

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ 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. Հարություն, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Չալիկյան, 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.

Խմբագրությունը գտնվում է Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

ВФ 00663

Заказ 260

Изд. 2018

Тираж 600

Сдано в набор 3/VIII 1961 г. Подписано к печати 26/X 1961 г.
Объем 7,5 печ. л.

Типография Издательства АН АрмССР, Ереван, Барекамутян, 24.

А. А. Мантаян, Р. И. Мошкина и А. Б. Налбандян

О поведении метильного перекисного радикала в реакции низкотемпературного окисления метана

В ряде работ [1] по низкотемпературному фотохимическому окислению простейших предельных углеводородов в газовой фазе, когда реакция инициировалась алкильными радикалами, было показано, что в условиях малых времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения главными продуктами окисления являются гидроперекиси и альдегиды. Вблизи комнатной температуры основными продуктами окисления являются гидроперекиси соответствующих углеводородов. По мере повышения температуры наряду с перекисями среди продуктов реакции начинают появляться альдегиды. Для изученных углеводородов качественно было установлено, что скорость образования последних с температурой постепенно возрастает, между тем как скорость образования перекисей при некоторой температуре доходит до своего максимального значения, после чего быстро спадает до нуля. Для объяснения образования перекисей при низких температурах, близких к комнатной, был предложен механизм, который хорошо объясняет полученные опытные закономерности.

О. Зарождение алкильных радикалов, например, по реакции:

$$\text{Hg}^* + \text{RH} \longrightarrow \text{R} + \text{H} + \text{Hg}$$

- | | |
|---|-----------------|
| 1. $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ | } развитие цепи |
| 2. $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$ | |
| 3. $\text{RO}_2 + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$ |] обрыв цепи |

Каков механизм образования альдегидов и с чем связан их непрерывный рост в широком температурном интервале? Ряд исследователей полагает [2], что первичными продуктами окисления углеводородов являются перекиси; альдегиды являются вторичными продуктами реакции, образующимися в ходе дальнейшего распада или окисления перекисей. Другой точки зрения придерживаются Семенов и многие другие исследователи [3]. По Семенову, альдегиды образуются в результате термического распада перекисного радикала по реакции 4: $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{R}''$. Такому распаду предшествует изомеризация перекисного радикала, на что затрачивается энергия значительно большая, чем энергия активации реакции замещения 2. В связи с этим при температурах, близких к комнатной, в ходе низкотемпературного окисления углеводородов в продуктах окисления резко преобладают перекиси.

На основании анализа экспериментальных результатов, полученных Фок и Налбандяном [3] по фотосенсибилизированному ртутью окислению пропана, Семенов пришел к заключению, что разность энергий активации процессов 4 и 2 составляет около 12,5 ккал/моль. Наглядным доказательством того, что перекиси и альдегиды образуются параллельно и независимо друг от друга из перекисных радикалов, являются данные кинетического исследования реакции окисления пропана, фотоиницированной аммиаком и сероводородом при $T=200^{\circ}\text{C}$ [4]. Другим экспериментальным подтверждением независимости образования альдегидов из перекисных радикалов является работа по фотохимическому окислению метана при 360° [5]. В этой работе, пользуясь небольшими добавками меченой радиоактивным углеродом C^{14} гидроперекиси метила, показано, что основная масса (более 90%) формальдегида образуется, минуя стадию образования гидроперекиси. Следующим веским доказательством независимого от перекисей образования альдегидов является работа по газофазному окислению бутана при $T=250^{\circ}$ [6], в которой однозначно установлено, что свыше 50% альдегидов и спиртов возникает непосредственно из перекисных радикалов.

В отмеченной выше работе [5] по фотохимическому окислению метана при 360° была сделана попытка оценить на основании кинетических результатов разность энергий активации процессов 4 и 2, т. е. процессов изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном. Для $\Delta E = E_4 - E_2$ было получено 9600 кал/моль. Определенное для ΔE значение носит сугубо ориентировочный характер, поскольку оно найдено на основании данных, полученных лишь при одной температуре, а также на определенном предположении о величинах предэкспоненциальных множителей для реакций 2 и 4.

Целью настоящего исследования является выяснение поведения перекисного радикала в широком интервале температур в реакции фотосенсибилизированного ртутью окисления метана и точное определение разности между энергиями активации изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном. Для решения поставленной задачи использован изотопный кинетический метод.

Методика исследования и результаты опытов

В работе использована струевая методика. Время пребывания реагирующей смеси в зоне облучения изменялось от 2 до 8—10 сек. Опыты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 400° . Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. С целью максимального использования резонансного излучения 2537А лампа помещалась внутри реактора особой конструкции, состоящего из трех цилиндрических кварцевых трубок, связанных между собой коаксиально. Источник света располагался внутри самой узкой трубки. Для уменьшения самообращения резо-

нансной линии кварцевая лампа омывалась циркулирующей дистиллированной водой, охлаждаемой специальными стеклянными холодильниками. Пространство между второй и третьей трубками служило подогревателем и реактором. Промежуток между первой и второй трубками во время работы находился под откачкой высоковакуумных насосов. Это пространство служило для того, чтобы свести до минимума теплопередачу от реактора к источнику света и наоборот. Реактор такого типа впервые был использован Фок [7].

Для сведения к минимуму возможности взаимодействия между возбужденными атомами ртути и кислородом использовалась смесь, содержащая 90% CH_4 и 10% O_2 . Смесь перед поступлением в реактор при комнатной температуре насыщалась парами ртути по методике, описанной в предыдущих работах.

Для определения скоростей образования гидроперекиси метила и формальдегида с помощью изотопного кинетического метода в реагирующую смесь добавлялась меченая радиоуглеродом C^{14} гидроперекись метила, синтезированная по методике, описанной Клейменовым [8]. Подача меченой перекиси в реактор производилась из отдельной колбы, в которой находилась заранее приготовленная сильно разбавленная смесь перекиси с азотом. Как показали исследования [8], гидроперекись метила при комнатной температуре в атмосфере азота сохраняется, не разлагаясь, в течение многих сотен часов.

Методика выделения меченого формальдегида, определения концентрации альдегидов и перекисей, а также удельных активностей, образующихся продуктов описана в работах [8,9]. Работа проводилась одновременно на двух аналогичных струевых установках, одна из которых была использована для кинетических опытов с мечеными соединениями. При сохранении одинакового отношения $\frac{W_1}{W_2}$ на обеих установках, на установке, где применялись меченые соединения, абсолютные значения W_1 и W_2 из-за интенсивности света были в несколько раз ниже соответствующих значений, полученных на другой установке.

Еще предыдущими опытами [9] было установлено, что при малых временах контакта в фотосенсибилизированной ртутью реакции окисления метана основными продуктами реакции, начиная от комнатной температуры вплоть до 360° , являются гидроперекись метила и формальдегид. Кинетика накопления этих продуктов, определенная в настоящем исследовании при $T=300^\circ$, представлена на рисунке 1. Прямая 1 изображает кинетику накопления формальдегида; 2—гидроперекиси метила. Как видно из рисунка, вплоть до 10 сек. продукты реакции растут пропорционально времени пребывания t_x смеси в зоне облучения. Прямая 3, представляющая суммарный выход продуктов реакции, построена путем простого сложения прямых 1 и 2. Точками на прямой обозначены количества углекислоты, полученные для каж-

дого t_x при сжигании накопленного в реакции конденсата хромовой смесью. Как видно, точки хорошо ложатся на прямую. Это означает, что, кроме указанных выше продуктов, другие конденсируемые продукты в реакции не образуются.

На рисунке 2 даны кинетические кривые изменения удельных активностей перекиси и формальдегида. Как и следовало ожидать,

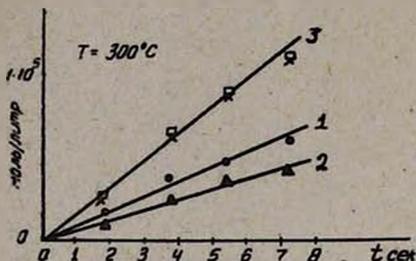


Рис. 1. Выход гидроперекиси метила (1) и формальдегида (2) в зависимости от времени, (3)—сумма продуктов по углероду.

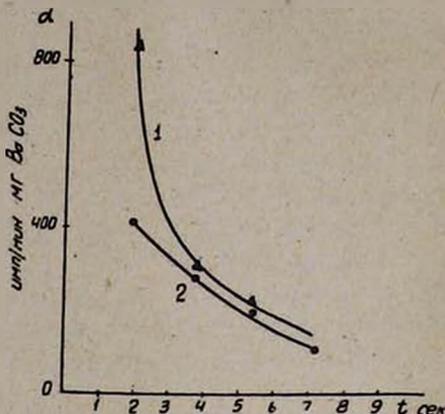
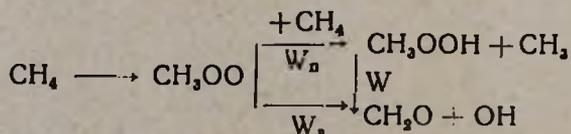


Рис. 2. Изменение удельных активностей гидроперекиси метила (1) и формальдегида (2) со временем

удельная активность перекиси со временем контакта быстро падает, поскольку добавленная в исходную смесь гидроперекись сильно разбавляется перекисью, образующейся в ходе реакции. Кривая удельной активности формальдегида лежит ниже кривой изменения удельной активности перекиси. Это означает, что лишь сравнительно небольшая часть формальдегида получается из перекиси и что основная доля его возникает, минуя стадию образования перекиси.

Для определения доли альдегида, возникающего из перекиси, можно воспользоваться кинетическими уравнениями, вытекающими из следующей схемы:



где W_n — скорость образования перекиси; W_s — скорость образования формальдегида; W — скорость образования формальдегида из перекиси:

$$\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = W_n + W_s \quad (\text{I})$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt} = W_n - W \quad (\text{II})$$

$$W_n = - \frac{d \ln \alpha n}{dt} [\text{CH}_3\text{OOH}] \quad (\text{III})$$

Последнее уравнение получено на основе формул кинетического изотопного метода [10]. Таким образом, для вычисления трех неизвестных величин W_s , W_n , W имеются три уравнения. Пользуясь данными рисунка 2, найдя зависимость $\ln \alpha$ от t и проведя графическое дифференцирование полученной кривой, нетрудно найти $\frac{\Delta \ln \alpha}{\Delta t}$,

а отсюда

$$W_n = \frac{\Delta \ln \alpha}{\Delta t} (\text{CH}_3\text{OOH}) = 0,69 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Зная W_n , по уравнению (I) вычисляем

$$W_s = \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} - W_n = \frac{0,81 \cdot 10^{-5}}{5} - 0,69 \cdot 10^{-6} = 0,92 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Отсюда

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{0,92 \cdot 10^{-6}}{0,69 \cdot 10^{-6}} = 1,33$$

Отношение $\frac{W_s}{W_n} = 1,33$ означает, что 57% израсходованного в реакции метана переходит непосредственно в формальдегид, минуя стадию образования перекиси. Пользуясь уравнением (II), можно теперь определить W —скорость расщедования перекиси в формальдегид. Согласно уравнению (II)

$$W = W_n - \frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt} \quad (\text{II})$$

где $\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt}$ — скорость накопления перекиси, определяемая на прямой 1 рисунка 1.

Подставляя в уравнение (II) значения W_n и $\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt}$, для W получаем:

$$W = 0,69 \cdot 10^{-6} - 0,62 \cdot 10^{-6} = 0,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Принимая во внимание, что скорость образования формальдегида непосредственно из метана составляет $0,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек., получаем, что из всего формальдегида, образующегося в ходе окисления, только 7% возникает из перекиси при ее термическом распаде. Основная часть (93%) формальдегида при $T=300^\circ$ образуется из перекисного радикала, минуя стадию образования перекиси.

Эти результаты находятся в полном согласии с кинетическими результатами, полученными в работе [5], в которой было показано, что при 300° более 90% окислившегося метана непосредственно превращается в формальдегид, минуя стадию образования перекиси. Основываясь на данных, полученных при 360 и 300°, можно утверждать, что в пределах изученных времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения при температурах, находящихся ниже 300° и несколько выше этой температуры, очень мало перекиси распадается в формальдегид, и следовательно, с небольшой погрешностью можно принять, что скорости накопления продуктов окисления совпадают со скоростями их образования. В связи с этим отпадает необходимость применения изотопного метода для вычисления W_a и W_n для температур ниже 300° и несколько выше ее. Имея ввиду линейную зависимость выхода продуктов реакции при $t_x < 10$ сек., мы экспериментально определили скорости накопления гидроперекиси метила и формальдегида в интервале температур от комнатной до 360° при $t_x = 5$ сек. Полученные результаты изображены на рисунке 3.

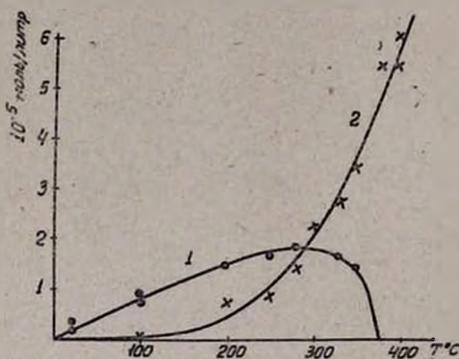


Рис. 3. Температурная зависимость выхода гидроперекиси метила (1) и формальдегида в моль/л.

Из рисунка видно, что при комнатной температуре главным продуктом реакции является гидроперекись метила. В конденсате обнаруживаются лишь следы формальдегида. С повышением температуры скорость накопления перекисей возрастает и при $T = 280-310^\circ$ достигает максимального значения, после чего быстро падает до нуля. Формальдегид в измеримых количествах

обнаруживается в продуктах реакции при температуре, близкой к 100°. По мере повышения температуры скорость его образования непрерывно возрастает. Следует отметить, что до $T = 180-200^\circ$ воспроизводимость данных по формальдегиду плохая, до этой температуры выход его весьма чувствителен к состоянию стенок реакционного сосуда. В связи с этим при количественной обработке полученных результатов использованы данные, полученные выше 200°.

Из рисунка 3 видно, что при низких температурах скорость образования формальдегида намного ниже скорости образования перекиси. При дальнейшем повышении температуры W_a достигает W_n , а затем резко увеличивается. Для определения воспользуемся температурным ходом W_a и W_n . Из рассмотренной выше схемы окисления метана 0—4 следует, что:

$$W_a = K'_1(\text{CH}_3\text{OO})e^{-E_1/RT} \quad (a)$$

$$W_n = K_2'(\text{CH}_3\text{OO})(\text{CH}_3)e^{-E_2 RT} \quad (б)$$

где E_4 и E_2 энергии активации элементарных реакций 4 и 2 соответственно. Отсюда

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{K_4'}{K_2(\text{CH}_4)} e^{-\frac{E_4 - E_2}{RT}}$$

или

$$\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) = \frac{K_4'}{K_2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (в)$$

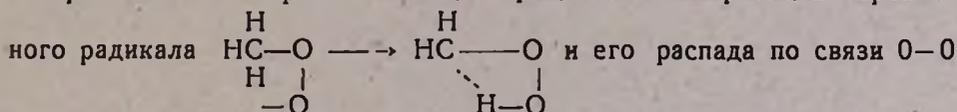
где $\Delta E = E_4 - E_2$.

Логарифмируя правую и левую части уравнения (в), имеем:

$$\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] = \lg \frac{K_4'}{K_2} - \frac{\Delta E}{4,56 T}$$

Построив зависимость $\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] - \frac{1}{T}$, мы должны получить прямую линию, из наклона которой можно определить ΔE . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает возможность вычислить отношение $\frac{K_4'}{K_2}$. Из рисунка 4 видно, что в координатах $\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] - \frac{1}{T}$ опытные данные, полученные в области температур выше 200° ,

хорошо укладываются на прямую. Из наклона этой прямой находим, что разность ΔE энергий активации процессов изомеризации перекисного радикала



на формальдегид и гидроксильный радикал и реакции замещения $\text{CH}_3\text{OO} + \text{CH}_4$ с образованием гидроперекиси метила и метильного радикала равна 8500 кал/моль. Это значение, полученное нами для ΔE в реакции окисления метана, близко к значению 12,5 кал, предположенному Семеновым для разности энергий активации соответствующих реакций в фотохимической реакции окисления пропана. Очевидно, близки и энергии активации соответствующих элементарных процессов в реакциях низкотемпературного окисления метана и пропана.

Определив из опытных данных величину отношения $\frac{W_s}{W_n}$ и концентрацию метана для каждой температуры и воспользовавшись значением ΔE , не трудно вычислить по уравнению (в) отношение $\frac{K_4'}{K_2}$ предэкспоненциальных множителей констант скоростей элемен-

тарных реакций 4 и 2. Средняя величина этого отношения, определенная для 7 температур в области температур 200—325°, оказалась равной $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что тем-

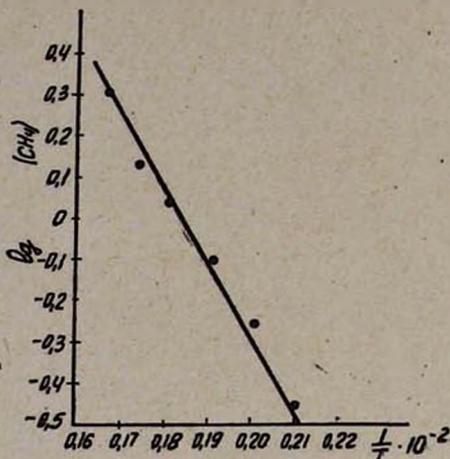


Рис. 4.

пературная зависимость отношения констант реакции изомеризации и распада перекисного радикала метила и реакции этого же радикала с метаном имеет следующий вид:

$$\frac{K_1}{K_2} = 2,5 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{-8500}{RT}}$$

В ы в о д ы

1. В области температур от комнатной до 350° изучена кинетика низкотемпературного окисления метана в гидроперекись метила и формальдегид.

2. Показано, что выход продуктов окисления, отнесенный на литр пропущенной смеси метана с кислородом, линейно растет с увеличением времени пребывания смеси в зоне облучения до 10 сек.

3. В изученном интервале температур выход перекиси растет с температурой, достигает максимального значения и затем резко падает до нулевого значения. Формальдегид в продуктах реакции появляется позже, чем перекиси, и его выход непрерывно растет.

4. При помощи изотопного кинетического метода определены скорости образования формальдегида W_a и гидроперекиси метила. Из полученных значений W_a и W_b следует, что при $T=300^\circ$ около 57% метана, израсходованного в реакции, превращается в формальдегид, минуя стадию гидроперекиси метила. Из всего образующегося формальдегида при данной температуре всего лишь 7% формальдегида возникает из перекиси при ее термическом распаде.

5. В интервале температур 190—325°C определены отношения W_2/W_n , что позволило без введения дополнительных предположений определить разность энергий активации ΔE процессов изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном.

6. Полученные данные по W_2/W_n , ΔE позволили вычислить отношение предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций $CH_3OO \rightarrow CH_3O + OH$ (4) и $CH_3OO + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + CH_3$ (2), равное $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 19 III 1961'

Ս. Ս. Մաքրաճյան, Ռ. Ի. Մոսկիճյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

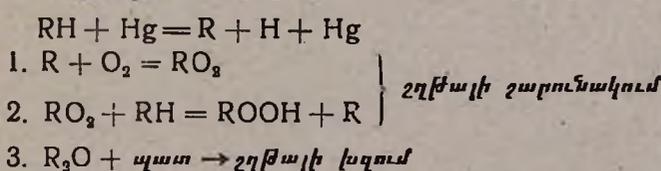
ՄԵՔԱՆԻ ՑԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՅՈՒՄ
ՄԵՔԻԼԱՅԻՆ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՎԱՐՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հազեցած ստորին ածխաջրածինների ցածր ջերմաստիճանային (20—360°) ֆոտոքիմիական օքսիդացման նախորդ աշխատանքներով պարզված է որ *ո* բնակցիայի մեջ մտնող խառնուրդը լուսավորման գոտում կարճատև ժամանակամիջոցում գտնվելու դեպքում *ո* բնակցիայի գլխավոր պրոդուկտը հանդիսանում են համապատասխան ածխաջրածինների հիդրոպերօքսիդները և ալդեհիդները: Մինչև 100—150° ջերմաստիճաններում *ո* բնակցիայի գլխավոր պրոդուկտը հիդրոպերօքսիդներն են: Զերմաստիճանի բարձրացման հետ *ո* բնակցիայի պրոդուկտների մեջ հիդրոպերօքսիդի հետ միասին հալոնաբերվում են ալդեհիդներ, որոնց կոնցենտրացիան կտրուկ կերպով աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ միասին:

Պերօքսիդների գոյացման ուղին բացատրելու համար առաջարկվել էր հետևյալ մեխանիզմը, որը լավ բացատրում է դիտված փորձնական օրինաչափությունները

Օ. Ալիլիային ռադիկալների ծնունդ առնելը, օրինակ այս *ո* բնակցիայով՝



Սեմյոնովի և Նրա շկոլայի տեսության համաձայն համապատասխան ալդեհիդները գոյանում են պերօքսիդային ռադիկալի ջերմային քայքայման հետևանքով՝



Այդ քայքայմանը նախորդում է իզոմերացման պրոցեսը, որը պահանջում է մոտ 20 կկալ ակտիվացման էներգիա:

Ներկա հետադոտուկյան նպատակն է պարզել մեթանի՝ սնդիկով լուսազգալունացրած օքսիդացման *ո* բնակցիայում CH_3COO պերօքսիդային ռադի-

կալի վարքը ջերմաստիճանների լայն ինտերվալում և ճշգրտորեն որոշել պերօքսիդային ռադիկալի իզոմերացման ու քայքայման և մեթանի հետ նրա ռեակցիայի էներգիաների միջև հղած տարբերությունները:

Առաջադրված խնդիրը լուծելու համար օդաազործել ենք իզոտոպային կինետիկական մեթոդը: Ռեակցիայի ընթացքում 90% CH_3 -ից և 10% O_2 -ից կազմված ռեակցիոն խառնուրդին ավելացվում էր C^{13} ռադիոակտիվ ամիածնով նշված մեթիլի հիդրոպերօքսիդ:

Լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում մանրամասն ուսումնասիրել ենք մրջնալըճհիդի և մեթիլի հիդրոպերօքսիդի կուտակման կինետիկան: $T = 300^\circ$ -ում այդ նյութերի կուտակման կինետիկան ներկայացված է 1 նկարում: Տեսակարար ակտիվությունների փոփոխության կինետիկական կորերը պատկերված են 2 նկարում: Նկարից երևում է, որ մրջնալըճհիդի տեսակարար ակտիվության փոփոխության կորը մեթիլի հիդրոպերօքսիդի տեսակարար ակտիվության փոփոխության կորից ցածր է ընկած: Այդ նշանակում է, որ մրջնալըճհիդի գլխավոր մասը գոյանում է պերօքսիդից անկախ: Կատարված հաշվարկներով ցույց է տրված, որ գոյացած մրջնալըճհիդի 93% -ից ավելին առաջանում է չանցնելով մեթիլի պերօքսիդի ստադիայի գոյացումը:

Ստացված արդյունքները թույլ են տվել փոքր սխալանքով ընդունել, որ օքսիդացման պրոդուկտների կուտակվելու արագությունները համընկնում են նրանց գոյանալու արագություններին: Նկատի ունենալով ռեակցիայի պրոդուկտների ելքի զծային կախվածությունը կոնտակտի ժամանակից $t_x < 10$ վայրկյանի դեպքում, չափել ենք մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և մրջնալըճհիդի կուտակման արագությունները՝ սենյակային ջերմաստիճանից մինչև 360° ինտերվալում $t_x = 5$ վայրկյանի դեպքում: Արդյունքները բերված են 3 նկարում: 1 կորը պատկերում է պերօքսիդի ելքը կախված ջերմաստիճաններից, 2 կորը՝ մրջնալըճհիդի ելքը: Նկատի առնելով, որ 1—4 տարրական պրոցեսների սխեմային համապատասխան, ֆորմալդեհիդի և պերօքսիդի գոյացման արագությունը համապատասխանաբար հավասար են

$$W_1 = K_1 (\text{CH}_3\text{OO}) e^{\frac{-E_1}{RT}},$$

$$W_2 = K_2 (\text{CH}_3\text{OO}) (\text{CH}_4) e^{\frac{-E_2}{RT}}$$

որոշել ենք $\Delta E = E_1 - E_2 = 8500$ կալ/մոլ:

Նույն փորձնական տվյալների հիման վրա որոշել ենք նաև (4) և (2) ռեակցիաների արագությունների հաստատունների նախաէկսպոնենցիալ բազմապատկիչների $\frac{K_1}{K_2}$ հարաբերությունը: Այդ հարաբերության միջին մեծությունը հավասար եղավ $2,5 \cdot 10^{22}$ սմ⁻³:

Այսպիսով մեր ստացած տվյալներից հետևում է, որ մեթիլի պերօքսիդային ռադիկալի իզոմերացման և քայքայման տարրական ռեակցիաների և մեթանի հետ այդ նույն ռադիկալի ռեակցիայի արագությունների հաստատունների հարաբերության ջերմաստիճանային կախվածությունն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{K_1}{K_2} = 2,5 \cdot 10^{22} e^{\frac{-8500}{RT}};$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Москва, АН СССР, 1955, 219; А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ЖФХ 33, 1336 (1959); Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).
2. H. Callender, Engineering 123, 147, 182, 210 (1927); A. C. Egerton, L. Smith, A. R. Ubbelohde, Phil. Trans. A. 234, 433 (1953); E. W. Mardles, J. Chem. Soc. 1923, 872; J. A. Gray, J. Chem. Soc. 1952, 3150.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакц. способности. Москва, АН СССР, 1958; В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. Москва, АН СССР, 1960; Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 89, 89, 125 (1953).
4. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ЖФХ 33, 1336 (1959).
5. Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).
6. Н. Д. Гориков, Э. А. Блюмберг, Дип. работа. ИХФ АН СССР.
7. Н. В. Фок, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1951.
8. Н. А. Клейменов, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1959.
9. Р. И. Мошкина, Н. Л. Галанина, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, ОХН 10, 1725 (1959).
10. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954).

