֆոսֆատի փոխադրեցություն ուսումնասիրությունը	137

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գեորգյան—Ալիլիբուրիդների քիմիան: Հաղորդում II: α -Ֆլուրալիլիթերների միացումը իզոպրենին	133
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազործյան, Հ. Հ. Թոսունյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXV: α -Ֆլուրմեթիլիթերների միացումը զիվինիլացետիլենին	139
Մ. Տ. Դանդայան, Է. Գ. Մեսրոպյան—Ալիլ- β -բուրադիլիթացախաթթուների օքսիդացումը ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի միջավայրում: Հաղորդում I	147
Մ. Տ. Դանդայան, Ս. Ա. Ղազարյան— γ -Լակտոնների սինթեզը և փոխարկումները: Հաղորդում I: α -Ալիլ- β -մեթիլ- β -օքսի- γ -կապրոլակտոնների ստացումը	151
Ս. Լ. Մեջրյան, Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան—Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XI: Մի քանի բուրացեամիդների և ուրեթանների ստացումը	157
Ա. Հ. Դուրգարյան, Ս. Հ. Տիտանյան, Ռ. Հ. Ղազարյան—1-Ֆլուր-2-էպօքսիդների ստացումը և աեակցիանները: Հաղորդում III: Մի քանի 2-մեթիլ- և 2-հիդրալիլնաթիլաների սինթեզ	165
Վ. Դ. Ազադյան, Հ. Տ. Սալյան, Ա. Հ. Նշանյան—Հետազոտություններ սուլֆոթթուների էթերների բնագավառում: Հաղորդում IX: Ալիֆատիկ և որոշ ցիկլոպարաֆինային սուլֆոթթուների 2-մեթիլ-4-բուրֆենիլային էթերների սինթեզ	173
Ք Ր Ո Ն Ի Կ Ա	179

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

Общая и физическая химия

- А. А. Алчуджан—Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение III. Генезис и активность никелевых катализаторов, приготовленных из оксалата никеля 89
- А. А. Алчуджан—Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение IV. Генезис и активность никелевых катализаторов, приготовленных из формиата никеля 101

Неорганическая и аналитическая химия

- М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян—Получение метасиликата кальция. Сообщение II. Получение метасиликата кальция обескремниванием щелочного раствора метасиликата калия известью 113
- М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян, Р. С. Едоян, Д. А. Геодакян—Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды. Сообщение II. Физические свойства кристаллов и расплавов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 121
- Л. А. Элиазян, В. М. Тараян—Исследование взаимодействия сульфата церия (III) с пирофосфатом калия 127

Органическая химия

- С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян—Химия аллилхлоридов. Сообщение II. Присоединение α -хлоралкиловых эфиров к изопрену 133
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян—Химия винилацетилена. Сообщение XXV. Присоединение α -хлорметилловых эфиров к дивинилацетилену (синтез и превращения 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-инов) 139
- М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян—Окисление алкил- β -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты. Сообщение I 147
- М. Т. Дангян, С. А. Казарян—Синтез и превращения γ -лактонов. Сообщение I. Получение α -алкил- δ -метил- δ -оксиг- γ -капролактонов 151
- А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян—Исследования в области аминов и их производных. Сообщение XI. Получение некоторых хлорацетамидов и уретанов 157
- А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Р. А. Казарян—Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов. Сообщение III. Синтез некоторых 2-метил- и 2-гидразино-тиазолов 165
- В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. О. Ншанян—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение IX. Синтез 2-метил-4-хлорфениловых эфиров алифатических и некоторых циклопарафиновых сульфокислот 173
- Хроника 179