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение IX. Изучение влияния катионов на кинетику реакции персульфат—диэтиламин

В наших предыдущих работах этой серии было показано [1, 2], что при связывании электронной пары атома азота в молекуле амина последний лишается способности вступать в реакцию с перекисями. Естественно было ожидать, что катионы, способные подобно протону координироваться с молекулой амина, должны либо препятствовать, либо изменять механизм реакций аминов с перекисями. При выборе соответствующих катионов для исследования этого вопроса необходимо было иметь ввиду отличие катионов, у которых изменение валентного состояния энергетически затруднено, от катионов переменной валентности. Надо было учитывать также способность катионов второго типа непосредственно окисляться перекисью, в частности персульфатом калия, для выявления роли комплексообразования с аминами.

На основании данных ряда исследователей реакции, протекающие между персульфатом и ионами металлов переменной валентности, можно разделить на две основные группы.

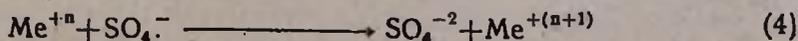
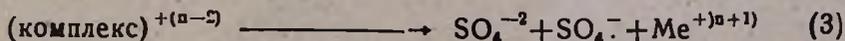
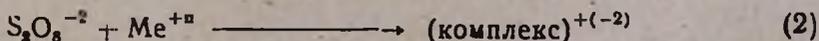
1) Реакции, практически не протекающие при температурах ниже температуры термического распада персульфата. К этой группе относятся реакции персульфата с катионами Mn^{+2} [3], Cr^{+3} [4], VO^{+2} [5], Ce^{+3} [6].

2) Реакции, протекающие с измеримой скоростью даже при комнатной температуре, например, реакции персульфата с Ag^+ [7], Fe^{+2} [8], Cu^+ [9], Ni^{+2} и Co^{+2} [10], Os^{+2} [11] в определенном интервале концентраций последних.

Скорость этих реакций описывается уравнением второго порядка:

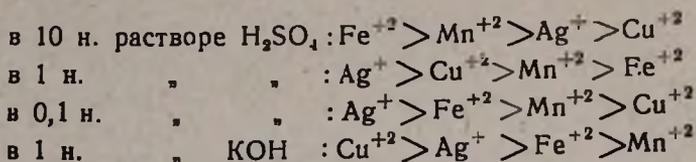
$$W = k (S_2O_8^{-2}) (Me^{+n}) \quad (1)$$

причем с одним молем персульфата реагируют два иона металла. Механизм этих реакций можно было бы представить следующим образом:



Из этой схемы следует, что окисление иона металла происходит путем перехода одного электрона от восстановителя к окислителю. Это показано также работой Луненок-Бурмакиной и Бродского [7] на примере окисления Ag^+ , Mn^{+2} , Pb^{+2} персульфатом.

Каталитическое действие катионов переменной валентности на кинетику распада персульфата в водных растворах изучали Галиба, Цзани и Жабо [12]. Несмотря на то, что полученные ими данные авторы сами считают полуколичественными, все-таки выводы однозначны. Каталитическая активность выражается следующим рядом:



Повышение каталитической активности ионов меди в щелочной среде объясняется тем, что окисление Cu^{+2} в Cu^{+3} персульфатом имеет место в сильно щелочной среде [13].

Немало работ посвящено выяснению роли катионных комплексов в кинетике распада персульфата.

Первые работы выполнены в присутствии аммиака. Маршаллом [4] установлено, что в щелочной среде при реакции $(\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + \text{NH}_3 + \text{Ag}^+)$ выделяется N_2 , а в кислой среде образуется NO_3^- . Иост [14], исследуя эту же реакцию, пришел к выводу, что $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ в 10 раз быстрее разлагает персульфат, чем $(\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n)^+$. Кинг [15], изучая влияние концентрации гидроксильных ионов на упомянутую реакцию, установил существование отрицательного солевого эффекта. Дальнейшие работы Кинга и Грисвольда [16] показывают, что при окислении аммиака в присутствии Ag^+ одновременно образуются N_2 и NO_3^- , но в зависимости от pH среды один из них преобладает.

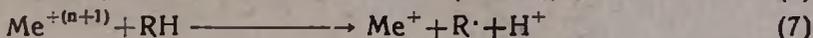
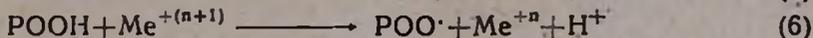
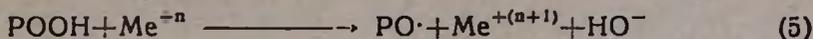
При замене аммиака гидразином [3] последний также окисляется персульфатом в присутствии ионов Ag^+ .

В присутствии аммиака полухлористая медь мгновенно окисляется персульфатом [9].

Во всех упомянутых работах $[\text{Ag}^+] \geq 5 \cdot 10^{-4} \text{ г.-ион/л.}$

Катионные комплексы Fe^{+2} [8] и Os^{+2} [11] с азотсодержащими аддендами легче окисляются персульфатом, чем катионы в отдельности.

В присутствии органических восстановителей возможно окисление последних с регенерацией низковалентного иона металла. Долгопоском и Тиниаковой [17] показано, что в случае гидроперекисей в присутствии восстановителей возможны реакции:



Для выявления детальной кинетики подобных реакций особый интерес представляет исследование скорости распада персульфата в водных растворах в присутствии аминов металлов различных типов (см. выше).

В настоящей работе изложены данные, полученные при исследовании влияния некоторых катионов на скорость окисления диэтиламина персульфатом. Из катионов первого типа нами взяты Zn^{+2} и Cd^{+2} , а второго типа— Co^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ .

Экспериментальная часть

Растворы приготовлены на бидистиллате, полученном в пирексовом аппарате. Для всех опытов $(P)_0 = 0,025$ м/л, $(A)_0 = 0,50$ м/л, $(\text{Me}^{+n}) = 1,10^{-4}$ г-ион/л и $t = 20 \pm 0,02^\circ\text{C}$. За ходом реакции следили ацидиметрически, определяя непрореагировавшее количество амина (реакция останавливалась приливанием проб в 0,1 н. раствор H_2SO_4 , и избыток последней оттитровывался 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилового красного).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции персульфат—диэтиламин в присутствии катионов Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} и Ag^+ , а также контрольная кривая реакции в отсутствии катиона катализатора $[(\text{Me}^{+n}) = 0]$.

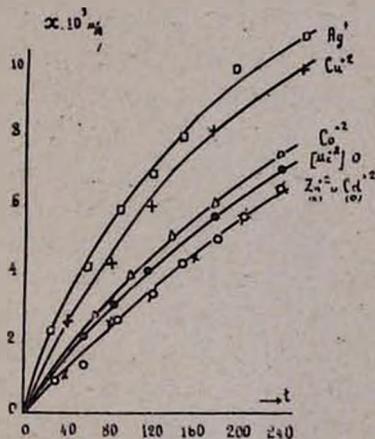


Рис. 1

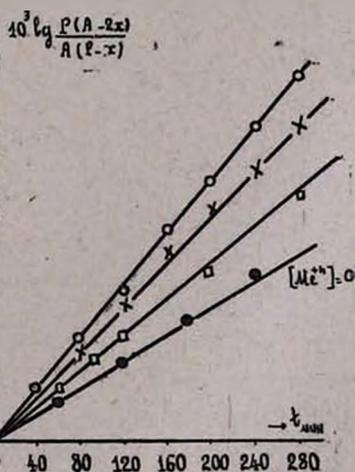


Рис. 2

Так как ионы Cu^{+2} и Ag^+ проявили резко положительный каталитический эффект на реакцию персульфат—диэтиламин, была определена зависимость этого эффекта от концентраций Cu^{+2} и Ag^+ .

На основании данных определений составлены графики в координатах $\lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)}$ — время для различных концентраций ионов Cu^+ (см. рис. 2).

Значения констант скоростей при различных концентрациях CuSO_4 приведены в таблице 1. Константы скорости реакции вычислены по уравнению

$$k_2 = \frac{2,3}{(A-2P)} \lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)} \quad (8)$$

Таблица 1

(Cu^{+2}) г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
k_2 (л.мол. $^{-1}$ мин. $^{-1}$)	0,0354	0,0472	0,0512	0,0556

Значения констант скорости реакции при разных концентрациях AgNO_3 приведены в таблице 2 (k_1 вычислены по (8)).

Таблица 2

(A^+) г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
k_1 (л.моль $^{-1}$ мин. $^{-1}$)	0,0354	0,0576	0,0634	0,0700

Соответствующие графики приведены на рисунке 3.

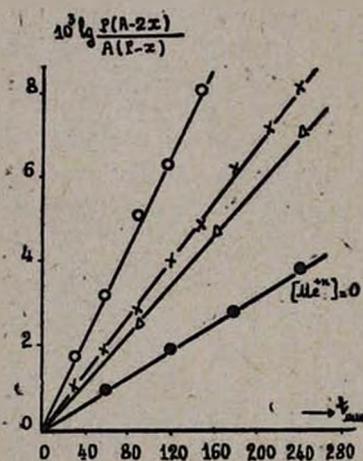


Рис. 3

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1, ионы металлов переменной валентности — Co^{+2} , Cu^{+2} и Ag^+ ускоряют реакцию персульфат—диэтиламин, а такие ионы, как Cd^{+2} и Zn^{+2} , наоборот, немного замедляют ее.

Из литературы известно, что Cd^{+2} и Zn^{+2} образуют устойчивые аммиакаты состава $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_6)^{+2}$ и $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_6)^{+2}$. Соответствующие диэтиламинаты не описаны, но нет сомнения, что они должны образовываться. Предварительные опыты показали, что Cd^{+2} образует с диэтиламинном устойчивый, аморфный и в воде

мало растворимый комплекс белого цвета [18].

Замедляющее действие этих двух катионов можно объяснить тем, что часть свободного амина связывается этими катионами, образуя кинетически неактивный комплекс.

Тот факт, что только катионы переменной валентности ускоряют изучаемую реакцию, говорит о том, что каталитическое действие связано с возможностью перехода электрона от восстановителя к окислителю через катион (каталитическое действие применяемых

ионов нельзя приписать какому-либо солевому эффекту, так как специальными опытами установлено полное отсутствие солевых эффектов. Опыты были поставлены в присутствии 0,1 н. KCl, K₂SO₄ и NaCl).

Рисунки 2 и 3 показывают, что в большом интервале концентраций ионов меди и серебра порядок реакции не отклоняется от второго.

Можно предполагать, что параллельно протекают две реакции: некатализируемая реакция и реакция, катализируемая ионами Cu⁺² и Ag⁺, причем обе удовлетворяют одному и тому же кинетическому уравнению:

$$W_1 = k_1(A - 2x)(P - x) \quad (9)$$

W₁ является суммарной скоростью:

$$W_1 = W_{\text{некат.}} + W_{\text{кат.}} \quad (10)$$

$$\text{где } W_{\text{некат.}} = k_1^0(A - 2x)(P - x) \quad (11)$$

$$W_{\text{кат.}} = k_1^1(\text{комплекс})(P - x) \quad (12)$$

$$\text{и } W_1 = k_1^0(A - 2x)(P - x) + k_1^1(\text{комплекс})(P - x) \quad (13)$$

Из литературы известно, что комплексы диэтиламина с медью и серебром имеют состав: [Cu/(C₂H₅)₂NH/4]⁻² [19] и [Ag/(C₂H₅)₂NH/2]⁻ [20]. Вследствии этого соответствующие концентрации выражаются:

$$(\text{комплекс})_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}/2] = K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)(A - 2x)^2 \quad (14)$$

$$\text{и } (\text{комплекс})_{\text{Cu}^{+2}} = K_{\text{ст.}}(\text{Cu}^{+2})(A - 2x)^4 \quad (15)$$

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$W_1 = k_1^0(A - 2x)(P - x) + k_1^1 \cdot K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)(A - 2x)^2(P - x) \quad (16)$$

(в дальнейшем мы ограничимся случаем иона Ag⁺, так как поведение медного комплекса аналогично).

Из уравнения (16) следует, что скорость катализируемой реакции не должна быть линейной функцией концентрации амина, но этот вывод противоречит данным наших опытов.

Для того, чтобы уточнить экспериментально найденный порядок реакции по амину, были поставлены дополнительные опыты, где концентрации персульфата и Ag⁺ оставляли постоянными, но амина в два раза уменьшили.

Из рисунка 4 следует, что порядок по амину действительно первый, т. е.

$$W_1 = [k_1^0 + k_1^1 \cdot K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)](A - 2x)(P - x) \quad (17)$$

$$\text{или } W_1 = k_1(A - 2x)(P - x) \quad (18)$$

где экспериментально найденная константа скорости

$$k_1 = k_1^0 + k_1^1 \cdot K_{ст.} (Ag^+) \quad (19)$$

Если последнее заключение (т. е. уравнение (19)) правильно, то должна существовать прямолинейная зависимость между удельной скоростью (k_1) реакции [вычисленной по (8)] и концентрацией катиона-катализатора. Рисунки 5 и 6 показывают правильность этого заключения (надо отметить, что колебания в значениях k не превышают 3%, а увеличение константы в присутствии катализатора больше 8%, т. е. находится вне пределов ошибки опыта).

Единственное затруднение при анализе этих данных заключается в противоречии между уравнениями (16) и (17).

Это противоречие устранится, если предположить, что кинетически активным является моноаминный комплекс ($Me^{+n} \cdot A$), где Me^{+n} —катион, A —молекула амина. В пользу

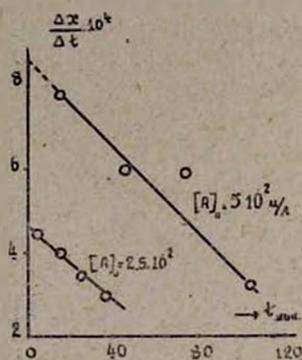


Рис. 4

этого предположения говорит следующее.

По Бьерруму [21], процесс комплексообразования протекает ступенчато:

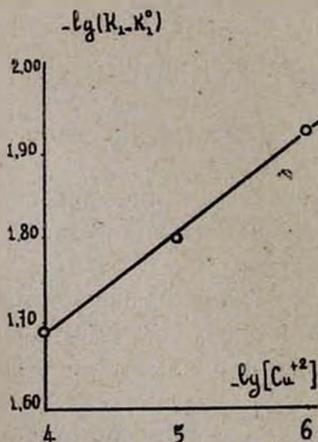
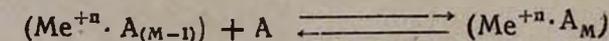


Рис. 5

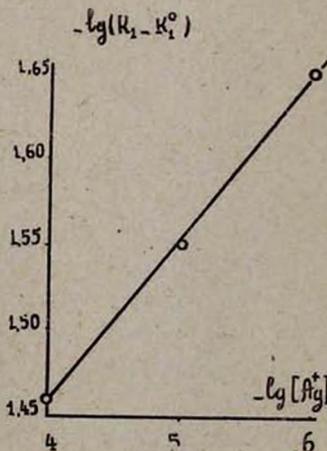


Рис. 6

т. е. в растворе существует равновесие между всеми видами комплексов. Бьеррумом [20], а в дальнейшем другими авторами [22] были вычислены константы стойкости этих промежуточных комплексов ионов Cu^{+2} , Ag^+ , Hg^{+2} и т. д. со многими аминами, в том числе и с

диэтиламинол. Существование промежуточных комплексов доказано Джонсом, Пеннеманом [23] и Яцимирским [24] на примере цианидных комплексов серебра.

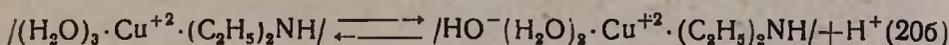
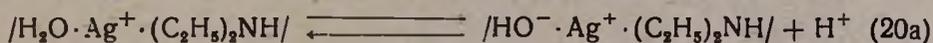
При исследовании скорости распада перекиси водорода в присутствии аминатов меди Кирсоном [25] установлено, что их каталитическая активность достигает максимума, когда $[Cu^{+2}] / (\text{амин}) = 1/1 - 2$ (в случае простых аминов).

Присутствие избытка амина (против стехиометрического количества) замедляет распад перекиси. Из этого факта следует, что каталитическая активность комплекса больше тогда, когда комплексу соответствует „рыхлое“ состояние.

Приведенные данные говорят за то, что с персульфат-ионом вступает в реакцию комплекс, содержащий одну молекулу амина и один катион переменной валентности (Ag^+ или Cu^{+2}). Остается открытым вопрос: является ли этот комплексный ион координационно ненасыщенным?

На этот вопрос отвечают работы Николаева [26] с сотрудниками. Ими наблюдается, что сравнительно концентрированные водные растворы аминатов меди желтого цвета, при разбавлении водой становятся голубыми. Изменение окраски связано с вытеснением из комплекса молекул амина молекулами воды и образованием аквакомплексов. По-видимому, комплекс типа $[A \cdot Me^{+n} \cdot (H_2O)_{(m-1)}]$ (содержащий одну молекулу амина и один катион) является основой каталитически активного комплекса в изучаемых нами реакциях.

Возникает новый вопрос: является ли кинетически активным сам моноаминоаваквокомплекс или продукт его диссоциации?



Если каталитически активным в реакциях персульфат—амин является продукт диссоциации /см. (20а) и (20б)/, то надо было ожидать, что при повышении щелочности раствора равновесие сдвинется в сторону образования аминоксидроксикомплекса и скорость распада персульфата (и вообще перекисей) возрастет. Как явствует из рисунка 7, при увеличении (KOH) в растворе скорость катализированной реакции диэтиламинат серебра—персульфат возрастает.

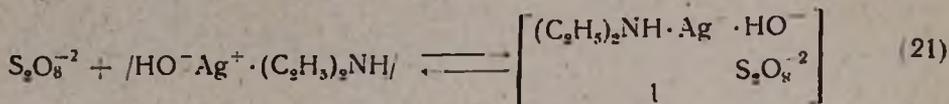
При исследовании скорости распада перекиси водорода в присутствии аминатов меди Кирсоном [25] также установлено, что с повышением концентрации едкого натра в растворе сокращается период индукции и возрастает скорость распада перекиси водорода. Кирсон также приходит к выводу, что кинетически активным для изученной им реакции является комплекс $/Cu^{+2}(NH_3)_x(OH)_y/$.

Аналогичное явление наблюдал Глесснер [27] при изучении кинетики распада перекиси водорода в присутствии цитратного комплекса

меди. И в этом случае с повышением концентрации щелочи в растворе скорость распада перекиси водорода возрастает.

Имея ввиду вышесказанное, можно считать, что и при распаде персульфата в присутствии аминов серебра или меди кинетически активным является продукт диссоциации моноаминоаquoкомплекса — моноаминогидроксиокомплекс.

Первичным актом при взаимодействии персульфата с этим комплексом должно быть образование тройного комплекса между ними:



Трудно говорить о степени устойчивости этого комплекса, но его существование становится достаточно вероятным благодаря следующим фактам.

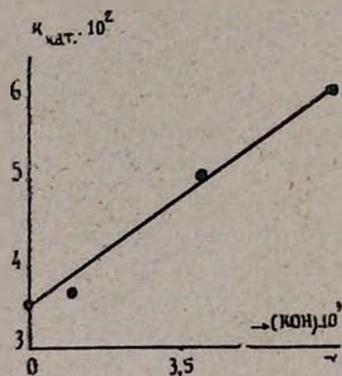


Рис. 7

Во-первых, изолировано (28) комплексное соединение состава $[/Hg(NH_3)_2]^{+2} \cdot S_2O_8^{2-}$. Во-вторых, при исследовании каталитического действия аминов меди на скорость распада перекиси водорода Николаев [26] установил, что разложение H_2O_2 в присутствии $(Cu^{+2} \cdot A_1)$ сопровождается изменением окраски раствора. Кроме этого, в случае взаимодействия диметиламината меди с H_2O_2 при замораживании раствора до -8° выпадает осадок темно-фиолетового цвета, который после промывания и нагревания до

$+10^\circ$ начинает разлагаться с бурным выделением кислорода; по окончании последнего процесса происходит резкое изменение окраски. Ясно, что полученное темно-фиолетовое вещество комплекс перекись—аминат меди. Такое же явление наблюдается и в случае пиридина.

Эти аналогии показывают, что и распад персульфата протекает, по-видимому, через промежуточное образование тройного комплекса по уравнению (21).

В этом тройном комплексе восстановление катиона персульфатом облегчается благодаря присутствию молекулы амина. Действительно, предложенные Кларком и Цонг-Ши Цо [29] реактивы для качественного определения персульфатов представляют собой комплексные соединения меди с азотсодержащими органическими соединениями (анилин, бензидин), водные растворы которых окрашиваются в присутствии персульфата. Также известный реактив Цвикера, применяемый для той же цели, является водным раствором пиридина с медью. Интересно отметить, что чувствительность этих реактивов, без исключения, уменьшается с повышением кислотности среды.

Фланери, Ки, Гриб и Тривич [19] полярографическим методом установили, что Cu^{+2} (и Ag^{+}) легче восстанавливается на ртутном катоде, когда находится в аминном комплексе (облегчается переход электрона от восстановителя к окислителю).

В цитированной выше работе Луненок-Бурмакиной и Бродского [7] упомянуто, что ими доказан переход электрона от иона Ag^{+} к $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$.

Исходя из всего изложенного, каталитическое действие катионов переменной валентности на скорость реакции персульфат—диэтиламин можно представить следующим образом:



В предыдущих сообщениях было сделано предположение, что в присутствии алифатических монофункциональных аминов персульфат распадается преимущественно гетеролитически. Из написанной схемы следует, что в присутствии катионов переменной валентности механизм реакции меняется: увеличивается вероятность гомолитического распада персульфата.

На основании этих данных можно объяснить причину различия между каталитическим действием разных катионов.

Несмотря на то, что в щелочной среде каталитическое действие иона Cu^{+2} на распад персульфата больше, чем иона Ag^{+} (см. [12]), в присутствии аминов получается обратная картина. Это можно было бы объяснить тем, что так как число молекул адденда в аминате меди больше, чем в аминате серебра ($|\text{Cu}^{+2} \cdot \text{A}_1|$ и $|\text{Ag}^{+} \cdot \text{A}_2|$), то образование кинетически активного комплекса в первом случае труднее, чем во втором.

Малая каталитическая активность ионов Co^{+2} объясняется тем что, во-первых, реакция ($\text{Co}^{+3} + \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$) трудно протекает, во-вторых, продукт окисления— Co^{+3} , более устойчив, чем Cu^{+3} или Ag^{+2} , и, наконец, аммиакаты Co^{+3} устойчивее аммиакатов Co^{+2} [30], т. е. после образования Co^{+3} последний снова не восстанавливается до Co^{+2} . Однако следует учитывать то обстоятельство, что устойчивость сильно зависит также от характера восстановителя. Например, в присутствии H_2O , NH_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ Co^{+3} устойчив, а Ag^{+2} нет; но альдегиды легко окисляются ионом Co^{+3} ; ион Ag^{+2} устойчив, когда образуется окислением Ag^{+} персульфатом в присутствии производных никотина [31] (это и есть один из методов получения Ag^{+2}).

Выводы

1. Реакция окисления диэтиламина персульфатом катализируется рядом катионов.

2. Կատիոններ Zn^{+2} և Cd^{+2} շեղում են ռեակցիան, իսկ Co^{+2} , Cu^{+2} և Ag^{+} արագացնում են:

3. Կատիոններ Cu^{+2} և Ag^{+} յայտնվում են որպես ավելի ակտիվ կատալիզատորներ, քան Co^{+2} :

4. Ռեակցիայի արագությունը ուղիղ հարաբերակցություն ունի առաջին աստիճանի կոնցենտրացիայի նկատմամբ:

5. Վերջինս մեխանիզմը կատալիտիկ է և կապված է առաջին աստիճանի կոնցենտրացիայի և առաջին աստիճանի կոնցենտրացիայի և առաջին աստիճանի կոնցենտրացիայի հետ:

Երևանի պետական համալսարանի
Ֆիզիկական և քիմիական գիտությունների
Կադրերի ֆիզիկական և քիմիական գիտությունների

Ստացվել է 12 IX 1960

Ն. Ն. Չալտյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ՋԻՎԱՆԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ ԵՎ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱՐԱԿԱՆ

Ներկայացվում է: Մի քանի կատիոնների ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատի — դիէթիլամինի ռեակցիայի կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է հետևյալ կատիոնների — Cu^{+2} , Ag^{+} , Co^{+2} , Cd^{+2} և Zn^{+2} -ի ազդեցությունը պերսուլֆատի—դիէթիլամինի ռեակցիայի կինետիկայի վրա: Ցույց է արված, որ

1) պերսուլֆատով դիէթիլամինի օքսիդացումը կատալիզվում է փոփոխական վալենտականության մի քանի կատիոններով — Cu^{+2} -ով, Ag^{+} -ով, և Co^{+2} -ով ըստ որում կատալիտիկ ազդեցությունը արտահայտվում է հետևյալ շարքով. $Ag^{+} > Cu^{+2} > Co^{+2}$:

2) Cd^{+2} և Zn^{+2} , ընդհակառակը, դանդաղեցնում են հիշյալ ռեակցիան:

3) ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է ամինի, պերսուլֆատի և կատիոն-կատալիզատորի կոնցենտրացիաների առաջին աստիճանին:

Հավանաբար կատալիտիկորեն ակտիվ է կատիոն-կատալիզատորի մոնոամին կոմպլեքսը: այս ենթադրության հիման վրա առաջադրված է ռեակցիայի առաջնային ակտի մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Չալտյան, Ե. Ատանյան, Ա. Տարսիսյան, ԺԱՊ ԱրմՍՍՐ 16, 41 (1952).
2. Օ. Չալտյան, Ն. Բեյլերյան, Իզվ. ԱՊ ԱրմՍՍՐ. ՄԻ 11, 153 (1958).
3. A. Dekker, N. Levy, D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 59, 2129 (1937).
4. D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
5. D. Yost, W. Claussen, J. Am. Chem. Soc. 53, 3349 (1931).
6. a) W. Cole, J. Am. Chem. Soc. 67, 78 (1945); б) S. Fronovus, C. Östman, Acta Chem. Scand. 9, 902 (1955); в) там же 10, 320 (1956).
7. В. Луненко-Бурмакина, А. Бродский, ԺԱՊ ՍՍՐ 129, 1335 (1959).

8. *J. Fordham, H. Williams*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4855 (1951).
9. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян* Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 13 (1958).
10. а) *Dede, H. Zierlacks*, Z. anal. Chemie **124**, 25 (1942); б) *J. Besson*, C. r. **222**, 390 (1946); в) *В. Кузнецов, Л. Будакова*, ЖАХ **8**, 55, (1953).
11. *D. Irvine*, J. Chem. Soc. **1958**, 2166.
12. *H. Gallba, L. Csanyi, Z. Szabo, Z.* anorg. allg. Chem. **287**, 152 (1956).
13. *L. Jensovsky*, Chem. Listy **50**, 1103 (1956) [C. A. 14438 (1956)].
14. *D. Yost*, J. Am. Chem. Soc. **48**, 374 (1926).
15. *C. King, J.* Am. Chem. Soc. **49**, 2689 (1927).
16. *C. King F. Griswold*, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1493 (1930).
17. *B. Dolgoplosk, E. Tiniakova*, J. Polymer Sci. **30**, 315 (1958).
18. *Р. Григорян*, Дипломная работа, ЕГУ, 1957.
19. *R. Flannery, B. Ke, M. Grieb, D. Trivitch*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2996 (1955).
20. *J. Bjerrum*, Chem. Rev., **46**, 381 (1950).
21. *J. Bjerrum*, Metal-ammine Formaton in Aqueous Solutions, Copenhagen, 1941.
22. *И. Коршунов, Н. Малютина*, ЖОХ **20**, 402 (1950).
23. *L. Jones, R. Penneman*, J. Chem. Phys. **22**, 965 (1954).
24. *К. Яцимирский*, ЖОХ **25**, 2083 (1958).
25. *B. Kirson*, а) Bull. Soc. chim. France (1952), 957; б) там же **1956**, 1793.
26. *Л. Николаев*, а) Вестник МГУ **2**, 105 (1946); б) там же. **71** (1947); в) ЖФХ **25** 1427 (1951); г) там же **31**, 1397 (1957).
27. *A. Glassner*, J. Chem. Soc. 904 (1951).
28. *М. Позин*, Перекись водорода и перекисные соединения, Москва, 1951, 327.
29. *G. Clark, Tsong-Chi Tso*, Anal. Chem. **1949**, 874.
30. *Б. Некрасов*, Курс общей химии, Москва, 1952, 775.
31. *R. Banerjee, P. Ray*, J. Indian Chem. Soc. **34**, 207 (1957).

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение X. Изучение действия катионов Cu^{+2} и Ag^+ на кинетику реакций персульфат—аминоспирты

В одной из предыдущих работ этой серии [1] было установлено, что ионы Cu^{+2} и Ag^+ заметно ускоряют реакцию персульфат—диэтил-амин, причем не наблюдалось отклонения от второго порядка в интервале концентраций $[\text{Me}^{+n}] = (1-100) \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. Одновременно было показано наличие прямолинейной зависимости между скоростью катализированной реакции и концентрацией ионов металлов. Нами была изучена также кинетика реакции персульфата с аминоспиртами в присутствии ионов Cu^{+2} и Ag^+ в большом интервале концентраций последних [2].

Из литературы известно, что при комнатной температуре спирты трудно окисляются персульфатом [3].

Окисление этанола персульфатом в водно-спиртовых растворах (1:1), по данным Боуна и Марджерисона [4], заметно ускоряется в присутствии ионов Ag^+ ; каталитическая активность ионов Cu^{+2} выражается слабее, причем механизм действия этих ионов проявляется по-разному. Упомянутыми авторами установлен радикальный характер этой реакции: Гринспаном и Вудборном [5] установлено, что гликоли разного состава окисляются персульфатом только в присутствии ионов Ag^+ , а ионы Cu^{+2} и Fe^{+2} не оказывают каталитического действия. Единственным продуктом окисления является соответствующий альдегид или кетон. Бейконом и сотрудниками [6] применена система ($\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + \text{Ag}^+$) для окисления ряда ароматических соединений. Ими установлено, что спирты (например, бензиловый) окисляются до соответствующих альдегидов, а количеством кислоты можно пренебречь. Упомянутыми авторами вообще не обсужден механизм окисления, но они предполагают, что первичным актом является непосредственное взаимодействие персульфата с ионами Ag^+ с образованием Ag^{+3} ; они не отрицают также наличия катализа ионами Ag^{+2} .

Экспериментальная часть

Подробности методики работы описаны в предыдущих сообщениях. За скоростью окисления аминоспиртов персульфатом следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество последнего. Условия опытов: $[\text{P}]_0 = [\text{A}]_0 = 0,025$ моль/л и $[\text{Me}^{+n}] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Опыты проведены при $t = 20 \pm 0,02^\circ\text{C}$.

Кинетические кривые реакций персульфат—аминоспирты— Ag^+ и персульфат—аминоспирты— Cu^{+2} изображены, соответственно, на рисунках 1 и 2.

Влияние купри-ионов на скорость реакции персульфат—триэтанолламин не исследовано, потому что, как нами было установлено [2], даже в отсутствии катионов—катализаторов эта реакция носит самоус-

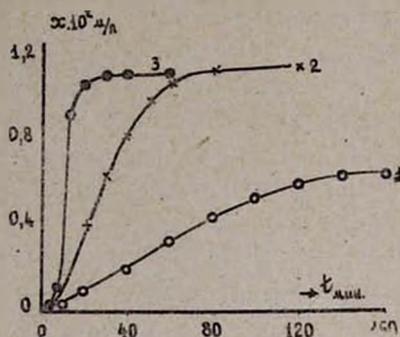


Рис. 1. (1) коламин; (2) диэтанолламин, (3) триэтанолламин.

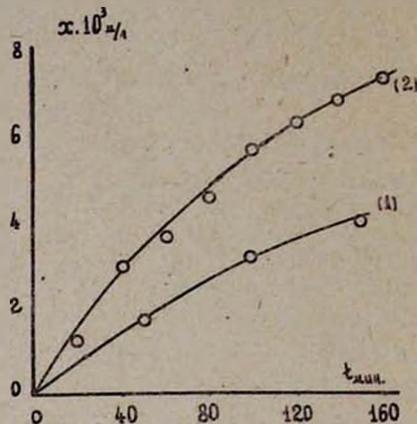


Рис. 2. (1) коламин при 40°; (2) диэтанолламин.

коряющийся характер, а в присутствии ионов Ag^+ она еще более усиливается; естественно, что в присутствии ионов Cu^{+2} вид кинетической кривой не должен меняться.

В случае моноэтанолламина (коламин) скорость окисления последнего персульфатом резко падает при понижении концентрации катализатора, а также температуры. В отсутствие ионов—катализаторов [Ag^+ , Cu^{+2}] коламин практически не окисляется персульфатом.

Диэтанолламин окисляется персульфатом и в отсутствие катализаторов с измеримой скоростью и без отклонения скорости от второго порядка. Поэтому нами более детально исследовано влияние катализаторов—ионов Ag^+ и Cu^{+2} на реакцию диэтанолламина с персульфатом.

На рисунках 3 и 4 приведены графики в координатах x/P — x —время для различных концентраций CuSO_4 (рис. 3) и AgNO_3 (рис. 4).

Из этих графиков следует, во-первых, что и в присутствии ионов Cu^{+2} и Ag^+ реакция диэтанолламин—персульфат второго порядка, т. е. как некатализируемая, так и катализируемая реакция первого порядка по персульфату и по амину. Из рисунков 3 и 4 следует также, что ионы Cu^{+2} и Ag^+ ускоряют реакцию персульфат—диэтанолламин. При этом ион Cu^{+2} при всех взятых нами концентрациях последнего (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) не изменяет второго порядка реакции, между тем как ион Ag^+ , начиная с $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$, изменяет порядок реакции: реакция становится самоускоряющейся, т. е.

при повышенных концентрациях механизм каталигического действия ионов Cu^{2+} и Ag^+ отличен.

В таблицах 1 и 2 приведены значения констант второго порядка при различных концентрациях AgNO_3 (табл. 1) и CuSO_4 (табл. 2).

Таблица 1

Ag в г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
к в (л. м. ⁻¹ мин. ⁻¹)	0,0854	0,1050	0,2400	0,3800 ⁽⁻⁾

Таблица 2

Cu^{2+} в г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
к в (л. м. ⁻¹ мин. ⁻¹)	0,0854	0,0930	0,1036	0,1126

[(⁻) константа скорости начального периода реакции].

Как видно из сопоставления данных двух таблиц, ион Ag^+ является более сильным катализатором для изучаемой нами реакции, чем

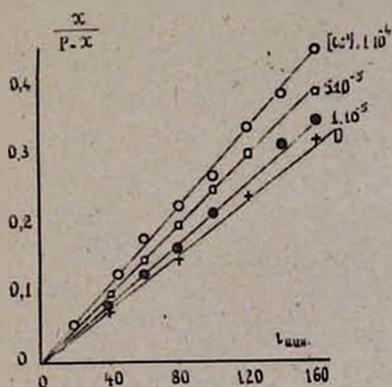


Рис. 3.

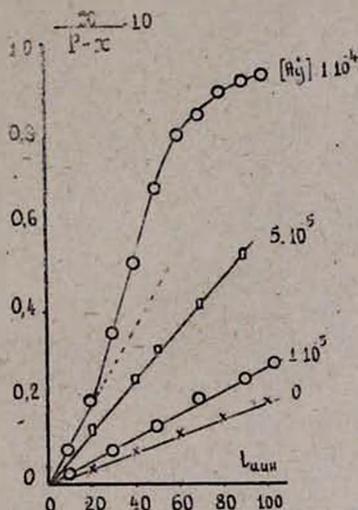


Рис. 4.

ион Cu^{2+} . Из этих же данных видно, что каталитическая активность ионов Ag^+ при повышении концентрации последних поднимается более круто, чем каталитическая активность ионов Cu^{2+} .

Обсуждение результатов

При исследовании каталитического действия ионов Cu^{+2} и Ag^+ на реакцию персульфат—диэтиламин [1] кинетический анализ экспериментальных данных привел нас к заключению, что в первичном акте персульфат-ион взаимодействует с моноаминогидроксиокомплексом меди или серебра и внутри образовавшегося промежуточного тройного комплекса уже имеет место переход одного электрона от

восстановителя (амин) к окислителю (персульфат-иону) через катион-катализатор.

Поскольку в случае диэтанолamina скорость катализированной реакции также пропорциональна первой степени концентрации амина (рис. 3 и 4), то из этого следует, что и в этом случае кинетически активным является моноаминокомплекс меди или серебра, хотя состав стабильных комплексов диэтанолamina с медью и серебром выражается формулами: $[\text{Cu.A}_1]^{+2}$ [7] и $[\text{Ag.A}_2]^+$ [8].

Из рисунков 5 и 6 следует, что константа катализированной реакции ($k^0 - k_1^0$) является линейной функцией от концентрации катиона-катализатора, т. е. кинетически активный комплекс и в этом случае содержит наряду с одной молекулой амина один ион катализатора (Cu^{+2} или Ag^+).

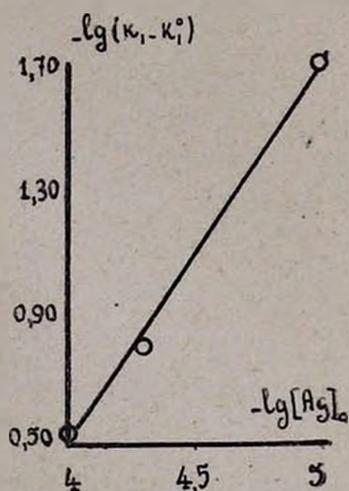


Рис. 5.

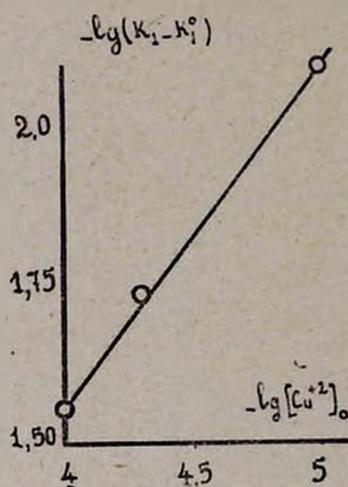


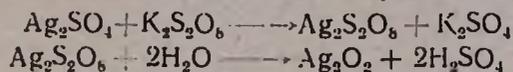
Рис. 6.

Из приведенных фактов следует, что механизм каталитического действия ионов Cu^{+2} и Ag^+ как на реакцию диэтанолamin—персульфат, так и на реакцию диэтиламин—персульфат один и тот же до $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$. Однако, начиная с концентрации $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, каталитическое поведение иона Ag^+ начинает уже отличаться от поведения иона Cu^{+2} по отношению к реакции диэтанолamin—персульфат: реакция меняет порядок, чего не наблюдалось в случае реакции диэтиламин—персульфат при тех же условиях. Поскольку диэтанолamin отличается от диэтиламина наличием в молекуле ОН-группы, то, по-видимому, именно это и является причиной отклонения поведения Ag^+ от общей закономерности, найденной нами. Надо было предполагать, что ОН-группы аминспиртов в присутствии ионов Ag^+ при концентрации последних $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. также втягиваются в процесс

окисления. Действительно, реакцией динитрофенилгидразина удалось установить наличие альдегида в продуктах окисления коламина и диэтанолamina. Интересно отметить, что при окислении ряда анионов персульфатом в присутствии ионов Ag^+ также наблюдается самоускорение, когда концентрация последних $\approx 10^{-4}$ г-ион/л. [9]. Это значит, что при $[\text{Ag}^+] > 10^{-4}$ окисляющая способность персульфата повышается более резко.

Для того, чтобы выяснить специфическое действие ионов Ag^+ при относительно больших концентрациях, необходимо подробнее рассмотреть механизм реакции между персульфатом и ионами Ag^+ .

Еще в начале нашего века Маршаллом [10] было установлено, что при взаимодействии персульфата с ионами Ag^+ образуется черный осадок состава Ag_2O_2 . Образование этого соединения Кемпфом [11] объясняется гидролизом персульфата серебра:

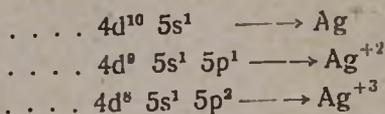


Иост [12] при исследовании каталитического окисления иона Cr^{+3} системой $(\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ приписал выпавшему черному осадку состав Ag_2O_2 . Изучая растворимость этого соединения в разных кислотах, он пришел к выводу, что эта окись трехвалентного серебра не перекисного характера, т. к. растворяется в кислотах, не образуя перекиси водорода. Им также доказано сильное окислительное свойство этой окиси. В ее присутствии легко окисляются $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{MnO}_4^-$, $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ и пр. С этих пор сильное окислительное свойство системы $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+)$ приписывается, в основном, трехвалентному серебру и, частично, двухвалентному. Для того, чтобы уточнить механизм окисления Ag^+ персульфатом и выяснить вопрос, протекает ли окисление через перенос атомов кислорода от персульфата к иону Ag^+ или через переход электрона от Ag^+ к $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Луненок-Бурмакиной и Бродским [13] методом меченых атомов установлено, что окисление не протекает за счет перехода атомов кислорода персульфата к ионам Ag^+ , а путем перехода электрона от Ag^+ к персульфату. Ими также показано, что осадок Ag_2O_2 (или 2AgO) не перекисное соединение.

Швабом и Хартманом [14] получен AgO разными способами, в том числе и окислением Ag^+ персульфатом в сильно-щелочной среде. Рентгенограммы показали независимость строения AgO от метода его получения. По мнению авторов, серебро в этом соединении двухвалентно.

Банерджи и Рой [15] установили, что при окислении Ag^+ персульфатом при комнатной температуре в присутствии производных никотина и пиридина образуются устойчивые комплексы двухвалентного серебра с последними. Весьма интересно то, что Ag^{+2} обладает парамагнитными свойствами.

С целью выяснения электронной структуры ионов серебра разных валентностей Нейдингом и Казарновским [16] исследованы магнитные свойства Ag^+ , Ag^{+2} и Ag^{+3} в растворе и в твердом состоянии. Как и следовало ожидать, Ag^+ и Ag^{+3} являются диамагнитами, а раствор Ag^{+2} проявляет „нормальный“ парамагнетизм. Интересно, что AgO (твердый) является диамагнитным, несмотря на то, что, на первый взгляд, в этом соединении серебро кажется двухвалентным. Авторами предложены следующие электронные структуры для различных валентных состояний атома серебра:

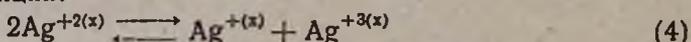


Из этой схемы следует, что Ag^+ и Ag^{+3} в действительности должны быть диамагнитными, а парамагнетизм двухвалентного серебра обусловлен наличием неспаренного электрона на уровне $4d$ ($4d^9$). Диамагнетизм AgO (твердого) авторами объясняется тем, что неспаренный электрон иона серебра образует ковалентную связь с другим, т. е. что в AgO серебро, по существу, трехвалентно. Исходя из этого, нам кажется правильнее приписать соединению Ag_2O_2 структуру: $\text{O}=\text{Ag}-\text{Ag}=\text{O}$, а не $\text{Ag}-\text{O}-\text{O}-\text{Ag}$. т. е. в твердом состоянии существует не AgO , а 2AgO или Ag_2O_2 .

При исследовании кинетики изотопного обмена между $\text{Ag}^{+2(x)}$ и Ag^+ Гордоном и Веелом [17] установлено, что скорость этой обменной реакции выражается уравнением:

$$W = k (\text{Ag}^{+2})^2 \quad (3)$$

с энергией активации около 12 ккал/моль. Ими же предложена следующая схема реакции:



а в растворе $\text{Ag}^{+(x)}$ и Ag^+ могут обмениваться. Интересно отметить, что энергия активации реакции окисления Ag^+ персульфатом равна около 15 ккал/моль [12], т. е. на 3 ккал/моль больше, чем энергия активации процесса дисмутации (4). Из этого следует, что образование Ag^{+2} из Ag^+ труднее, чем образование Ag^{+3} вследствие дисмутации ионов Ag^{+2} .

Для того, чтобы объяснить наблюдаемое нами поведение повышенных концентраций Ag^+ при каталитическом окислении аминоспиртов персульфатом, нами предполагается, что Ag^{+3} не образуется непосредственным окислением Ag^+ персульфатом в растворе, а является продуктом дисмутации первоначально образовавшегося Ag^{+2} . Исходя из данных Гордона и Вееля, при повышении концентрации Ag^{+2} в 10 раз скорость образования Ag^{+3} должна возрастать в 100 раз. Поэтому ка-

жется, что самоускоряющийся характер окисления аминспиртов персульфатом в присутствии ионов Ag^+ обусловлен взаимодействием иона Ag^{+3} со спиртовыми группами молекулы амина (безусловно, Ag^{+3} должен быть более сильным окислителем, чем Ag^{+2}). По-видимому, аналогичным образом можно объяснить причину самоускорения реакции окисления ряда анионов персульфатом в присутствии ионов Ag^+ , когда концентрация последнего $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Выводы

1. Установлено, что в присутствии ионов Ag^+ и Cu^{+2} заметно ускоряется окисление аминспиртов персульфатом, причем при одинаковых условиях каталитическая активность Ag^+ больше, чем Cu^{+2} .

2. Порядок катализированной реакции второй, причем скорость окисления пропорциональна первой степени концентраций амина, персульфата и катализатора. Исходя из этой кинетической закономерности, подтверждено предположение, что и в этом случае кинетически активным является моноаминокомплекс.

3. При концентрациях $[\text{Ag}^+] > 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л наблюдается отклонение порядка реакции от второго: реакция становится самоускоряющейся. Предположено, что причина самоускорения — окисление оксигрупп амина ионом Ag^{+3} .

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 27 IX 1960

Հ. Հ. Ջալիլյան և Ն. Մ. Բեյլեյյան

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԵՏ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հաղորդում X: Ag^+ և Cu^{+2} իոնների կատալիտիկ ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ—ամինոսպիրտների ռեակցիայի կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պերսուլֆատով, մետաղ իոնների (Ag^+ և Cu^{+2}) ներկայութիւմ, ամինոսպիրտների օքսիդացման կինետիկական հետազոտութիւնը ցույց է տվել հետևյալը

ա) հիշյալ իոնների ներկայութիւմ պերսուլֆատ—ամինոսպիրտների ռեակցիան ղգալիտրեն արագանում է, ըստ որում ինչպես դիէթիլամինի, այնպես էլ ամինոսպիրտների նկատմամբ Ag^+ -ի կատալիտիկ ազդեցութիւնը ավելի մեծ է, քան Cu^{+2} -ինը:

բ) կատալիզված ռեակցիան 2-րդ կարգի է, ըստ որում այս ռեակցիայի արագութիւնը կախված է ամինի, պերսուլֆատի և կատիոն-կատալիզատորի

կոնցենտրացիաների առաջին աստիճանից՝ կինետիկական այս տվյալների հիման վրա ենթադրված է, որ կինետիկորեն ակտիվ է հանդիսանում մոնոամինոկոմպլեքսը:

զ) Երբ $[Ag^+] > 1 \cdot 10^{-4}$ գ-իոն/լ պիրսուլֆատով ամինոսպիրտների օքսիդացման ռեակցիան ընդունում է ինքնարագացող բնույթ: Տրված է այս երևույթի հավանական բացատրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Չալտյկյան, Ն. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН. 14, 197 (1961).
2. Օ. Չալտյկյան, Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 31, 275 (1960).
3. P. Bartlett, J. Colman, J. Am. Chem. Soc. 71, 1419 (1949).
4. C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc. 51, 925 (1955).
5. F. Greenspan H., Woodburn, J. Am. Chem. Soc. 76, 6345 (1954).
6. R. Bacon, R. Bott, J. Doggert, R. Grim, D. Munro, Chem. and Ind. 34, 897 (1953).
7. R. Flannery, B. Ke, M. Grieb, D. Trivitch, J. Am. Chem. Soc. 77, 2996 (1955).
8. J. Bjerrum, Chem. Rev., 46, 381 (1950).
9. R. Bhakuni, S. Srivastava, Z. phys. Chemie 210, 246 (1959).
10. H. Marshall, Proc. Roy. Soc., Edinbourg 23, 163 (1900); см. также 12
11. R. Kempf, Ber. 38, 3963 (1905); 39, 3715 (1906).
12. D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
13. В. Луненок-Бурмакина, А. Бродский, ДАН СССР 129, 1335 (1959).
14. G-M. Schwab, G. Hartman, Z. anorg. allg. Chemie 281, 183 (1955) [РЖХ 13, 39283 (1959)].
15. R. Banerjee, P. Ray, J. Indian. Chem. Soc. 34, 207 (1957).
16. А. Нейдинг, И. Казарновский, ДАН СССР 78, 713 (1951).
17. В. Gordon, A. Wehl, J. Am. Chem. Soc. 80, 273 (1958).

К. А. Костянян

Исследование эффекта двух щелочей при электропроводности расплавленных борных стекол

(Стекла систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)

Исследования электрических свойств стекол, содержащих одновременно два щелочных иона, выявили ряд интересных явлений, имеющих большое практическое и теоретическое значение [1—3]. В электропроводности эффект двух щелочей* выражается образованием минимума на изотермах электропроводности (или максимума на изотермах удельного сопротивления) при частичной замене одного щелочного иона другим при постоянном их атомном содержании в единице объема [2]. В богатых щелочами стеклах минимум электропроводности соответствует равной концентрации обоих щелочных ионов. Эффект двух щелочей имеет большое значение при синтезе новых видов стекол с необходимыми электрическими свойствами. Этот эффект хорошо изучен на борных, боросиликатных [4] и силикатных стеклах [5] ниже температур их размягчения. Исследование эффекта двух щелочей при температурах выше температуры размягчения стекол не только дает дополнительный материал для объяснения природы этого явления, но и представляет большой интерес для теории стеклообразного состояния. Такое исследование имеет также и практическое значение при определении удельной электропроводности расплавленных стекол, содержащих одновременно два щелочных окисла. Данные по электропроводности расплавленных стекол при частичном замещении одного щелочного окисла другим имеются в работах Боричевой [6] и Урнс [7], однако систематические работы в этом направлении отсутствуют. В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности двухкатионных литий-натриевых, литий-калиевых и натрий-калиевых борных стекол в температурной области 800—1000°C.

Экспериментальная часть

Стекла варилась из химически чистых и чистых реактивов—борной кислоты, буры, углекислых солей натрия, калия и лития в корундовых тиглях емкостью 50—100 мл, в электрической тигельной печи при температурах 900—1000°. Выбор составов стекол производился следующим образом: в каждой системе двухкатионных стекол были выбраны три серии—в первой суммарная концентрация щелочных окислов

* В литературе он известен также под названием нейтрализационного и минимум-эффекта [2].

R_2O составляла 12 мол. %, во второй—18—20 мол. % и в третьей—25—28 мол. %. Такой выбор составов позволяет выявить также зависимость эффекта двух щелочей от суммарной концентрации щелочных ионов. Синтетические составы сваренных стекол приведены в таблице 1. Некоторые однокатионные стекла (крайние члены стеклосерий) специально не варились. Данные по их удельной электропроводности брались из нашей прежней работы [8].

Контрольные анализы показали, что содержание отдельных щелочных окислов может отклоняться от синтетического на 0,5%.

Измерения удельной электропроводности производились методом моста переменного тока и зондовым методом, описанным нами ранее [9]. Зондовый метод применялся при высоких значениях удельных электропроводностей—при высоких температурах для стекол, богатых щелочами. Данные, полученные обоими методами для одного и того же стекла, дают удовлетворительную сходимость. Данные по удельному сопротивлению стекол приведены в таблицах 2—4. На рисунках 1—3 приведены изотермы удельных сопротивлений исследованных стекол. Полученные результаты показывают, что в исследованной об-

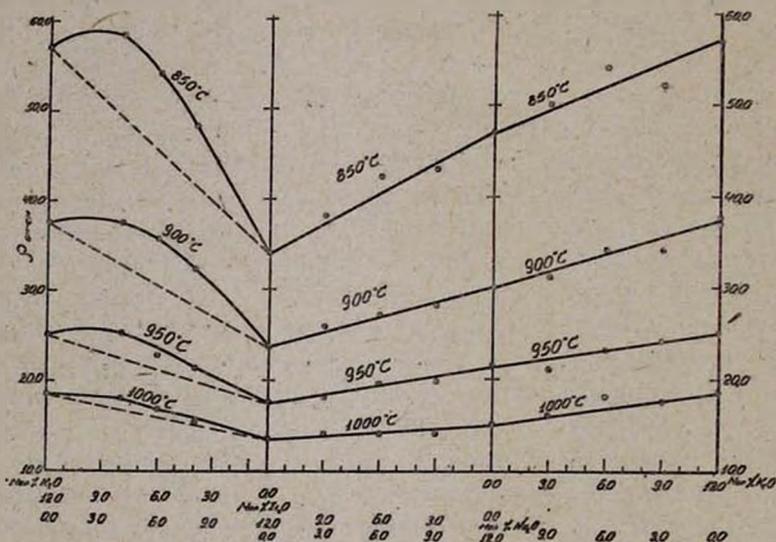


Рис. 1. Изотермы удельных сопротивлений стекол K_2O+Li_2O-12 мол. %; Li_2O+Na_2O-12 мол. %, Na_2O+K_2O-12 мол. %.

ласти составов и температур для эффекта двух щелочей важную роль играют три фактора:

1. Температура, с увеличением которой эффект двух щелочей снижается. Для натрий-калиевых стекол при температурах 950—1000° независимо от общей концентрации щелочей этот эффект уже не имеет места.

2. Разность ионных радиусов щелочных ионов, с увеличением которой эффект усиливается, например в литий-калиевых стеклах; эффект двух щелочей имеет значительно большую величину и макси-

Таблица 1

Составы двухщелочных борных стекол

Стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$			Стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$			Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$					
Стекла	Li_2O мол. %	K_2O мол. %	B_2O_3 мол. %	Стекла	Li_2O мол. %	Na_2O мол. %	B_2O_3 мол. %	Стекла	Na_2O мол. %	K_2O мол. %	B_2O_3 мол. %
1-12 LiK	12,0	0,0	88,0	1-12 LiNa	12,0	0,0	88,0	1-12 NaK	12,0	0,0	88,0
2-12 LiK	8,0	4,0	88,0	2-12 LiNa	9,0	3,0	88,0	2-12 NaK	9,0	3,0	88,0
3-12 LiK	6,0	6,0	88,0	3-12 LiNa	6,0	6,0	88,0	3-12 NaK	6,0	6,0	88,0
4-12 LiK	4,0	8,0	88,0	4-12 LiNa	3,0	9,0	88,0	4-12 NaK	3,0	9,0	88,0
5-12 LiK	0,0	12,0	88,0	5-12 LiNa	0,0	12,0	88,0	5-12 NaK	0,0	12,0	88,0
1-18 LiK	18,0	0,0	82,0	1-18 LiNa	18,0	0,0	82,0	1-20 NaK	20,0	0,0	80,0
2-18 LiK	12,0	6,0	82,0	2-18 LiNa	14,0	4,0	82,0	2-20 NaK	16,0	4,0	80,0
3-18 LiK	9,0	9,0	82,0	3-18 LiNa	9,0	9,0	82,0				
4-18 LiK	6,0	12,0	82,0	4-18 LiNa	4,0	14,0	82,0	4-20 NaK	10,0	10,0	80,0
5-18 LiK	0,0	18,0	82,0	5-18 LiNa	0,0	18,0	82,0	6-20 NaK	4,0	16,0	80,0
1-25 LiK	25,0	0,0	75,0	1-25 LiNa	25,0	0,0	75,0	7-20 NaK	0,0	20,0	80,0
2-25 LiK	20,0	5,0	75,0	2-25 LiNa	20,0	5,0	75,0				
3-25 LiK	15,0	10,0	75,0	3-25 LiNa	15,0	10,0	75,0	1-28 NaK	28,0	0,0	72,0
4-25 LiK	10,0	15,0	75,0	4-25 LiNa	10,0	15,0	75,0	2-28 NaK	21,0	7,0	72,0
5-25 LiK	5,0	20,0	75,0	5-25 LiNa	5,0	20,0	75,0	3-28 NaK	14,0	14,0	72,0
6-25 LiK	0,0	25,0	75,0	6-25 LiNa	0,0	25,0	75,0	4-28 NaK	7,0	21,0	72,0
								5-28 NaK	0,0	28,0	72,0

Таблица 2

Удельные сопротивления литий-калий борных стекол (800—1000°)

Т, в °С	1—12 LiK	2—12 LiK	3—12 LiK	4—12 LiK	5—12 LiK	1—18 LiK	2—18 LiK	3—18 LiK	4—18 LiK	5—18 LiK	1—25 LiK	2—25 LiK	3—25 LiK	4—25 LiK	5—25 LiK	6—25 LiK
800						24,5	65	—	70	39,0	9,6	20,2	35,2	34,8	28,0	15,0
850	34,0	55,0	54,0	58,5	57,0	16,0	34,0	41,6	38,5	26,6	6,7	11,8	18,2	19,2	15,3	10,0
900	23,6	36,0	38,8	37,5	37,5	10,0	19,7	25,0	23,2	18,0	4,5	8,0	11,5	11,4	10,0	7,0
950	17,5	21,2	22,8	25,3	25,0	7,5	13,0	16,3	15,2	12,6	3,8	5,7	7,5	7,8	7,3	5,4
1000	13,5	18,0	16,7	19,0	18,5	5,8	9,0	11,5	10,3	9,7	3,0	4,2	5,3	5,8	5,2	4,5

Таблица 3

Удельные сопротивления литий-натрий борных стекол (800—1000°)

Т, в °С	1—12 LiNa	2—12 LiNa	3—12 LiNa	4—12 LiNa	5—12 LiNa	1—18 LiNa	2—18 LiNa	3—18 LiNa	4—18 LiNa	5—18 LiNa	1—25 LiNa	2—25 LiNa	3—25 LiNa	4—25 LiNa	5—25 LiNa	6—25 LiNa
800	—	—	—	—	78,0	24,5	37,5	42,0	34,5	31,0	9,6	12,5	15,0	16,5	12,0	12,6
850	34,0	38,0	42,0	43,0	47,0	16,0	21,6	23,5	21,6	21,5	6,7	7,5	9,3	10,0	8,5	9,1
900	23,6	25,8	27,0	28,0	30,0	10,0	13,2	14,8	13,2	13,5	4,5	5,4	6,2	6,6	6,4	6,0
950	17,5	18,0	19,5	20,0	21,4	7,5	9,2	10,3	9,3	9,7	3,8	4,9	4,5	5,0	4,5	4,2
1000	13,5	14,0	14,0	14,0	15,0	5,8	7,0	7,8	6,9	7,4	3,0	3,1	3,4	3,8	3,6	3,3

Таблица 4

Удельные сопротивления натрий-калий борных стекол (750—1000 °С)

T, в С°	1—12 NaK	2—12 NaK	3—12 NaK	4—12 NaK	5—12 NaK	1—20 NaK	2—20 NaK	4—20 NaK	6—20 NaK	7—20 NaK	1—28 NaK	2—28 NaK	3—28 NaK	4—28 NaK	5—28 NaK
750	130	133	160	160	—	39,5	55,0	69,0	57,0	45,0	—	28,0	30,0	26,0	—
800	78,0	81,0	94,0	80,0	101,0	26,6	33,0	43,0	34,0	29,5	9,1	14,0	19,0	15,7	9,5
850	47,0	50,0	54,0	52,0	57,0	16,5	20,0	21,0	21,2	18,8	6,4	8,0	10,0	8,9	7,0
900	30,0	31,0	34,0	34,0	36,8	10,9	13,0	13,6	14,0	13,2	4,5	5,1	5,5	5,6	5,0
950	21,4	21,4	23,0	24,0	25,0	7,4	9,2	9,0	10,0	9,3	3,2	3,4	4,0	4,2	3,9
1000	15,0	16,0	18,0	17,5	18,5	6,1	—	6,1	7,6	7,1	2,5	3,0	3,0	3,3	3,2

мум на изотермах удельного сопротивления сохраняется вплоть до 1000°.

3. Концентрация щелочных окислов, с повышением которой эффект усиливается, а при низких концентрациях щелочных окислов (R_2O —12 мол. %) в литий-натриевых, натрий-калиевых стеклах в ис-

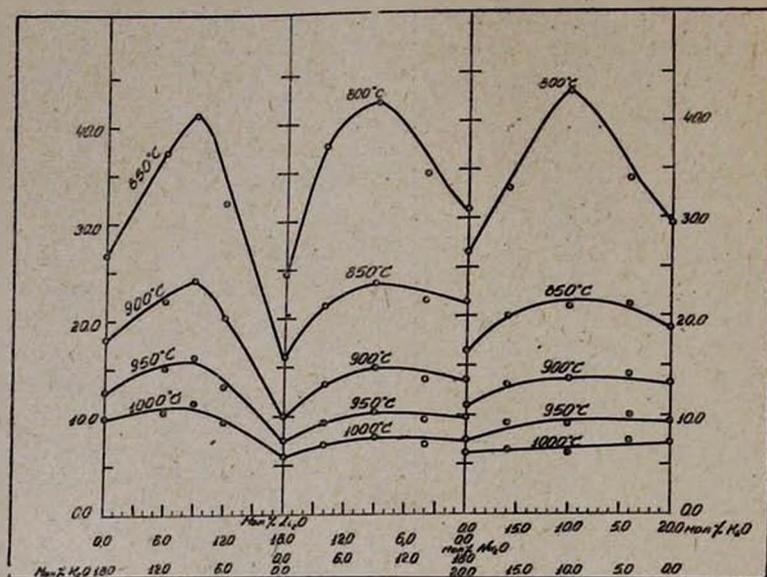


Рис. 2. Изотермы удельных сопротивлений стекол Li_2O+K_2O —18 мол. %; Li_2O+K_2O —18 мол. %; Na_2O+K_2O —20 мол. %.

следованном интервале температур максимумы на изотермах удельного сопротивления отсутствуют. Слабый максимум при концентрации щелочных окислов R_2O , равной 12 мол. %, наблюдается в литий-калиевых стеклах. Как видно из рисунка 1, этот максимум на изотермах сдвигнут в сторону большего содержания окиси калия.

Обсуждение результатов

Относительно механизма возникновения эффекта двух щелочей в литературе нет единого мнения.

Для объяснения причин возникновения этого явления Сканави [1] пытался привлечь кристаллитную гипотезу строения стекла. Кобеко [10] и Стевелс [11] наличие этого эффекта объясняют более плотной структурой двухкатионных стекол. По Мазурину [5], эффект двух щелочей связан с разностью координационных чисел щелочных ионов: в двухкатионных стеклах имеет место самостоятельное движение отдельных видов щелочных ионов, т. е., например, в двухкатионных стеклах полости, предназначенные для ионов Li^+ , ионы Na^+ или K^+ занимать не могут, и наоборот. Это обстоятельство приводит к тому, что в двухкатионных стеклах подвижности отдельных видов щелочных ионов сильно снижаются. Аналогичного взгляда на механизм проводимости двухкатионных стекол придерживаются

также Ленгуель и Боксай [12]. По мнению Аппена [13], эффект двух щелочей обусловлен поляризационными явлениями. Исходя из представлений о дифференциации щелочных стекол на полярные и неполярные структурные образования, Мюллер и Маркин [2, 4] эффект двух щелочей объясняют ассоциацией полярных узлов по типу щелочного

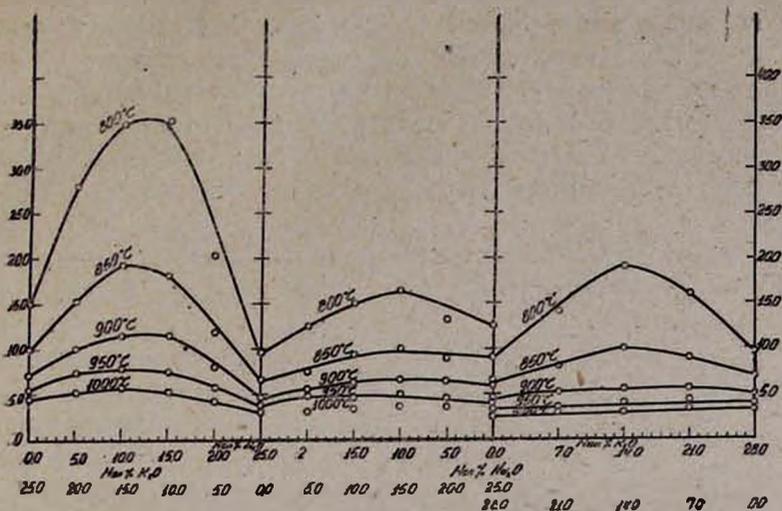


Рис. 3. Изотермы удельных сопротивлений стекол Li_2O+K_2O-25 мол.%; Li_2O+Na_2O-25 мол.%; Na_2O+K_2O-28 мол. %.

иона в двухкатионных стеклах. В результате такой дифференциации каждый вид щелочного иона движется независимо от другого и обуславливает электропроводность, которая соответствует его содержанию в единице объема данного однокатионного стекла.*

Следует полагать, что в процессе ассоциации полярных узлов в двухкатионных стеклах решающую роль играет разность ионных радиусов катионов, как это допускает Мазурия [5]. Близость ионных радиусов электропроводящих катионов в двухкатионном стекле приводит к смешению полярных узлов, и в таких стеклах эффект двух щелочей не наблюдается [4].

Изотермы электропроводностей двухкатионных стекол при постоянном и суммарном содержании в единице объема в общем случае можно представить двумя уравнениями:

$$\kappa = \kappa_\alpha + \kappa_\beta \tag{1}$$

$$\kappa = n\kappa_\alpha + (1 - n)\kappa_\beta \tag{2}$$

где κ —удельная электропроводность двухкатионного стекла, $\kappa_\alpha = f[\alpha]$, $\kappa_\beta = f'[\beta]$ —удельные электропроводности однокатионных стекол при концентрации данного катиона, равной его концентрации в двухкатион-

*Как справедливо отмечает Мюллер [2], при обсуждении данных электропроводности стекол необходимо исходить из содержания щелочных ионов в единице объема. В настоящей работе содержания стекол выражены в молярных процентах, однако при обсуждении сделаны соответствующие пересчеты.

ном стекле, $\kappa_{\alpha'}$ и $\kappa_{\beta'}$ — удельные электропроводности однокатионных стекол при концентрации катиона, равной сумме концентраций катионов в двухкатионном стекле. Натрудно заметить, что в первом случае изотерма электропроводности двухкатионного стекла будет суммой двух кривых $\kappa_{\alpha} = f[\alpha]$ и $\kappa_{\beta} = f[\beta]$. Таким образом, вид суммарной кривой (изотермы удельной электропроводности двухкатионного стекла) в вместе с тем и положение минимума будет зависеть от кривых $\kappa_{\alpha} = f[\alpha]$ и $\kappa_{\beta} = f[\beta]$. Примерно одинаковый характер зависимости электропроводности от концентрации щелочного иона в щелочно-борных и щелочно-силикатных стеклах определяет нахождение минимума электропроводности в области составов, соответствующих соотношению щелочных ионов 1:1.

Во втором случае имеет место прямолинейное изменение проводимости двухкатионного стекла от $\kappa_{\alpha'}$ до $\kappa_{\beta'}$ (рис. 4). В уравнении (2) $\kappa_{\alpha'}$ и $\kappa_{\beta'}$ — постоянные.

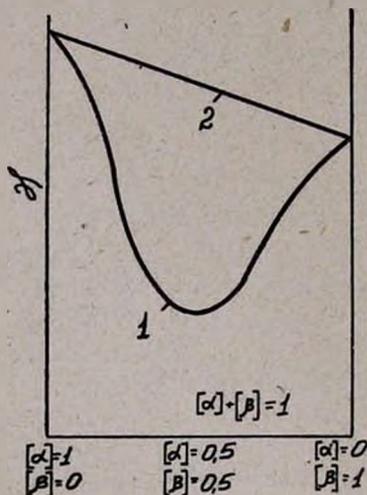


Рис. 4

двухкатионных стекол становится функцией суммарной концентрации щелочных ионов и по мере замещения одного щелочного иона другим происходит линейное изменение электропроводности по уравнению (2).

Смешение полярных структурных узлов выше температуры размягчения стекла происходит при довольно широком температурном интервале, который зависит от разности ионных радиусов катионов и суммарной концентрации щелочных ионов. С повышением разности ионных радиусов щелочных катионов и увеличением суммарной концентрации последних увеличивается температурный интервал смешения полярных структурных узлов. В температурном интервале смешения следует полагать наличие одновременно двух типов механизмов передвижения щелочных ионов: часть ионов передвигается по дифференцированным полярным узлам, а другая часть — по смешанным.

Такое различное проявление изменения проводимости двухкатионных стекол в зависимости от замены одного щелочного иона другим является результатом изменения структуры самого стекла. В первом случае полярные структурные узлы в стекле дифференцированы по типу ионов и имеет место движение отдельных видов ионов по дифференцированным структурным узлам. Повышение температуры стекла выше температуры размягчения приводит к увеличению частоты переключения ковалентных связей в стекле, усиливается сольватация, которая приводит к смешению полярных структурных узлов. В результате этого электропроводность

Изотерма удельной электропроводности для двухкатионных стекол при этом будет находиться между изотермами 1 и 2 (рис. 4) и ее положение между ними будет указывать на степень смешения отдельных видов полярных узлов в двухкатионном стекле. На рисунке 5

приведены изотермы удельного сопротивления для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при суммарном молярном содержании щелочных окислов, равном 28 мол. $\%$, при 800° . Из них кривая 1 рассчитана по формуле (1) с учетом содержания отдельных катионов в единице объема стекла, кривая 2 рассчитана по формуле (2). Как видно из рисунка 5, экспериментальная кривая 3 находится между кривыми 1 и 2, что указывает на

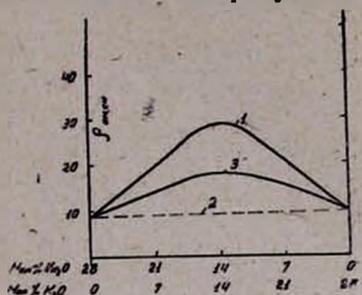


Рис. 5

смешанный характер механизма проводимости этих стекол при температуре 800° . С повышением температуры, как это видно из рисунка 3, на изотермах удельных сопротивлений для указанной системы максимум постепенно исчезает и при $950-1000^\circ$ следует полагать о полном смешении полярных узлов калия и натрия. Аналогичную картину мы наблюдаем и в случае $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ стекло (при суммарном содержании $\text{R}_2\text{O}-18$ и 25 мол. $\%$).

Для стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -системы полное смешение полярных узлов не наступает даже при 1000° .

Как показывают полученные данные, смешение полярных структурных узлов происходит не только при повышении температуры, но и при снижении суммарной концентрации щелочных ионов. На рисунке 1 приведены изотермы исследованных двухкатионных стекол при суммарном содержании щелочных окислов, равном 12 мол. $\%$. В случае $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -стекло изотермы имеют вид прямой, т. е. изменение электропроводности этих стекол происходит по формуле (2) и имеет место полное смешение полярных узлов. В случае же $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -стекло с содержанием щелочных окислов 12 мол. $\%$ на изотермах удельных сопротивлений наблюдается слабый максимум, который сдвинут в сторону большого содержания K_2O . Аналогичный сдвиг максимума наблюдала также и Павлова [15] при исследовании двухкатионных литиево-калиево-силикатных стекол в твердом состоянии, причем ею было показано, что максимуму на изотермах соответствует одинаковое число переноса для обоих щелочных ионов—0,5. На рисунке 6 приведены изотермы для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при суммарном содержании щелочных окислов, равном 12 мол. $\%$, при 850° , где 1—расчетная кривая по формуле (1), а 2—экспериментальная кривая. Кривая 1 построена с учетом содержания щелочных ионов в единице объема. Как видно из рисунка, максимумы расчетной и экспериментальной кривых не совпадают как по величине, так и по составу. Это обстоятельство говорит о том, что сдвиг мак-

симума в сторону большего содержания калия в рассматриваемом случае не связан с изменением содержания отдельных катионов в единице объема, а является результатом высокой подвижности ионов лития по сравнению с ионами калия. В рассматриваемом случае в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при низких концентрациях щелочей вместе со

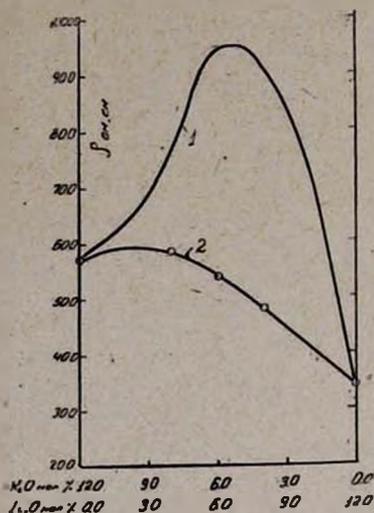


Рис. 6

ли можно считать исчерпывающим. На рисунке 7 представлена зависимость среднего расстояния между щелочными ионами от концентрации щелочных окислов в литий-борных, натрий-борных и калий-борных стеклах*. Данные для двухкатионных стекол также лежат на этой кривой. Из кривой видно, что среднее расстояние между двумя щелочными ионами для концентраций щелочных окислов, равных 18 мол.%, когда имеет место эффект двух щелочей, и для концентраций, равных 12 мол.%, когда этот эффект отсутствует, либо выражен слабо, со сдвигом максимума в сторону большего содержания K_2O в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, отличается на сравнительно небольшую величину—менее 1 Å, при среднем расстоянии между щелочными ионами более 5 Å. Такое небольшое увеличение толщины неполярной среды борного ангидрида не может служить причиной изменения характера проводимости указанных стекол. Поэтому следует полагать, что при небольших концентрациях щелочей

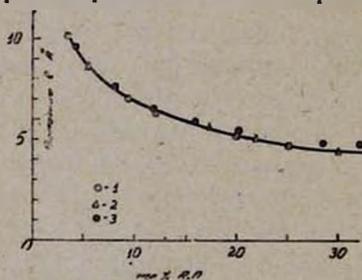


Рис. 7. Зависимость среднего расстояния между щелочными ионами от концентрации щелочных окислов (при 900°) в литий-борных (1), натрий-борных (2) и калий-борных (3) стеклах.

* Данные по плотности расплавленных боратов взяты из работы [16].

в двухкатионных стеклах увеличение подвижности ионов с меньшим размером (Li^+) является следствием увеличения вероятности образования его же полярных структурных элементов. Это обстоятельство по-видимому, связано с уменьшением плотности стекол при уменьшении концентрации щелочей.

При сравнении механизмов электропроводности стекол в твердом и жидком состояниях Мюллер приходит к выводу о сохранении механизма подвижности катионов у стекол как в твердом, так и в расплавленном состоянии. Исходя из данных, полученных в настоящей работе, этот вывод для двухкатионных стекол следует исключить, т. к. в расплавленных двухкатионных стеклах с повышением температуры происходит смешение дифференцированных полярных структурных элементов и тем самым меняется характер движения ионов в расплавленном стекле.

Изменение характера движения ионов в расплавленных двухкатионных стеклах при повышении температуры видно также на графике $lg\kappa - \frac{1}{T}$

(рис. 8). Как известно, для расплавленных стекол зависимость $lg\kappa$ от $\frac{1}{T}$, где κ —удельная электропровод-

ность, а T —абсолютная температура, выражается прямой линией [8, 17]. Вследствие смешения полярных структурных элементов в двухкатионных стеклах (рис. 8, 2) при повышении температуры зависимость $lg\kappa - \frac{1}{T}$ по-

казывает значительное отклонение от прямолинейной, в отличие от однокатионных стекол (рис. 8, 1 и 3), где эта зависимость прямолинейная. Это отклонение обусловлено изменением энтропийного фактора, т. к. со смешением полярных структурных узлов в двухкатионных стеклах значительно возрастает число статистически возможных положений при движении ионов обоих типов.

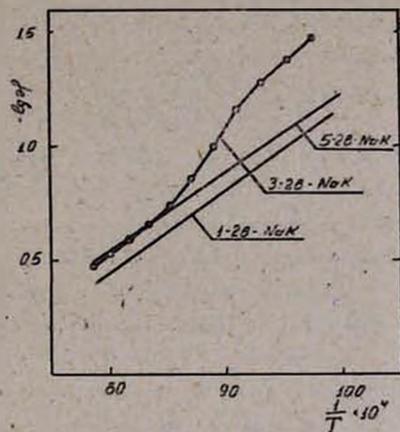


Рис. 8. Зависимость $lg\kappa - \frac{1}{T}$ для

трех борных стекол. 1—28 мол. % Na_2O и 72 мол. % B_2O_3 ; 2—14 мол. % Na_2O , 14 мол. % K_2O и 72 мол. % B_2O_3 ; 3—28 мол. % K_2O и 72 мол. % B_2O_3 .

Կ. Ա. Կոստանյան

ԵՐԿՈՒ ԱԼԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՇԱՎԱԾ
ԲՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հոդվածում ուսումնասիրված է երկու ալկալիների էֆեկտը, որը զբաղանություն մեջ հայտնի է նաև չեզոքացման էֆեկտ անվան տակ, հալած բորալին ապակիներում, ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ սխտեմներում,) $800 - 1000^\circ \text{C}$ -ում: Յուրաքանչյուր սխտեմում ընտրված է երեք սերիա. առաջին սերիայում հիմնային օքսիդների մոլ. տոկոսը 12-է, երկրորդում՝ 18-20, իսկ երրորդում՝ 25-28: Ապակիների բաղադրությունները և ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակներում: 1, 2 և 3 նկարներում բերված արդյունքները ցույց են տալիս, որ երկու հիմքերի էֆեկտը շարունակում է գոյություն ունենալ նաև ապակիների հալված վիճակում և այդ էֆեկտի վրա ազդում են երեք ֆակտորներ, 1. շերմաստիճանը, որի բարձրացման հետ էֆեկտը նվազում է, 2. հիմնային իոնների շառավիղների տարբերությունը, որի մեծացման հետ էֆեկտը մեծանում է, և 3. հիմնային օքսիդների կոնցենտրացիան, որի նվազումը մինչև 12 մոլ. տոկոս բերում է երկու հիմքերի էֆեկտի անհետացման:

Ընդհանուր դեպքում ապակում հիմնային օքսիդի մի տեսակը մյուսով փոխարինելիս նրա տեսակարար էլեկտրահաղորդականության իզոթերմը կարելի է արտահայտել (1) կամ (2) բանաձևերով: Հոդվածում քննարկված են այդ դեպքերը, ցույց է տրված, որ շերմաստիճանի բարձրացման հետ ապակու ստրուկտուրայում դիֆերենցված բևեռային կառուցվածքային հանգույցները խառնվում են, որի հետևանքով և տեղի ունի անցում առաջին դեպքից երկրորդին, երբ ապակու էլեկտրահաղորդականությունը՝ հիմնային մ. օքսիդը մյուսով փոխարինելիս, փոխվում է ուղղագիծ՝ ըստ (2) հավասարման: Ցույց է տրված, որ հիմնային օքսիդների փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում դիֆերենցված հանգույցների խառնվելու հետ մեկտեղ ավելի փոքր շառավիղ ունեցող իոնի շարժունակությունն ավելի մեծ է, որի պատճառով և տեղի ունի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության մաքսիմումի տեղաշարժ դեպի կալիումի բարձր պարունակության բաղադրությունները:

Էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմի փոփոխությունն ավելի ցայտուն երևում է $\lg x - \frac{1}{T}$ գրաֆիկի վրա, որտեղ, ինչպես ցույց է տրված 8-րդ նկարում, նատրիում բորատային և կալիում բորատային ապակիների համար $\lg x - \frac{1}{T}$ կախումն արտահայտվում է ուղիղ գծով, իսկ երկհատիկային նատրիում-կալիում ապակու համար այդ կախումն արտահայտվում է կոր գծով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Москва—Ленинград, 1949; Г. И. Сканави, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах.

с высокой диэлектрической проницаемостью. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1952.

2. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 6 1333, 1339, 1345 (1960).
3. G. Gehlhoff, M. Thomas, Z. Techn. Phys. 8, 544, (1926); Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7 592 (1936).
4. Б. И. Маркин, Докт. диссертация, Москва, 1951.
5. О. В. Мазурин Е. С. Борисовский, ЖТФ 27, 275 (1957).
6. В. Н. Боричева, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
7. S. Urnes, Glass Ind. 5, 237, (1959).
8. К. А. Костянин, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
- 9 К. А. Костянин, С. О. Налчаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958).
10. П. П. Кобако, Аморфные вещества, АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
11. J. Stevels, Silicates Ind. 22, 325 (1957); Philips, Techn. Rundschau 13, 350 (1952).
12. B. Langyel, Z. Borsay, Z. phys. Chem. 203, 157, (1954).
13. А. А. Алпан, Хим. наука и пром. 3, вып. 1, 57, (1958).
14. С. А. Шукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
15. Г. А. Павлова, Канд. диссертация, Ленинград, 1958; Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. XVI, 56, 1958.
16. L. Chatsis, W. Capps, S. Spinner, J. Amer. Ceram. Soc. 36, (2), 35 (1953).
17. К. С. Есטרоньев, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия-окись свинца—кремнезем, сборник АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.

М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, З. А. Акопян,
С. А. Бабаян, и М. С. Аревшатян

Изучение изменения основных минералов нефелино-сиенитовой породы при ее щелочной обработке

Тежсарские нефелино-сиенитовые породы Армянской ССР слагаются, главным образом, щелочным полевым шпатом, плагиоклазами, нефелином и продуктами его изменения, а также темно-цветными минералами. Примерный средний минералогический состав изученных разновидностей нефелиновых сиенитов приводится в таблице 1.

При комплексной переработке указанной породы методом Манвеляна [1] получается алюмосиликатный осадок, имеющий применение в глиноземной промышленности. Задачей данного исследования является химическое, кристаллооптическое и рентгенометрическое изучение характера изменений составов нефелино-сиенитовой породы и главных составляющих ее минералов при обработке последних раствором NaOH в определенных условиях с определением фазового состава получаемых осадков.

Экспериментальная часть

Опыты проводились над нефелино-сиенитовой породой Тежсарского месторождения и отдельными доминирующими в породе минералами—микроклином и альбитом, а также над темно-цветной частью породы. Последняя извлекалась из нефелиновых сиенитов названного месторождения и была представлена, главным образом, обыкновенной, а также в небольшом количестве щелочной роговой обманкой. Микроклин и альбит были получены из Минералогического музея АН СССР им. Е. А. Ферсмана.

Подлежащие исследованию порода и минералы (последние отделялись от включений кварца, мусковита, биотита) измельчались и пропускались через сито 2500 отв./см². Затем каждый в отдельности подвергался воздействию раствора NaOH в автоклаве при 260° в течение 15 минут. Щелочность раствора бралась из расчета 300 г/л по NaOH при отношении Ж : Т = 3 : 1 по весу. После автоклавной обработки пульпа извлекалась, а щелочно-кремнеземистый раствор фильтрацией отделялся от осадка, который промывался теплой водой до слабо-щелочной реакции и далее высушивался при 120°. Поскольку осадки под микроскопом МИН-4 были представлены новообразованием и непрореагировавшим исходным материалом, путем водной декантации

последний отделялся в виде тяжелой фракции, новообразование же при этом составляло легкую фракцию. Условия опытов, количество исходных материалов и получаемых продуктов приводятся в таблице 2. В данной работе подвергались детальному изучению только легкие фракции опытов.

Таблица 1

№№ пп	Минералы	Количество в %.
1	калиевый полевоый шпат	60,28
2	плагноклаз	5,67
3	нефелин	5,26
4	канкринит	2,16
5	анильцим	11,49
6	цеолиты	6,57
7	натролит	0,61
8	роговая обманка	3,11
9	пироксен	0,59
10	биотит	0,09
11	скаполит	0,05
12	апатит	0,8
13	циркон	0,3
14	сфея	0,16
15	магнетит	1,3
16	эпидот	0,85
17	гранат	0,64
18	мусковит	следы

Сумма 99,93

Таблица 2

№№ опы- тов	Минералы и порода	количество в г	Т, в °С	Объем щелочи в мл	Щелочность раствора в г/л		Общее количество осадков в г	Легкая фракция в г	Тяжелая фракция в г	Объем щелочно- кремнезе- мистого раствора в мл
					NaOH	Na ₂ CO ₃				
1	альбит	200	260	476	294,4	12,72	120,00	98,60	1,38	415
2	микроклин	200	260	476	311,0	11,60	137,00	96,60	2,70	375
3	нефелиновый сиенит	200	260	476	301,0	7,95	170,00	91,60	6,91	375
4	роговая обманка	70	260	167	300,0	10,6	68,20	0,02	68,18	152

Показатель преломления измерялся с точностью $\pm 0,002$ при увеличении $480\times$. Рентгенометрическое изучение проводилось методом порошка в камерах РКД-57,3, при железном неотфильтрованном излучении. Дебаграммы измерялись на компараторе ИЗА-2 с точностью $\pm 0,005$ мм.

Таблица 3

Минералы и породы	И С Х О Д Н Ы Й М А Т Е Р И А Л											Л Е Г К А Я И Т Я Ж Е Л А Я Ф Р А К Ц И Я											Щелочно-кремнеземистый раствор					
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	поп	вт.	№№ опытов	Фракция	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	поп	вт.	щелочность г/л		SiO ₂	R ₂ O ₃
	NaOH		Na ₂ CO ₃		SiO ₂		R ₂ O ₃																					
альбит	69.91	следы	19.32	0,084	0,36	следы	следы	10.22	0.58	0.03	0.09	1	легкая	41.15	следы	30.40	0.25	0.70	следы	следы	22.80	—	4.35	0.35	234,0	29.15	178,3	1.65
													тяжелая	59,00	следы	23,50	0.55	1.23	следы	следы	13.50	—	1.35	0.35				
микроклин	64,25	следы	19.16	3.99	0.71	следы	следы	2.29	10.18	—	0.56	2	легкая	40,42	следы	29.16	2.99	0.45	следы	следы	17.82	1,54	6,89	244,0	21.20	145,0	1.40	
													тяжелая	37,30	следы	21,54	17,76	1,13	следы	следы	16,10	1,84	3,41					
нефелиновый сениит	54.70	0,43	20.83	4.79	3.48	0.60	0.05	4.25	8.86	1.63	0.46	3	легкая	40,36	0,43	25,70	4,07	2,83	0,50	0,01	18,39	1,86	6,22	240,5	14,57	80,86	1,10	
													тяжелая	37,50	0,76	18,72	14,22	6,30	2,12	0,58	11,76	1,93	3,51					
роговая обманка	38,27	1,30	16,35	18,85	13,02	9,67	следы	1,51	1,17	0,30	0,16	4	роговая обманка после обработки	37,22	1,35	16,42	18,95	13,22	9,75	следы	2,17	0,70	0,64	0,04	278,8	13,78	8,78	1,30

Результаты

В таблице 3 помещены результаты химического анализа исходных материалов и продуктов переработки. Из них видно, что в результате обработки альбита, микроклина и нефелино-сиенитовой породы (опыты 1, 2, 3) в условиях, приведенных в таблице 2, значительное количество кремнезема, содержащегося в исходных материалах, переходит в раствор. При этом исходные материалы, отдавая определенные количества кремнезема в щелочной раствор, не разлагаясь на составные части, превращаются в щелочной гидроалюмосиликат примерно следующего состава: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Состав полученного соединения не окончательен в отношении SiO_2 и содержание его путем дополнительной щелочной обработки можно несколько снизить.

Кристаллооптические исследования щелочных гидроалюмосиликатов показали, что они слагаются в основном из одной фазы. Последняя характеризуется кристаллами игольчато-призматической формы размерами от 1 до 25 μ в длину и 1—10 μ в поперечнике (см. рис. 1). Угасание прямое, удлинение положительное. Показатели преломления: $N_g = 1,505$, $N_p = 1,496$.



Рис. 1. Увеличено в 600*.

В зависимости от условий выход получаемой фазы колеблется в пределах 93—100%.

Дебаеграммы легких фракций опытов 1, 2, 3 имеют совершенно одинаковую дифракционную картину, обусловленную вышеописанной основной фазой. Значения

межплоскостных расстояний и интенсивностей приводятся в таблице 4.

Кристаллооптические и рентгенометрические исследования показывают, что переход исходных минералов (микроклина, альбита) в щелочной гидроалюмосиликат сопровождается повышением сингонии. Продуктом прокаливании щелочного гидроалюмосиликата при 900° является нефелин, идентифицированный оптически и рентгенометрически.

Баррером, Уайтом, Фридманом [2—4] при синтезе алюмосиликатов, а также Сандом, Роем и Осборном [5] при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ были получены гидроалюмосиликаты натрия, отличные от описанного в настоящей работе гидроалюмосиликата натрия (см. табл. 5).

Таблица 4

№№ пп	l	d/n	№№ пп	d/n	
1	3	7,020	33	5	1,765
2	6	6,400	34	3	1,712
3	1	5,980	35	3	1,673
4	2	5,532	36	3	1,645
5	4	5,185	37	1	1,613
6	10	4,700	38	6	1,596
7	5	4,165	39	1	1,576
8	4	4,050	40	4	1,507
9	8	3,680	41	5	1,464
10	4	3,585	42	2	1,428
11	10	3,250	43	2	1,378
12	3	3,045	44	4	1,358
13	1	2,912	45	5	1,334
14	2	2,857	46	3	1,305
15	7	2,760	47	3	1,274
16	2	2,691	48	3	1,253
17	3	2,638	49	4	1,227
18	5	2,591	50	3	1,208
19	2	2,528	51	2	1,174
20	7	2,435	52	2	1,166
21	2	2,337	53	2	1,156
22	3	2,275	54	2	1,147
23	3	2,184	55	2	1,130
24	5	2,121	56	1	1,119
25	1	2,090	57	1	1,109
26	1	2,039	58	1	1,096
27	1	2,012	59	2	1,080
28	1	1,981	60	2	1,065
29	1	1,947	61	2	1,047
30	4	1,888	62	2	1,037
31	3	1,850	63	5	1,024
32	4	1,813	64	4	1,007

Таблица 5

	Фаза	Химическая формула	Ng	Np	Определяющие d/n
По литературным данным	нефелин- гидрат-I	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,508	1,503	8,3; 7,4; 4,39; 3,40 2,60; 2,43
	нефелин- гидрат-II	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,548	1,534	4,67; 4,34; 4,07; 3,67; 3,24; 2,95
	фаза X	$13\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,502	1,495	3,23; 2,40; 1,91 1,71; 1,65
	фаза Y	$28\text{Na}_2\text{O} \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 42\text{SiO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	n=1,498		3,25; 1,92; 1,41; 1,53
	из альбита	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12
По данным нашего ис- следования	из микро- клина	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12
	из нефели- но-сиени- товой по- роды	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12

Для полного изучения поведения минералов нефелино-сиенитовой породы, наряду со щелочными полевыми шпатами, исследовалась также темно-цветная часть породы. Она была представлена на 97% роговой обманкой, которая ведет себя совершенно отлично в условиях обработки, принятых для микроклина, альбита и самой породы (исключая темно-цветные минералы). Данные химического анализа показывают на незначительные изменения в составе, тогда как по рентгенометрическим и оптическим данным она с небольшим отклонением идентифицируется как исходный материал. По-видимому, темно-цветная часть породы (амфиболы, пироксены, магнетит и т. д.) в принятых условиях обработки очень слабо реагируют со щелочным раствором.

Поведение нефелина и продуктов его изменения, которые являются также составными частями нефелино-сиенитовой породы, нами изучается отдельно.

В ы в о д ы

1. При щелочной обработке нефелино-сиенитовой породы в автоклаве, вследствие отщепления определенного количества кремнезема, образуется щелочной гидроалюмосиликат примерно следующего состава— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Щелочная обработка отдельных составляющих породу минералов (микроклина, альбита) в аналогичных условиях приводит к образованию той же фазы щелочного гидроалюмосиликата.

3. Характер изменения пороодообразующих минералов как в комплексе породы, так и в отдельности одинаков, и фазовый состав нефелино-сиенитовой породы при щелочной обработке обязан поведению натрий-калиевых полевых шпатов.

4. Темно-цветная часть породы почти не претерпевает изменений при щелочной обработке в принятых для щелочных алюмосиликатов условиях.

Институт химии Совнархоза
АрмССР

Поступило 2 III 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Ս. Կ. Կաջարյան, Զ. Ս. Հակոբյան,
Ս. Ս. Բաբայան և Մ. Ս. Արևեսյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲԱՂԿԱՑՈՒՑԻԶ
ՀԱՆՔԱՏԵՍԱԿՆԵՐԻ ԿՐԱՄ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՆՐԱՆՑ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄՇԱԿՍԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա մ ֆ ո ֆ ու լ մ

Մանվելյանի առաջարկած մեթոդով նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային զերամշակման պրոցեսում ստացվում են ալյումինիումի օքսիդի արդյունաբերության մեջ կիրառվող ալյումասիլիկատային նստվածքներ:

Ներկա հետազոտությունը նպատակն էր քիմիական, բյուրեղագիտական և ունեցողական հատկանքներով ուսումնասիրել նեֆելինա-սիենիտային ապարի և նրա բաղկացուցիչ հանքատեսակների փոփոխության բնույթը, ինչպես նաև որոշել ստացված նստվածքների ֆազային բաղադրությունը՝ նրանց NaOH -ի լուծույթով մշակելիս:

Փորձերը կատարվել են № 1 աղյուսակում բերված բաղադրությունն ունեցող Հայկ. ՍՍՌ Խեմսարի նեֆելինային սիենիտների, ինչպես նաև այն կազմող միկրոկլինի, ալբիտի և այդ նեֆելինային սիենիտներից անջատված հորումքլենտի վրա: Փորձերի պայմանները շարադրված են № 2 աղյուսակում:

Աշխատանքները հիմնականում կատարվել են նորագոյացուներ ներկայացնող թեթև ֆրակցիաների ուսումնասիրման ուղղությամբ, քանի որ ծանր ֆրակցիաները ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, լավիացած են ունեցելիս մեղ չմտած ելանյութերից:

Ինչպես ցույց են տալիս ելանյութերի և նրանց վիրամշակման պրոդուկտների № 3 աղյուսակում բերված քիմիական անալիզի տվյալները՝ ալբիտը, միկրոկլինը և նեֆելինային սիենիտները NaOH -ի լուծույթով մշակելիս նրանցում պարունակվող SiO_2 -ի որոշակի մասը հիմնային լուծույթի մեղ անցնելու հետևանքով փոխարկվում են $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ մոտավոր բաղադրությունն ունեցող նատրիումական հիդրոալյումասիլիկատի Ստացված պինդ ֆազը ներկայացված է հիմնականում ասեղնաձև պրիզմատիկ բյուրեղներով: Հորվածում բերված են նրա բյուրեղագիտական և ունեցողական մուծագրերը:

Նույն պայմաններում հետազոտման է ենթարկվել նաև նեֆելին-սիենիտային ապարի մուգ գույն ունեցող հանքատեսակների պարունակող մասը, որում 97%՝-ը կազմում էր հորումքլենտը: Ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, ապարի այդ մասը համարյա փոփոխություն չի կրում:

Այսպիսով ինչպես նեֆելինային սիենիտների, այնպես էլ այն կազմող դաշտային սպաթների հիմնային մշակումով ստացվում է $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ մոտավոր բաղադրությամբ նատրիումի հիդրոալյումասիլիկատ նշված ելանյութերի փոփոխության բնույթը և ֆազային բաղադրություններն այդ պրոցեսում միևնույնն են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство № 72427, 25/11 1948.
2. Р. М. Баррер, Е. Уайт, Гидротермальный синтез силикатов, сб. Физическая химия силикатов, ИЛ, Москва, 1956, 156.
3. R. M. Barrer, J. Chem. Soc. 1959, 195.
4. J. Friedman, J. Geology 59, 19 (1951).
5. L. B. Sand, R. Roy, E. F. Osborn, Econ. Geol. 5, 2 (1957).

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

Получение метасиликата кальция

Сообщение III. Получение метасиликата кальция обескремниванием натриево-калиевого щелочнокремнеземистого раствора известью

В настоящей работе проводится изучение условий обескремнивания натриево-калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком с целью выяснения степени удаления из раствора SiO_2 . Для этого были поставлены две серии опытов:

- а) в зависимости от молярного отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в растворе;
- б) от температуры обескремнивания.

Методика работы

Опыты проводились методами, описанными ранее [1]. Во всех опытах первой серии молярное отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,0$, учтен при этом расход CaO для связывания CO_2 в растворе: $\text{CaO}/\text{CO}_2=1,0$; экспозиция опытов 2 часа.

Условия опытов серии при 160 С, данные о составе исходных растворов и полученных осадков приводятся в таблице.

В малых объемах опыты обескремнивания проводились в двух маленьких бомбовых автоклавах емкостью по 75 мл. Автоклавы специальным приспособлением закреплялись на вращающемся вале, помещенном в сушильный аппарат. Для лучшего и равномерного перемешивания пульпы в каждый автоклав помещались по 4—5 шт. металлических шариков диаметром 10 мм.

Кроме этого, опыты обескремнивания в большем масштабе были проведены в автоклаве емкостью 2 л, снабженном мешалкой и внешним обогревом.

После 2-часовой выдержки при требуемой температуре автоклав опорожняли и пульпу в горячем виде фильтровали. Осадок промывали горячей водой до исчезновения в промывных водах щелочи. Процесс обескремнивания проводился при температурах: 120, 160, 200 и 240°.

Результаты опытов

В опытах первой серии пульпа по внешнему виду похожа на пульпу, полученную при обескремнивании чистого натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью. Образовавшееся соединение имеет химический состав, соответствующий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO}$.

$\cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в полученных соединениях колеблется незначительно и в среднем составляет 0,45—0,47 (опыты 1—4, табл. 1).

Таблица 1

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков							
K_2O г/л	Na_2O г/л	SiO_2 г/л	молярное отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	кол-во р-ра в л	кол-во изв. в г	SiO_2	R_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°С	ппп	сумма
—	251,88	74,89	—	1,80	159,70	33,57	0,41	40,15	—	15,72	4,30	5,11	99,26
125,93	174,42	68,27	0,48	1,80	152,50	32,43	0,20	40,44	сл.	15,95	2,63	6,81	98,46
168,95	146,10	59,75	0,76	1,80	128,50	32,47	0,18	39,93	—	15,31	4,51	5,99	98,39
218,50	146,59	63,56	1,23	1,47	112,30	33,15	1,05	39,52	0,27	15,35	1,89	7,12	98,35
294,50	56,49	63,68	3,43	1,47	109,3	38,27	0,82	42,24	0,20	0,23	14,47	3,54	99,77
299,69	55,56	66,07	3,55	1,12	5,60	42,12	1,03	42,56	0,12	—	7,93	5,27	99,03
356,32	25,10	65,70	9,34	1,47	115,5	41,15	0,31	48,05	0,43	0,07	5,17	3,77	98,95
382,10	—	65,98	—	0,12	9,4	42,76	0,81	44,17	—	0,09	4,85	6,70	99,38
390,08	—	64,68	—	1,47	112,4	39,30	0,26	44,85	0,40	0,25	10,10	4,32	99,48

Данные анализов осадков, полученных при 160, приводятся в таблице 1. Из нее видно, что при обескремнивании калий-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью с молярным отношением окиси калия и окиси натрия до 1,23 образуется гидросиликат натрий-кальция. Окись калия в реакцию не входит и химически не связывается с полученным осадком. В осадке обнаруживается только весьма незначительное количество окиси калия, чем практически можно пренебречь.

Изменением модуля $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в щелочно-кремнеземистом растворе в сторону увеличения окиси калия (опыты № 5—9) резко меняется характер процесса обескремнивания: в процессе обескремнивания получается силикат кальция, в составе которого щелочной компонент количественно почти отсутствует (модуль $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в исходном растворе доходит до 0,86, тогда как окись натрия связывается с окисью кремнезема в виде натриевого дикальций-дисиликата при модуле 0,46—0,47).

Из результатов поставленных опытов определенно видно, что в щелочно-кремнеземистом растворе замена окиси натрия до определенного модуля окисью калия ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=1,23$) не влияет на ход процесса обескремнивания раствора в смысле прохождения процесса в сторону выделения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

С образовавшимся силикатом кальция химически взаимодействует только окись натрия, т. е. в результате обескремнивания выше 120 образуется только натрий-дикальций гидродисиликат— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При увеличении модуля $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в исходном щелочно-кремнеземистом растворе ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=3,43$ и выше) в процессе обескремнивания раствора получается только метасиликат кальция без содержания натриевой щелочи.

Были приготовлены калиево-натриево-щелочно-кремнеземистые растворы с разными молярными отношениями K_2O/Na_2O , т. е. = 4,57, 5,30 и 7,31; при этом сохранялась общая щелочность ~ 250 г/л по Na_2O .

Результаты анализов полученных осадков приведены в таблице 2.

Таблица 2

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта				Анализ осадков						
K_2O г/л	Na_2O г/л	SiO_2 г/л	молярное отношение K_2O/Na_2O	к-во р-ра в мл	к-во известн н ²	макс. т. опыта	SiO_2	R_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°С	ппп	сумма
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	700	41,74	1,11	42,84	0,50	8,04	8,04	5,35	99,78
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	220	36,08	3,02	37,79	0,62	11,20	4,84	5,74	99,09
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	210	35,77	5,09	37,35	1,25	9,80	5,31	5,36	99,89
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	700	39,83	2,09	42,68	0,51	0,19	8,00	6,49	99,79
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	220	35,16	3,02	29,85	0,82	9,77	4,75	6,76	100,13
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	240	36,08	6,84	38,53	0,53	7,14	4,90	5,61	99,63
326,55	34,80	59,45	6,18	120	8,52	240	39,37	2,34	41,34	0,96	3,70	7,81	5,27	100,79
326,55	34,80	59,45	6,18	120	8,52	260	36,01	3,75	45,21	0,56	2,99	3,87	6,73	99,12
334,72	30,12	66,00	7,31	120	8,50	250	37,01	4,92	45,33	0,31	1,36	7,14	5,12	99,19

Как видно из нее, при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов указанных составов известью с уменьшением содержания окиси натрия в исходном щелочно-кремнеземистом растворе (так, например, когда молярное отношение $K_2O/Na_2O=4,57$) в осадках содержание Na_2O увеличивается с повышением температуры процесса от 200 до 240°. Если в растворах одного и того же состава при 200° Na_2O в осадке составляет 0,22%, то при 220° — 11,20%, а при 240° — 9,7%. При составе раствора $K_2O/Na_2O=5,3$ в осадках содержание Na_2O соответственно с повышением температуры от 200 до 240° составляет 0,19 и 7,14%. При дальнейшем увеличении отношения K_2O/Na_2O до 6,18 и 7,13 содержание Na_2O в осадках при тех же температурных условиях уменьшается, а при 250° Na_2O уменьшается до 1,36%.

Как показали результаты проведенных опытов, во всех опытах этой серии окись калия не входит в реакцию с образовавшимся силикатом кальция и в осадках присутствует в очень малых количествах в виде примеси.

Результаты термографического и рентгенофазового анализов показывают, что те из осадков (см. табл. 2), которые в своем составе содержат менее 7,14% Na_2O , по своему составу сходны с чистым метасиликатом кальция (рис. 1) [1]. А те осадки, в которых содержание Na_2O более 7,14% по составу примерно соответствуют составу $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (рис. 2) [1].

Как известно, при обескремнивании натриевого щелочно-кремнеземистого раствора при 80° образуется метасиликат кальция. Независимо от модуля Na_2O/SiO_2 в исходном растворе полученный мета-

силикат кальция не содержит окиси натрия. Нас интересовал характер влияния окиси калия при 80° на полученный продукт в основном в смысле содержания в нем щелочи. Данные анализа полученных осадков при 80° приведены в таблице 3.

Таблица 3

Анализ щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков						
K ₂ O г/л	Na ₂ O г/л	SiO ₂ г/л	молярное отношение K ₂ O/Na ₂ O	кол-во р-ра в л	кол-во извести в г	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	H ₂ O при 400°С	ппп	сумма	SiO ₂ в фильтрате г/л
88,38	198,51	53,12	0,29	300	19,84	36,66	0,31	49,50	12,45	4,38	99,70	5,04
132,66	173,86	53,98	0,50	300	20,75	36,80	0,25	47,70	10,12	5,22	99,79	5,66
175,95	140,21	52,67	0,82	300	20,04	35,99	0,25	46,61	11,56	5,60	100,01	5,45
220,96	104,93	52,30	1,39	300	20,44	35,40	0,33	46,35	11,63	5,98	99,69	5,33
260,70	82,90	54,75	2,06	300	21,33	35,46	0,75	46,35	11,48	5,70	99,74	6,24
305,85	55,43	54,87	3,65	300	21,53	34,61	0,94	46,59	10,97	6,44	99,55	6,21

Как видно из нее, наличие окиси калия в щелочно-кремнеземистом растворе в интервале молярного отношения $K_2O/Na_2O=0,29-3,65$ не влияет на ход процесса обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора и в результате обескремнивания получается метасиликат кальция— $CaSiO_3 \cdot nH_2O$, т. е. тот же продукт, что и при обескремнивании натриевого кремнеземистого раствора. Излишек 8—10% в осадках CaO в сравнении с содержанием SiO₂ обусловлен прибавлением излишка CaO, который находится, по-видимому, в виде Ca(OH)₂ и CaCO₃. После процесса обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора при 80° в растворе остается около 5 г/л SiO₂. Полученный метасиликат кальция не содержит щелочи.

Для определения влияния концентрации калий-натриево-щелочно-кремнеземистого раствора на ход реакции обескремнивания были поставлены опыты также при температуре 160°, с разным молярным отношением $K_2O/Na_2O=1,86-13,70$.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков							
K ₂ O г/л	Na ₂ O г/л	SiO ₂ г/л	молярное отношение K ₂ O/Na ₂ O	кол-во р-ра в л	кол-во извести в г	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O при 400°С	ппп	сумма
—	169,65	40,02	—	1,47	69,44	38,61	0,31	38,23	—	9,01	8,14	5,08	99,31
168,06	59,41	40,23	1,86	1,60	74,86	40,73	1,20	46,10	0,06	0,12	7,30	3,95	99,46
195,98	41,35	40,35	3,12	1,60	75,07	42,29	0,83	45,78	0,20	0,16	6,89	3,63	99,78
224,10	22,69	40,29	6,50	1,60	73,45	41,20	0,84	46,42	0,33	0,18	7,72	3,24	99,43
240,70	11,55	40,29	13,70	1,60	74,20	33,20	0,72	37,54	0,51	0,25	23,06	4,45	99,73
275,5	—	40,11	—	1,60	76,20	39,80	1,30	46,57	0,70	0,57	8,05	3,62	100,61

Из нее видно, что на ход реакции влияют как абсолютное количество окиси натрия в исходном щелочно-кремнеземистом растворе, так и общая щелочность исходного раствора. Так, при обескремнивании щелочно-кремнеземистого раствора общей щелочностью 260,4 г/л по Na_2O , с содержанием $\text{Na}_2\text{O}=116,59$ г/л и молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,77$ (табл. 1, опыт 4) образуется натрий-кальций-силикат, отвечающий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При обескремнивании раствора общей щелочностью по Na_2O 169,65 г/л, содержанием Na_2O 169,65 г/л и молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 4,10 в растворе при той же температуре обескремнивания—160° образуется соединение, в составе которого содержание окиси натрия в два раза меньше, чем в осадке опыта 4 (табл. 1). В дальнейшем, при постоянной щелочности 169—170 г/л по Na_2O и различных количествах Na_2O и K_2O (с таким расчетом, чтобы их молярное соотношение для раствора равнялось бы 1,86—13,7) при одних и тех же температурах, получается только метасиликат кальция, в котором количество щелочи незначительно.

Для опытов второй серии, т. е. с целью выяснения влияния повышения температуры процесса на ход реакции обескремнивания калиево-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью, были поставлены опыты при температурах 120, 160, 200 и 240°.

Данные анализов полученных осадков приведены в таблице 5.

Таблица 5

А н а л и з о с а д к о в								
SiO_2	R_2O_2	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°С	ппп	сумма	Т. в °С
40,40	1,29	42,99	0,12	—	9,56	5,46	99,86	120
42,42	1,03	42,56	0,12	—	7,93	5,27	99,03	160
33,72	2,76	38,28	0,27	13,76	2,57	7,43	98,79	200
34,34	4,69	37,71	0,27	12,88	2,27	6,82	98,98	240

Как видно из нее, при обескремнивании калиево-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора с модулем $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=3,55$ при температурах 120 и 160° образуется свободный от щелочей метасиликат кальция. При температуре 200° и выше окись натрия химически связывается с силикатом кальция.

При медленном повышении температуры автоклава до 160° пульпа бывает в состоянии жидковатой суспензии. При 160° пульпа загустевает, превращаясь в мазеобразную массу. При 200° полученная густая масса снова сжижается, превращаясь в жидковатую суспензию. В одно и то же время протекает процесс химического связывания окиси натрия с уже образовавшимся при более низких температурах метасиликатом кальция. Несмотря на то, что во взятых щелочно-кремнеземистых растворах содержание Na_2O вполне достаточно для образования $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, этого не происходит, и при 120, 160° образуется CaSiO_3 , а при 200 и 240° Na_2O входит в со-

став осадка и содержание щелочи в них доходит до 12—14%. Эти данные подтверждаются термографическим и рентгенофазовым анализом.

В ы в о д ы

1. Изучение обескремнивания натриево-калиевых щелочно-кремнеземистых растворов известью или известковым молоком показало, что:

а) Независимо от соотношения K_2O/Na_2O в исходном растворе и температуры опыта полученные осадки (метасиликат кальция и натриево-гидродикальций дисиликат) не содержат окиси кадмия.

б) При низких температурах (до 120°) полученный метасиликат кальция не содержит окиси натрия, а выше 120° идет образование $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$.

2. Полученные осадки изучены химическим, кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 1 II 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Յ. Ա. Այրապետյան և Վ. Դ. Գալստյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում III: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը, ճատրիում կալիումական սիլիկատային հիմնային լուծույթները կրով սիլիկատրկվելիս

Ա մ ֆ ո վ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ սիլիկահողի նատրիում-կալիումական հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով սիլիկատրկվելիս, $80—240^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային ինտերվալում, ստացված կալցիումի մետասիլիկատը և $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ միացութիւնները իրենց մեջ K_2O չեն պարունակում: Յածր ջերմաստիճաններում (մինչև 120°) ստացված կալցիումի մետասիլիկատը նատրիումի օքսիդ նույնպես չի պարունակում: 120° -ից բարձր ջերմաստիճաններում առաջանում է $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ միացութիւնը:

Ստացված նստվածքները ուսումնասիրված են քիմիական, բյուրեղօպտիկական, ռենտգենաֆազային և թիմոգրաֆիկական 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 14, 15, 113 (1961).

Н. С. Лебедев и А. Н. Любимова

Исследование микроструктуры эмульсионного полихлоропрена (наирита) методом озонирования (Влияние температуры полимеризации на строение цепи)

В процессе полимеризации диенов вообще, и эмульсионной полимеризации хлоропрена в частности, температура процесса является одним из важнейших регулируемых параметров, определяющих многие важные технологические и рабочие свойства промышленного эмульсионного синтетического полихлоропренового каучука наирита.

Варьируя в достаточно широких пределах температуру процесса, промышленность получает полихлоропрены, сильно различающиеся по скорости и степени кристаллизации, сопротивлению разрыву, пластичности, обрабатываемости, растворимости и физико-механическим свойствам вулканизатов [1-3].

Такое различие в свойствах синтетических полимеров в значительной мере определяется различием микроструктуры макромолекул полихлоропрена и тесно связано с взаиморасположением звеньев мономера в цепях полимеров и характером связей между цепями и отдельными атомами.

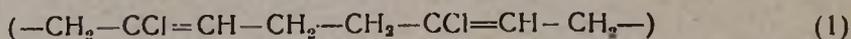
Современные физические методы исследования высокомолекулярных веществ, как, например, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, парамагнитный резонанс и многие др., открыли большие возможности тонкого исследования микроструктуры макромолекул, а следовательно и определения зависимости свойств полимеров от структурных факторов. Однако эти методы пока что применяются в недостаточных размерах в исследовании промышленных продуктов, главным образом из-за недостатка оборудования и неосвоенности методов. Из химических методов исследования микроструктуры синтетических каучуков наибольшее применение нашел метод озонного расщепления полимеров и количественного определения продуктов озонолиза. Этим методом были получены ясные представления о строении цепей натурального каучука, полибутадиенов и полихлоропренов, полимеризованных в массе. Гаррисом [4] установлено и недавно подтверждено Фрага [5], что звенья изопрена в натуральном каучуке гевси соединены в цепях исключительно в положении 1,4. Якубчик и Васильев показали, что звенья бутадиена в каучуке, полученном полимеризацией в массе действием щелочных металлов (СКБ), соединены в положении 1,4 немногим более, чем на 50% [6].

Вопросом изучения порядка присоединения звеньев мономера при полимеризации хлоропрена в массе занимались Карозерс [7] и Клебанский [8, 9] с сотрудниками. Данных по микроструктуре эмульсионного полихлоропрена (наирита) в литературе нами не найдено, хотя это и представляет несомненный практический интерес, особенно в связи с освоением производства так называемых низко-

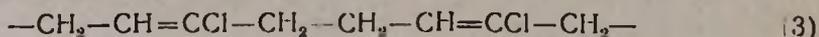
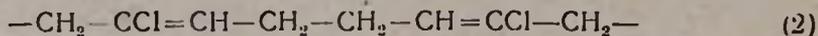
температурных каучуков и необходимостью расширения знаний в связи с ростом требований перерабатывающей промышленности к свойствам и качеству выпускаемых наиритов.

В предлагаемой работе для определения структуры наирита был использован метод озонирования, впервые предложенный Гарриесом [4]. Целью работы являлось установление связи между температурой полимеризации и линейностью строения цепи и влияния нарушения регулярности присоединения звеньев мономеров на свойства эмульсионного полихлоропрена.

По аналогии с натуральным и некоторыми синтетическими каучуками Карозерс принял, что молекуле полихлоропренового каучука соответствует основная формула



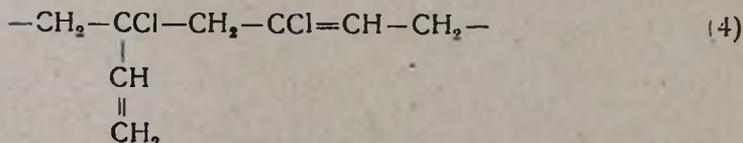
в которой звенья цепи соединены в положении 1,4—1,4. Возможное соединение молекул в положении 1,4—4,1 (2) и 4,1—4,1 (3) Карозерс считал маловероятным, ввиду наличия в мономере полярного атома хлора.



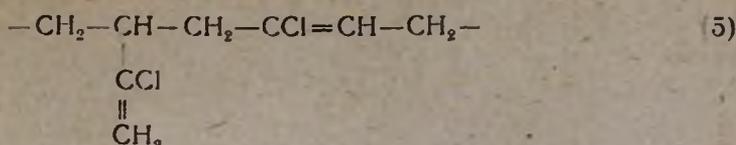
В указанных работах Карозерс и Клебанский совершенно правильно указывают на то, что методом окисления или озонирования полимера нельзя решить вопрос о взаиморасположении звеньев по формулам 1, 2, 3, так как во всех этих случаях в результате озонирования будет получаться янтарная кислота.

Для решения этого вопроса химическим путем необходима разработка специальной методики разложения озонида. Уточнение взаиморасположения линейных звеньев в полихлоропрене проводилось Клебанским [8, 9] посредством выделения продуктов разложения озонида через ацетали, образующиеся непосредственно в процессе разложения озонида. На этом основании Клебанский, как и Карозерс, считает, что макромолекула хлоропренового каучука построена в основном из звеньев, расположенных в положении 1,4—1,4.

Кроме указанных структур, в большой полимерной молекуле хлоропренового каучука имеется также соединение молекул мономера в положении 1,2 (4)



сопровождающееся появлением в цепи винильных групп и третичного хлора, чем и определяются особенности вулканизации полихлоропрена [10]. или структуры 3, 4. образующей хлорвинильную группу (5)



По данным Харцифьлда [11], для полихлоропреновых латексов число звеньев хлоропрена в положении 1,2 составляет около 1,5%. По данным Мейнарда и Мошеля [3], число звеньев полихлоропрена в положении 1,2 составляет 1,6%, а в положении 3,4—менее 1%.

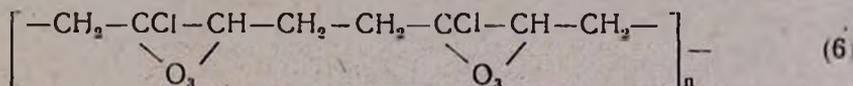
Проделанная нами работа показала, что с повышением температуры полимеризации хлоропрена нарушается регулярность структуры 1,4 полихлоропрена, выражающаяся в образовании в значительных количествах структур 1,2 и, возможно, 3,4, чем в значительной мере и определяются рабочие и технологические свойства полихлоропреновых каучуков-наиритов.

Экспериментальная часть

Методика исследования. Изучение строения веществ методом озонирования основано на присоединении озона к ненасыщенным связям между углеродными атомами, получении озонида, разложении его и анализе продуктов разложения.

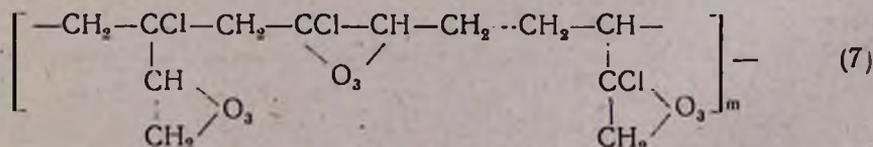
В случае озонирования полихлоропрена линейного типа строение озонида в зависимости от порядка присоединения мономеров можно представить в следующем виде:

а) Звенья макромолекулы наирита соединены в положении 1,4:



При разложении полученного озонида этой структуры в среде перекиси водорода получается только янтарная кислота. Каждой молекуле янтарной кислоты соответствует одно звено в положении 1,4 или 4,1.

б) Смешанное соединение звеньев в макромолекуле полихлоропрена (положения 1,4 и 1,2, а равно и конфигурации 1,4—3,4) может дать озониды следующих структур:



Озониды такого строения будут разлагаться перекисью водорода на смесь кислот: янтарной, муравьиной и три-или поликарбонновых.

В этом случае каждой образовавшейся молекуле муравьиной кислоты в продуктах разложения озонида соответствует одна виниль-

ная или хлорвинильная группа в макромолекуле исходного полихлоропрена. Определение групп, характеризующих соединение звеньев в положении 1, 2 или 3, 4, сводится к количественному определению муравьиной кислоты.

Содержание звеньев в положении 1,4—4,1 или 4,1 определяется количеством янтарной кислоты.

Получение озона. Озон получался путем пропускания сухого кислорода через озонатор, состоящий из 12 элементов—трубок Сименса—Бертелло при разности потенциалов 13000 вольт и общей мощности 600 ватт [6, 12, 13].

При скорости подачи кислорода 15 л/час содержание озона в озонированном кислороде составляло около 5%. Концентрация озона в кислороде определялась йодометрически [13].

Подготовка образцов наирита к озонированию. Озонированию подвергались образцы наирита, полученные путем эмульсионной полимеризации хлоропрена в лаборатории по стандартному рецепту при температурах полимеризации 10, 20, 40 и 50°C, из них:

Образец № 1—	получен при температуре полимеризации	10°
№ 2—	„	20°
№ 3—	„	40°
№ 4—	„	50°

Физико-механическая характеристика вулканизатов стандартных малонаполненных смесей этих образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1

№№ образцов	Пластичность				Время вулканизации при 145° в мин.								
	после 5 мин. вальцевания	после 10 мин. вальцевания	стандартная смесь	после 50 мин. нагревания при 100°	15			30			45		
					прочность в кг/см ²	относит. удл. в %	ост. удл. в %	прочность в кг/см ²	относит. удл. в %	ост. удл. в %	прочность в кг/см ²	относит. удл. в %	ост. удл. в %
1	0,70	0,76	0,75	0,75	пористый			244	900	20	249	900	16
2	0,71	0,76	0,75	0,74	пористый			275	950	18	260	915	16
3	0,59	0,68	0,68	0,68	218	935	16	270	1000	14	238	930	12
4	0,54	0,67	0,67	0,66	240	950	16	269	970	16	283	900	12

Перед озонированием образцы тщательно очищались от примесей регуляторов, эмульгаторов, стабилизаторов и др. низкомолекулярных примесей. Ввиду плохой растворимости образцов невальцованного наирита, полученных при температурах полимеризации 40 и 50°, обычный способ очистки от примесей—растворение и осаждение полимера—применить не удалось. Очистка полимера от примесей проводилась экстрагированием ацетоном и абсолютным спиртом при температуре 30—35° в видоизмененном аппарате Сокслета с подачей горячих паров экстрагирующего агента для конденсации и охлаждения в верхнюю часть шарикового холодильника аппарата. Понижение темпера-

туры экстрагента было необходимо для предотвращения структурных изменений в полимере, происходящих во время экстракции при температурах кипения ацетона и спирта. Сушка образцов после экстракции проводилась в вакуум-сушильном шкафу при температуре 30—35° и остаточном давлении 30 мм рт. ст. до постоянного веса.

Озонирование образцов производилось в х. ч. хлороформе. Было установлено, что в условиях опытов хлороформ заметно окисляется смесью озона и кислорода до муравьиной кислоты. Во избежание ошибки специальными опытами была определена поправка на окисление растворителя.

Проверка окисляемости хлороформа. Окисляемость хлороформа озоном до муравьиной кислоты и муравьиного альдегида проверялась путем пропускания через хлороформ озонированного кислорода с той же скоростью, которая была выбрана для озонирования исследуемых образцов наирита (15 л/час), и продолжительностью 10—12 часов.

Проведенные опыты показали, что при обработке хлороформа озоном происходит его окисление до муравьиной кислоты, сопровождающееся выделением HCl—газа. Среднее количество муравьиной кислоты при озонировании 200 г хлороформа в течение 10 часов составило 0,015 г, что и учитывалось при расчетах результатов опытов.

Озонирование образцов полихлоропрена производилось на установке, изображенной на рисунке 1.

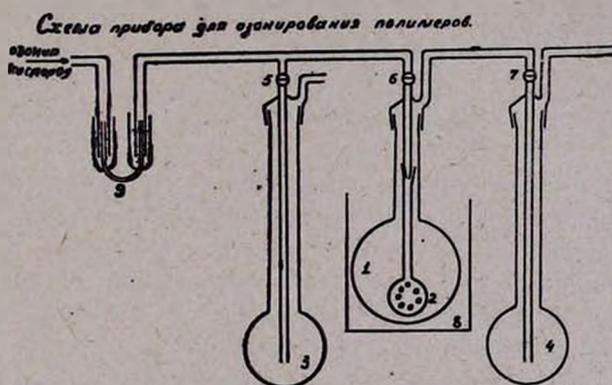


Рис. 1. 1—реактор емк. 300 мл, 2—барботер, 3—4—поглотители—пробирки для определения концентрации озона в газе до и после реактора (емк. 100 мл), 5—7—краны, 8—термостат, 9—ртутный затвор.

Очищенный от примесей образец наирита в количестве 10 г перед озонированием помещался в реактор (1), куда задавалось 200 г хлороформа. Содержимое реактора оставлялось в темноте для набухания и растворения наирита в течение суток, при комнатной температуре. Образцы, полимеризованные при температурах 10 и 20°, в хлороформе растворялись полностью, образуя 5%-ный раствор полимера.

Образцы, полимеризованные при температурах 40° и 50°, растворялись лишь частично, основная часть пробы оставалась в сильно набухшем состоянии, и гель переходил в раствор лишь после 3—4 часов озонирования.

Перед началом озонирования проводилась проверка концентрации озона в озонированном кислороде. Убедившись в том, что на установке получается кислород с нужной концентрацией озона (5%), газ со скоростью 15 л/час направлялся в реактор с исследуемым образцом. Реактор предварительно помещался в сосуд (8), охлаждаемый смесью ацетона и углекислоты.

Озонирование проводилось при температуре —20°.

Продолжительность озонирования 10 г наирита в указанных условиях составляла 12—14 часов.

Спустя 8—10 часов от начала озонирования раствор принимал голубую окраску. Лишь после этого газ, до и после реактора, подвергали анализу на содержание в нем озона. Если разница в объемах тиосульфита, пошедшего на титрование одинаковой по объему пробы газа до и после реактора не превышала 1 мл, то озонирование считалось законченным. Обычно для исчерпывающей полноты озонирования полимеров, после появления голубой окраски раствора, озон пропускался через раствор еще в течение 2 часов.

По окончании озонирования через систему в течение 15 минут пропускался кислород для полного вытеснения озона. Содержимое реактора переводилось в колбу для вакуумной отгонки хлороформа от озонида на водяной бане, при температуре 25—30° и остаточном давлении 12—15 мм рт. ст.

Свойства озонида. Озонид эмульсионного хлоропренового каучука представляет собой легкоплавящиеся кристаллы белого цвета с характерным резким запахом и, в отличие от озонида бутадиенового и других каучуков, не обладает взрывчатыми свойствами от удара, даже сильного. При соприкосновении с огнем озонид дает вспышку взрывного характера.

Разложение озонида с целью получения продуктов разложения в виде кислот проводилось 3%-ным раствором перекиси водорода. Круглодонная колба с озонидом после отгонки хлороформа заливалась 150 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, соединялась с обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. Раствор продуктов разложения имел светло-соломенную окраску. Осмоления продуктов разложения не наблюдалось. Обратный холодильник прибора для разложения озонидов соединялся с поглотительной склянкой Тищенко для улавливания газообразных продуктов разложения. Избыток перекиси водорода после разложения озонида разлагался платиновой чернью [14] при нагревании раствора на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов. Полнота разложения перекиси водорода проверялась качественной реакцией перекиси водорода с раствором йодистого калия. После разложения перекиси

раствор отфильтровывался от черни в заранее взвешенную колбу, и определялся вес фильтрата.

Анализ продуктов разложения озонида. а) *Муравьиная кислота* определялась весовым способом, основанным на получении осадка хлористой ртути (каломели) при восстановлении хлорной ртути муравьиной кислотой [6, 13].

б) *Определение янтарной кислоты* проводилось весовым способом путем отгонки (при температуре 40—45° и остаточном давлении 15 мм рт. ст.) воды и летучих кислот из взятой навески водного раствора, полученного при разложении озонида, и сушки остатка до постоянного веса. Остаток имел кристаллическое строение и слабо желтую окраску.

Попытка определения янтарной кислоты по разности между общей кислотностью водного раствора продуктов разложения и суммой кислотностей муравьиной и соляной кислот этого раствора не дала воспроизводимых результатов из-за невозможности сведения баланса по содержанию HCl, так как при озонировании хлороформного раствора наирита происходит отщепление молекул HCl-газа как от исследуемого наирита, так и от растворителя—хлороформа.

Сухой остаток янтарной кислоты характеризовался по кислотному числу и точке плавления. Точка плавления этого остатка для всех четырех исследуемых образцов находилась в пределах 174—178°, а кислотное число по КОН составляло 880—915. Для сравнения полученной характеристики янтарной кислоты с чистой янтарной кислотой проводилась перекристаллизация остатка из диоксана.

2 г янтарной кислоты растворялись при нагревании в 15 мл диоксана. Раствор обычно содержал небольшое количество хлопьев, возможно примесей поликарбоновых кислот, которые отфильтровались. По охлаждению до комнатной температуры в раствор в качестве затравки задавалось несколько кристаллов чистой янтарной кислоты. После 10-часового стояния при комнатной температуре из раствора выделялись кристаллы белого цвета. Кристаллы отделялись от маточника фильтрованием и промывались бензолом, плохо растворяющим янтарную кислоту и хорошо растворяющим сопутствующие вещества в маточнике. После промывки и сушки при температуре 40—50° получались кристаллы белого цвета с температурой плавления 183° и кислотным числом по КОН 950. Характеристика полученных кристаллов соответствовала чистой янтарной кислоте [15].

Для проверки воспроизводимости результатов озонолізу подвергались три пробы каждого образца. Результаты озонолиза исследуемых образцов приведены в таблице 2.

На основании полученных данных были вычислены средние значения содержания звеньев 1,4 и 1,2 (3,4) в исследуемых образцах и рассчитано их соотношение.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 2

№ обр.	№ опытов	Янтарная кислота в г	% содерж. звеньев в полож. 1,4	Муравьиная кислота в г	% содерж. звеньев в полож. 1,2 и 3,4	Примечание
1	1	12,54	94,2	0,204	3,92	с поправкой на окисляем. хлороформа
	2	12,40	93,1	0,199	3,83	
	3	12,45	93,3	0,213	4,10	
2	1	12,35	92,7	0,311	5,98	
	2	12,32	92,5	0,286	5,50	
	3	12,40	93,0	0,285	5,48	
3	1	—	—	0,371	7,14	
	2	12,20	91,5	0,386	7,43	
	3	12,08	90,7	0,368	7,08	
4	1	11,90	89,3	0,445	8,55	
	2	12,10	90,8	0,437	8,40	
	3	12,00	90,8	0,416	8,00	

Таблица 3

№ обр.	Янтарная кислота в г	% содерж. звеньев в пол. 1,4	Муравьиная кислота в г с учетом поправки на окисляемость хлороформа	% содержа-ние звеньев 1, 2 и 3, 4	Число звеньев 1,4, приход. на 1 звено 1, 2 или 3,4
1	12,46	93,9	0,205	3,94	26
2	12,36	92,7	0,294	5,65	18
3	12,14	90,6	0,375	7,21	14
4	12,00	90,0	0,432	8,21	12

Обсуждение результатов

Относительное содержание звеньев в наирите в положении 1,4 подсчитывалось менее трудоемким, чем обычно, способом, а именно: как отношение количества янтарной кислоты, найденного в результате озонлиза 10 г чистого эмульсионного полихлоропрена, к количеству янтарной кислоты (13,33 г), которое должно получиться при озонировании 10 г наирита, все звенья которого были бы соединены только в положении 1,4, т. е. линейно.

Суммарное относительное содержание звеньев 1,2 и 3,4 было найдено по аналогичному расчету, как отношение количества муравьиной кислоты, найденного в результате озонлиза 10 г чистого наирита, к количеству муравьиной кислоты (5,2 г), которое должно получиться при озонировании того же количества наирита, все звенья которого были бы соединены только в положении 1,2 и 3,4.

Из рассмотрения данных таблицы 3 видно, что с повышением температуры полимеризации хлоропрена с 10 до 50° количество муравьиной кислоты, а следовательно и содержание звеньев 1,2 и 3,4 в полимерах увеличивается с 3,94% до 8,30%, а отношение звеньев

1,4 к количеству звеньев в положении 1, 2 (3,4) уменьшается в 2 раза. Эти результаты указывают на то, что с повышением температуры полимеризации происходит нарушение регулярности структуры 1,4—1,4, вызываемое образованием звеньев, входящих в полимерную цепь в положении 1,2 и 3,4. Такое изменение порядка сочетания звеньев мономера в макромолекуле эмульсионного полихлоропрена заметно отражается на физико-химических и физико-механических свойствах полимеров; с повышением температуры полимеризации получают более жесткие и менее растворимые продукты. Как видно из таблицы 1, образец № 1, полимеризованный при 10°, имеет пластичность 0,70, тогда как пластичность образца № 4 составляет только 0,54. Образцы №№ 1 и 2 количественно растворялись в бензоле, в то время как образцы №№ 3 и 4 растворялись в бензоле только после пятиминутного вальцевания на стандартных лабораторных вальцах.

Кроме того, повышение температуры полимеризации приводит к образованию менее кристаллизующихся полимеров. Литературные данные по влиянию температуры полимеризации на структуру и физико-механические свойства полихлоропренов [2] показывают, что полимер, полученный эмульсионной полимеризацией при температуре 10°, при комнатной температуре затвердевает из-за кристаллизации за несколько часов, тогда как в случае неопрена, синтезированного при температуре 40°, для подобных изменений требуется несколько дней, причем образцы кристаллизуются в значительно меньшей степени.

Скорость вулканизации наиритов также зависит от температуры полимеризации мономера, т. к. скорость бессерной вулканизации полихлоропрена, как уже указывалось выше [10], определяется содержанием третичных атомов хлора в цепи, образующихся в случае присоединения хлоропрена в положении 1,2.

Таким образом, кристаллизруемость и скорость вулканизации полихлоропренов, а также и другие физико-механические и химические свойства как полимеров, так и вулканизатов, стоят в прямой зависимости от количества звеньев, соединенных в положении 1, 2 и 3, 4, содержание которых, при равенстве прочих условий, зависит, главным образом, от температуры полимеризации.

Сравнение полученных данных по суммарному содержанию звеньев 1, 2 и 3, 4 в наирите с данными Мейнарда и Мошеля для неопреновых латексов показывает, что, помимо температуры, на соотношение звеньев 1,4 и 1,2 (3,4) заметно влияют и рецептурные факторы.

В ы в о д ы

1. В эмульсионном полихлоропрене (наирите) методом озонирования определено соотношение звеньев в положении 1,4 и 1,2 (3,4) в зависимости от температуры полимеризации.

2. Установлено, что с повышением температуры полимеризации от 10 до 50° более чем вдвое увеличивается число звеньев в поло-

жени 1,2 и 3,4 (с 3,94 до 8,30%) и соответственно уменьшается во столько же раз число звеньев 1,4, приходящихся на одно звено 1,2 (3,4).

3. Нарушение регулярности структуры цепи заметно отражается на свойствах полихлоропрена и должно учитываться при выборе режимов получения этого вида синтетического каучука.

Ереванский филиал
ВНИИСК

Поступило 27 II 1961

Ն. Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ և **Ա. Ն. ԼՅՈՒԲԻՄՈՎԱ**

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ (ՆԱԻՐԻՏԻ) ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ (ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՂԹԱՅԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ)

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մինթետիկ կաուչուկների և նրանց վուլկանիզատների ֆիզիկա-քիմիական և մեխանիկական հատկություններն ընդհանրապես և պոլիքլորոպրեններին՝ մասնավորապես, բնորոշվում են մակրոմոլեկուլների ալիպիսի միկրոկառուցվածքով, որը ուղղակիորեն կախված է մոնոմերի պոլիմերացման շերմաստիճանից:

Ներկա աշխատանքում կատարված է էմուլսիոն պոլիքլորոպրենային շերմաստիճանի կաուչուկի շղթաների կառուցվածքի գծալուծյան վրա շերմաստիճանի ազդեցության ուսումնասիրությունը:

Պոլիմերային շղթայում 1,4—1,4 և 1,4—1,2 (3,4) դիրքում դասավորված քլորոպրենի օղակների քանակական գնահատման համար գործադրել ենք օզոնացման մեթոդը, ապա քանակապես որոշել ենք սաղաթթուն և մրջնաթթուն, որոնք համապատասխանում են 1,4 և 1,2 (3,4) օղակներին:

Հետազոտված են էմուլսիայում 10, 20, 40 և 50°C-ում քլորոպրենի պոլիմերացմամբ ստացված նաիրիտի նմուշները: Պարզված է, որ պոլիմերացման շերմաստիճանը 10-ից մինչև 50° բարձրացնելիս ավելի քան երկու անգամ ավելանում է քլորոպրենի 1,2 և (3,4) դիրքում եղած օղակների թիվը (3,94-ից մինչև 8,30%) և համապատասխանաբար նվազում է 1,2 և 3,4 մեկ օղակին ընկնող 1,4 օղակների թիվը:

Պոլիքլորոպրենի շղթայի կառուցվածքի կանոնավորության նշված խախտումը նկատելիորեն ազդում է սինթետիկ պոլիքլորոպրենային կաուչուկների հատկությունների վրա և պետք է հաշվի առնվի զանազան տեսակի նաիրիտներ և նրանցից էլ՝ վուլկանիզատներ ստանալիս, հատկապես բլուրեղանալու ընդունակության և վուլկանիզացիայի արագության տեսակետից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. W. Walker, W. E. Mochel, Rubb. Chem. Technol. 23, 652 (1950).
2. W. E. Mochel, J. B. Nichols. J. Am. Chem. Soc. 71, 3435 (1949).
3. G. T. Naynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci. 13, 69, 235 (1954).
4. C. Harries, „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, 1929.

5. *D. W. Fraga*, J. Polymer Sci. **41**, 138, 522 (1959).
6. *А. И. Якубчик, А. А. Васильев, А. И. Жабина*, ЖПХ **17**, 107 (1944).
7. *W. Carothers*, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).
8. *А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева*, ЖОХ **6**, 359 (1936).
9. *А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова*, ЖОХ **17**, 941 (1947).
10. *D. E. Andersen, P. Kovacic*, Ind. Eng. Chem. **47**, 1 (1955).
11. *E. P. Hartsfield*, Rubber and Plastics Age **38**, 11, 970 (1957).
12. *F. Ullmann*, Enzyklopädie der Technischen Chemie, **B. 8**, 239 (1931).
13. *В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг*, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов. Госхимиздат, Москва, 1951.
14. *Ю. В. Карягин, И. И. Ангелов*, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1955, 446.
15. *Beilsteins*, Handbuch der organischen Chemie **B. II**, 601 (1920).

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение XXVI. Синтез аминокетиленовых фенолов и их эфиров

На базе технически доступных винилацетиленовых спиртов и дивинилацетиленовых углеводородов в нашей лаборатории разработан общий метод синтеза ацетиленовых аминоксоединений.

Установлено, что первичные и вторичные амины, а также аммиак присоединяются к вышеуказанным винилэтинилкарбинолам и диенинам в положении 1,4 винилэтинильного радикала с образованием соответствующих алленовых аминоксоединений. Последние в условиях эксперимента под влиянием избытка амина изомеризируются в соответствующие ацетиленовые амины.

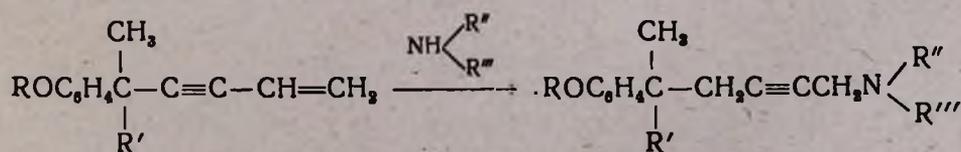
Показано, что эта реакция общая как для алифатических, алициклических, ароматических [1], гетероциклических [2] винилацетиленовых спиртов и их эфиров [3], так и для дивинилацетиленовых углеводородов [4].

Продолжая наши исследования в этой области, в данной работе мы поставили перед собой задачу осуществить реакцию присоединения аминов к винилэтинильному радикалу в соединениях, содержащих гидроксил в ароматическом ядре.

Для этой цели в качестве исходных соединений мы избрали винилацетиленовые фенолы и их эфиры, которые легко получают алкилированием фенола и его эфиров с помощью винилацетиленовых спиртов [5]; эфиры синтезируются также этерификацией винилацетиленовых фенолов [6].

Присоединение аминов к *п*-замещенным фенолам и их эфирам проводилось нагреванием смеси водных растворов соответствующих аминов и замещенных фенолов и их эфиров в течение 60—80 часов в стеклянной ампуле на кипящей водяной бане.

При взаимодействии водных растворов диметиламина и этиламина с диметилвинилэтинил-4-оксифенилметаном и метилэтилвинилэтинил-4-оксифенилметаном, как и следовало ожидать [1—4], получаются соответствующие аминокетиленовые фенолы (I—III):

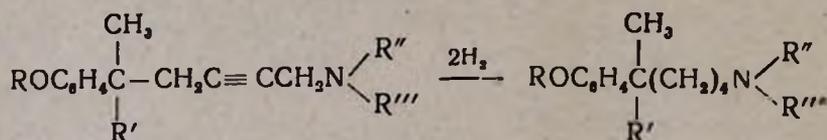


- I R=H, R'=R''=R'''=CH₃,
 II R=H, R'=C₂H₅, R''=R'''=CH₃

- III R=H, R'=CH₃, R''=H, R'''=C₂H₅
 IV R=H, R'=CH₃, R'' и R'''=пентаметилен
 V R=H, R'=C₂H₅, R'' и R'''=пентаметилен
 VI R=R'=R''=R'''=CH₃
 VII R=R''=R'''=CH₃, R'=C₂H₅
 VIII R=C₂H₅, R'=R''=R'''=CH₃
 IX R=C₃H₇, R'=R''=R'''=CH₃
 X R=C₄H₉, R'=R''=R'''=CH₃

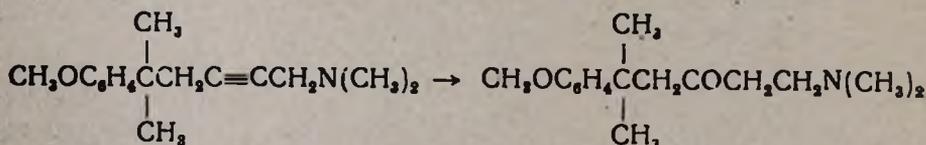
К указанным винилацетиленовым фенолам при тех же условиях присоединяется также пиперидин, но при этом выходы ожидаемых аминов (IV и V) низкие. Вышеописанным способом получены также аминокетиленовые фенолоэфиры (VI—X), но при этом установлено, что амины присоединяются к винилацетиленовым фенолам лучше, чем к их соответствующим эфирам.

Полученные ароматические аминокетоны (I и II) и их эфиры (VI и VII) при гидрировании в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного этилового спирта присоединяют по две молекулы водорода и образуют насыщенные аминокетоны и их эфиры соответственно (XI—XIV):



- XI R=H, R'=R''=R'''=CH₃
 XII R=H, R'=C₂H₅, R''=R'''=CH₃
 XIII R=R'=R''=R'''=CH₃
 XIV R=R''=R'''=CH₃, R'=C₂H₅

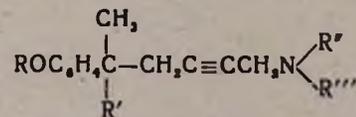
Показано, что при нагревании аминокетиленового эфира (VI) в растворе разбавленной серной кислоты в присутствии сернистой ртути он, аналогично другим β-ацетиленовым аминам, подвергается гидратации с образованием соответствующего β-аминокетона [7]:



Экспериментальная часть

Присоединение аминов к винилацетиленовым фенолам. Смесь винилацетиленового фенола и водного раствора соответствующего амина нагревалась в запаянной стеклянной ампуле в течение 60—65 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в слабом

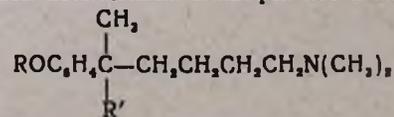
Константы аминокетиленовых фенолов и их эфиров



R	R'	R''	R'''	Кол-во исходных веществ в 2		Время в час.	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% N				Т. пл. пикрата в °С	
				винилац. карб.	амин.							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	200	60	62	145—146	3	1,5426	0,9836	73,98	72,25	6,28 6,36	6,06				
H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	25	150	65	50	147	2,5	1,5470	0,9925	78,28	76,06	5,67 5,26	5,71	11,78 11,66	11,81		124—125
H	CH ₃	пентаметилен		10	33	50	15	193	2					4,86 4,75	5,16				
H	C ₆ H ₅	пентаметилен		10	35	46	15	195	3					4,30 4,40	4,91				
H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	20	180	80	25	160—162	4	1,5465	0,9836	73,98	72,25	5,48 5,51	6,06				
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	30	180	60	50	153—154	5	1,5258	0,9655	77,88	76,07	5,52 5,82	5,71				
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	10	120	70	30	152	3	1,5344	0,9785	82,32	80,68	5,95 6,01	5,40	11,90 12,00	11,40		93—95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20	180	70	25	145—146	5	1,5292	0,9725	82,16	80,68	5,57 5,89	5,40				
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20	180	75	35	150—151	3	1,5150	0,9480	86,85	85,30	4,65 4,98	5,12				
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17	170	75	35	178—180	6	1,5380	0,9725	91,02	89,91	4,70 4,73	4,87				

Таблица 2

Константы насыщенных аминифенолов и их эфиров



R	R'	Кол-во исходных веществ		Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		% N				Т. пл. пикрата в °С
		ацетилен. амино-соед. в г	водорода в л							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	C ₂ H ₅	3,5	0,64	15	78	145—146	3,5	1,5095	0,9529	78,16	77,95	5,29 5,41	5,62			
CH ₃	CH ₃	2,5	0,49	22	88	147—150	5	1,5079	0,9322	79,60	78,07	5,78 5,64	5,62	12,03 11,89	11,71	181—182
CH ₃	C ₂ H ₅	1,5	0,28	26	79	145	2	1,5108	0,9505	82,68	82,68	5,52 5,33	5,32			118
H	CH ₃	2	0,41	28	80	т. пл.	95—97	--	—	—	—	5,90 5,75	5,95			

вакууме на водяной бане при 45°. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы соответствующих аминокетиленовых фенолов приведены в таблице 1.

Присоединение аминов к эфирам винилацетиленовых фенолов.

Присоединение амина к эфирам винилацетиленовых фенолов проводилось аналогично вышеописанному. После удаления избытка амина органическое основание высаливалось поташом, экстрагировалось эфиром, сушилось сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы соответствующих эфиров аминокетиленовых фенолов приведены в таблице 1.

Гидрирование аминокетиленовых фенолов и их эфиров. Соответствующее количество аминокетиленового фенола или его эфира гидрировалось в спиртовом растворе в присутствии платинового катализатора. Константы насыщенных аминфенолов и их эфиров приведены в таблице 2.

Гидратация 1-диметиламино-5-метил-5-п-метоксифенилгексина-2. Смесь 70 мл 10%-ной серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 5 г 1-диметиламино-5-метил-5-п-метоксифенилгексина-2 при непрерывном перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 8 часов при 60—65°, затем высаливалась поташом, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Т. кип. 163—164 при 5 мм; n_D^{20} 1,5172; d_4^{20} 1,0016. M_{RD} найдено 79,45, вычислено 79,81.

Найдено %: N 4,94, 5,21

$C_{16}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,32.

Т. пл. оксалата 77—78° (из эфира).

Найдено %: C 61,59; H 7,52

$C_{18}H_{27}O_4N$. Вычислено %: C 61,2; H 7,65.

Семикарбазон выпадает в виде масла и не кристаллизуется.

В ы в о д ы

1. Установлено, что амины присоединяются к винилацетиленовым фенолам и их эфирам; при этом образуются соответствующие аминокетиленовые фенолы и их эфиры.

2. Показано, что полученные аминокетиленовые фенолы и их эфиры в среде абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора поглощают по две молекулы водорода и превращаются соответственно в предельные аминфенолы и их эфиры.

3. При гидратации 1-диметиламино-5-метил-5-*n*-метоксифенилгексина-2 образуется 1-диметиламино-5-метил-5-*n*-метоксифенилгексан-3-он.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 II 1961

Ս. Հ. Վարդապետյան, Ս. Կ. Վարդապետյան և Շ. Օ. Բազապետյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXVI: Ամինոացետիլենային ֆենոլների և ցրանց երբեքների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ո մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ ամինները միանալով վինիլացետիլենային սպիրտներին և ղիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին նախ առաջացնում են միջանկյալ ալիենային ամիններ, որոնք ապա իզոմերանում են համապատասխան ացետիլենային ամինամիացություններին:

Շարունակելով մեր հետազոտությունները այդ բնագավառում, ներկա աշխատանքում հաղորդվում է այն մասին, որ ամինները միանում են նաև վինիլացետիլենային ֆենոլներին և նրանց եթերներին ու առաջացնում են համապատասխան ամինոացետիլենային ֆենոլներ կամ նրանց եթերները:

Հաստատված է, որ ամինները ավելի լավ ելքով են միանում վինիլացետիլենային ֆենոլներին քան նրանց եթերներին:

Ստացված ացետիլենային ամինոֆենոլների և նրանց եթերների հիդրոմով պատրաստվել են համապատասխան հազեցած ամինամիացություններ, իսկ նրանցից մեկի հիդրատացիայով ստացվել է β -ամինոկետոն: Ստացված տվյալները անալոզ են մեր կողմից նախկինում հալոնարերած օրինաչափություններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 10 (1956), ХН 10, 347 (1957).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 185 (1958).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958); 13, 141 (1960).
5. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Ф. И. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941 62; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 392.
6. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37 (1959).

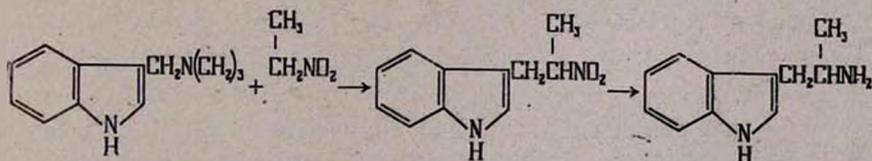
А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян и Г. Т. Татевосян

Синтез и некоторые фармакологические свойства α -метилтриптамина и его 5-метоксипроизводного

Исследование биологических свойств замещенных β -фенилэтил-аминов показало, что соединения этого ряда, имеющие метильную группу при α -углеродном атоме боковой цепи, медленно окисляются моноаминоксидазой. Некоторые соединения такого строения (фенамин, эфедрин и др.) являются ингибиторами аминоксидазы.

Результаты исследования биологических свойств индолилалкиламинов указывают, что та же закономерность наблюдается и в ряду аминопроизводных индола [1, 2]. Известно, что в ароматическом ядре биогенных аминов и алкалоидов индольного ряда нередко содержатся метоксильные группы; описаны серотониноподобные свойства некоторых аналогов триптамина, содержащих метоксильные группы в различных положениях бензольного кольца [1, 3]. Целью настоящей работы являлось предварительное исследование влияния метоксильной группы, находящейся в положении 5 индольного ядра, на дезаминируемость триптамина и α -метилтриптамина, а также изучение влияния этих аминокислотных соединений на активность аминоксидазы.

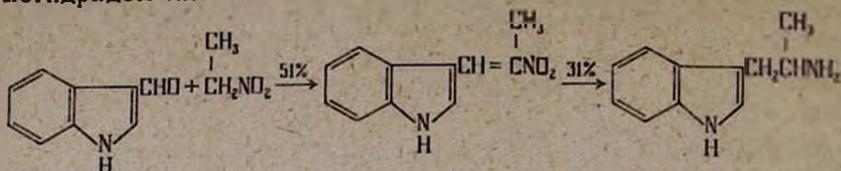
Методы синтеза триптамина, содержащих алкильный радикал в α -положении боковой цепи, основаны на применении нитроалканов. Так, Снайдер и Катц [4] получили α -метилтриптамин алкилированием нитроэтана грамином в присутствии едкого натра и последующим каталитическим восстановлением образовавшегося нитросоединения:



В первой стадии этого синтеза основным продуктом реакции был продукт диалкилирования нитроэтана, содержащий два остатка грамина, а выход продукта моноалкилирования составлял всего 20%. Такой же выход указывается авторами и для следующей стадии—восстановления нитросоединения. Амин, полученный Снайдером и Катцом, был нечист, так как он плавился при 80°, между тем как чистый α -метилтриптамин плавится, как это было установлено позже [5], при 98—99°.

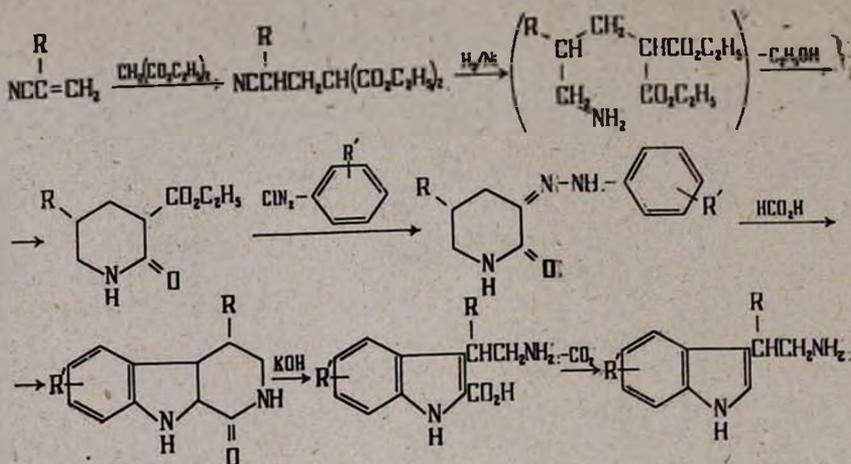
Более удовлетворительные результаты были получены Эйшем и Раггом [5], которые конденсировали нитроэтан с индол-3-альдегидом

в присутствии бензиламина и затем восстановили нитропропенилидол алюминогидридом лития:



Однако и в этом случае выходы, особенно в стадии восстановления ненасыщенного нитросоединения, были недостаточно высоки.

Одним из наиболее удобных методов синтеза замещенных триптамина является в настоящее время метод Абрамовича и Шапиро [6], изображаемый следующей схемой:



Несмотря на некоторые ограничения, встречающиеся иногда в последних стадиях омыления и декарбоксиирования, этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами синтеза триптамина. Основное его преимущество, отмечавшееся авторами [6], заключается в том, что при получении замещенных в бензольном кольце триптамина исходными веществами являются не малодоступные замещенные индолы, наличие которых необходимо при пользовании другими методами, и в частности методами Снайдера—Катца и Эйша—Рагга, а гораздо более доступные замещенные анилины.

Абрамович и Мухновский [7] показали, что этим методом могут быть получены и триптамина, алкилированные в β -положении этиламинной цепи; конденсировав малоновый эфир с метакрилонитрилом (в приведенной выше схеме $R=CH_3$), авторы по той же схеме синтезировали β -метилтриптамин.

Применение этого метода в синтезе α -метилтриптамина и его 5-метокси-производного требовало некоторого изменения первых стадий. Так как в этом случае ключевое промежуточное вещество—карбэтоксиперидон (V) должен содержать метильную группу в положении 6, очевидно, что промежуточный β -аминоэфир не мог быть

Строение соединения (V) было подтверждено его щелочным гидролизом и декарбокислированием в 6-метилпиперидон-2 (VI). Так как температура плавления последнего оказалась на 3—4° выше указанной в литературе [10], лактам (VI) был восстановлен алюмогидридом лития в dl- α -пипеколин (VII), идентифицированный в виде хлоргидрата.

Дальнейшие стадии синтеза осуществлялись в соответствии с общей схемой синтезов Абрамовича и сотрудников. Взаимодействием замещенного карбэтоксипиперидона (V) с хлористым фенилдиазонием и хлористым *n*-метоксифенилдиазонием при pH=5 с выходами в 77,5% и, соответственно, 53,5% были получены 3-фенилгидразон (VIII) и 3-*n*-метоксифенилгидразон (VIIIa) 2,3-диоксо-6-метилпиперидина. Кипячением с 85%-ной муравьиной кислотой монофенилгидразоны (VIII) и (VIIIa) были циклизированы в 3-кето-5-метил-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболин (IX) и его 10-метоксипроизводное (IXa). Соединения (IX) и (IXa) омылены кипячением с водно-спиртовым раствором едкого натра в аминокислоты (X) и, соответственно, (Xa), которые декарбокислированы кипячением с разбавленной соляной кислотой. Конечные продукты синтеза— α -метилтриптамин (XI) и 5-метокси- α -метилтриптамин (XIa) получены с выходами в 69,1 в 68,1% соответственно и идентифицированы в виде пикратов и хлоргидратов.

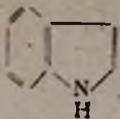
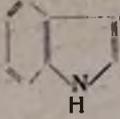
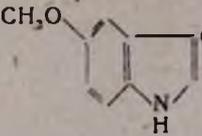
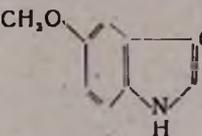
Описанная схема синтеза может быть использована и для получения других производных триптамина, замещенных в боковой цепи и в индольном ядре. Как уже указывалось, кетозфир (III), синтезированный из дихлорбутена, был ранее получен Маннихом конденсацией диметиламинобутанона с малоновым эфиром. Конденсацией малонового эфира с другими β -аминокетонами, получаемыми диалкиламинометилированием кетонов по Манниху, могут быть получены аналоги кетозфира (III), из которых могут быть синтезированы гомологи триптамина, замещенные при обоих углеродных атомах боковой цепи. Работа в этом направлении проводится в настоящее время в нашей лаборатории.

Далее были изучены атакуемость синтезированных соединений, а также 5-метокситриптамина моноаминоксидазой мозга *in vitro* и их влияние на активность этого фермента в опытах *in vivo*.

В первой серии опытов источником моноаминоксидазы служил гомогенат мозга белых крыс. Гомогенат мозга в фосфатном буфере центрифугировался в течение 30 минут при 1500 г. 0,5 мл двукратно разведенного надосадочного слоя гомогената и 0,05 мл 0,05 М раствора изучаемого вещества янкубировались в течение 1 часа при 37° в атмосфере кислорода. О дезаминировании судили по количеству выделившегося аммиака. Аммиак определялся диффузионным методом Конвея фотоэлектроколориметрически [11]. Для сравнения был взят триптамин. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Деаминарование триптамина и его аналогов аминоксидазой мозга крыс

№№ препаратов	Вещество	Количество N_2 в $\gamma \pm$ с. о.* (среднее из 3 опытов)
1	 $CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$ (триптамин)	1.8 ± 0.02
2	 $CH_2CHNH_2 \cdot HCl$ CH_3	1.1 ± 0.035
3	 $CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$	1.93 ± 0.035
4	 $CH_2CHNH_2 \cdot HCl$ CH_3	1.07 ± 0.09
контроль	(взамен субстрата добавлено 0,05 мл дистиллированной воды)	$1,1 \pm 0.2$

* с. о.—стандартная ошибка

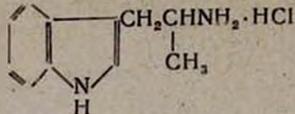
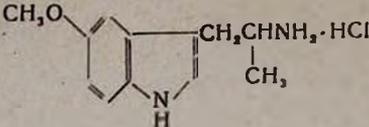
Как видно из таблицы, вещества, содержащие метильную группу в α -положении, а именно α -метилтриптамин (препарат № 2) и 5-метокси- α -метилтриптамин (препарат № 4), в этих условиях не подвергались деаминарованию; количество выделившегося азота близко к количеству, выделившемуся в контрольных опытах. В то же время 5-метокситриптамин (препарат № 3) деаминируется со скоростью, близкой к скорости деаминарования триптамина (препарат № 1).

Для изучения влияния препаратов № 2 и № 4 на активность моноаминоксидазы мозга вещества вводились белым мышам подкожно в дозах 10 и 50 мг/кг. Контрольной группе животных вводили физиологический раствор. Спустя 20 минут животные забивались и удалялся мозг. Фермент был получен описанным выше методом. Субстратом служил триптамин. Об активности фермента судили по количеству выделившегося азота, как описано выше. Результаты наблюдений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние препаратов № 2 и № 4 на активность аминоксидазы мозга белых мышей *in vivo*.

Препараты введены в дозах 10 и 50 мг/кг за 20 минут до удаления мозга; контрольная группа мышей получила физиологический раствор (0,1 мл/10 г). В каждом опыте по 5 мышей

№№ препаратов	Вещество	Доза в мг/кг	Количество N ₂ в γ ± с. о.
контроль			2,2±0,1 (2)
2		10	2,0 (1)
		50	2,2 (1)
4		10	2,75±0,05 (2)
		50	2,9 (1)

В скобках—число опытов

Было отмечено, что α-метилтриптамин (препарат № 2) в дозах 10 и 50 мг/кг значительного влияния на активность моноаминоксидазы мозга не оказывает. Это наблюдение совпадает с данными, полученными ранее другими исследователями [2]. В то же время оказалось, что гомогенат мозга животных, получивших 5-метокси-α-метилтриптамин (препарат № 4) обладал более выраженным дезаминирующим действием на триптамин, чем гомогенат, полученный от контрольных животных; отмечалось выделение азота в количествах больших, чем в контроле. В самом гомогенате (без субстрата) увеличение содержания азота не отмечено. По-видимому, 5-метокси-α-метилтриптамин способен активировать моноаминоксидазу мозга *in vivo*.

Экспериментальная часть

γ-Хлоркритилмалоновый эфир (II) получен по прописи Вихтерле [8] конденсацией дихлорбутена (I) с малоновым эфиром.

γ-Кетобутилмалоновый эфир (III). К 248,5 г (1 моль) γ-хлоркритилмалонового эфира при перемешивании и охлаждении ледяной водой на каплям прибавлено 140 мл концентрированной серной кислоты, после чего смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов. Выделение хлористого водорода за это время почти полностью прекратилось. Смесь обработана 500 мл ледяной воды и частично нейтрализована постепенным прибавлением 250 г поташа. Выделившийся продукт трижды экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт небольшим количеством воды, затем разбавленным раствором поташа, снова водой и высушен сернокислым натрием.

После удаления эфира остаток перегнан в вакууме; получено 144,4 г (62,8% теоретического количества) бесцветного масла с т. кип. 142—144° при 5 мм; по литературным данным [9], т. кип. 154—158°/10 мм; d_4^{20} 1,0721; n_D^{20} 1,4315. MR_D найдено 55,63. $C_{11}H_{18}O_5$. MR_D вычислено 56,08.

Найдено %: С 57,61; Н 7,78
 $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 57,39; Н 7,80.

6-Метил-3-карбэтоксипиперидон-2 (V). Гомогенная смесь 230 г (1 моль) кетозфира (III), 104,5 г (1,5 моля) хлористоводородного гидроксилamina, 82,5 г (0,6 моля) поташа, 300 мл спирта и 450 мл воды оставлена на двое суток, после чего трижды экстрагирована эфиром. Эфирный раствор тщательно промыт водой и высушен над серноокислым натрием. После удаления эфира осталось 245 г сырого оксима (IV) в виде вязкого светло-желтого масла.

245 г (1 моль) сырого оксима прогидрированы в 380 мл абсолютного спирта в присутствии 45 г никеля на окиси хрома при и 100 атм. После прекращения поглощения водорода (6 часов) створ отфильтрован от катализатора, спирт удален и остаток разогнан в вакууме.

В интервале 120—145° при 6 мм перегнался 51 г смеси побочных продуктов в виде пропитанного маслом кристаллического вещества. После небольшой промежуточной фракции при 175—180°/6 мм собрано 81,58 г второй фракции в виде бесцветной вязкой жидкости, которая при стоянии также закристаллизовалась.

Первая фракция (т. кип. 120—145°/6 мм) промыта гексаном и затем перекристаллизована из того же растворителя; получено 27,9 г бесцветных листочков с т. пл. 86—87°.

Найдено %: С 63,23; Н 9,61; N 12,24
 $C_9H_{11}ON$. Вычислено %: С 63,71; Н 9,73; N 12,38.

Смешанная проба этого вещества с 6-метилпиперидоном-2 (VI) (см. ниже) плавилась без депрессии.

Вторая фракция (т. кип. 175—180°/6 мм) представляла собой 6-метил-3-карбэтоксипиперидон-2 (V), плавящийся при 60—62° и полученный с выходом в 44,1% теоретического количества.

Найдено %: С 58,31; Н 8,05; N 7,32
 $C_9H_{15}O_3N$. Вычислено %: С 58,36; Н 8,18; N 7,56.

6-Метилпиперидон-2 (VI). Раствор 27,7 г (0,15 моля) кетозфира (V) и 10,5 г (0,175 моля) едкого кали в 260 мл воды оставлен на ночь при комнатной температуре. На следующий день раствор отфильтрован, подкислен соляной кислотой до кислой реакции на конго и выпарен на водяной бане досуха. Твердый остаток трижды экстрагирован абсолютным спиртом, спиртовый раствор отфильтрован, и растворитель полностью удален. Оставшееся вещество нагревалось на масляной бане при 100—110° до полного прекращения вспенивания,

и остаток сублимирован при 60—80 /20 м.м. После перекристаллизации сублимата из эфира получено 8,9 г (52,6% теоретического количества) бесцветных листочков с т. пл. 87—88°. Для 6-метилпиперидона-2 в литературе [10] указана т. пл. 84°.

Найдено %: С 63,93; Н 9,87; N 12,11
 $C_8H_{11}ON$. Вычислено %: С 63,71; Н 9,73; N 12,38.

dl-α-Пипеколин (VII). К раствору 2,25 г алюмогидрида лития в 300 мл эфира при перемешивании по каплям прибавлен раствор 8 г лактама (VI) в 55 мл диоксана. Смесь кипятилась в течение 6 часов, после чего оставлена на ночь. После разложения водой и фильтрования эфирный раствор продукта восстановления промыт разбавленной соляной кислотой. Солянокислый раствор подщелочен прибавлением избытка твердого едкого натра, амин экстрагирован эфиром, и эфирный раствор высушен над едким кали. После удаления эфира оставшееся масло перегнано при атмосферном давлении. Получено 4,2 г бесцветной жидкости с т. кип. 116—118°; для *dl-α-пипеколина* в литературе [12] указана т. кип. 117—118°.

Хлоргидрат — т. пл. 207—208°; по литературным данным [12], т. пл. 206—207°.

Найдено %: Cl 25,95
 $C_8H_{13}N \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 26,19.

3-Фенилгидразон 6-метил-2,3-диоксопиперидина (VIII). Раствор 21 г (0,11 моля) кетозфира (V) и 7 г едкого кали в 250 мл воды был оставлен на ночь при комнатной температуре, затем отфильтрован и охлажден в ледяной бане до 0°. При перемешивании к нему прибавлено небольшими порциями 450 мл раствора хлористого фенилдиазония, приготовленного из 12 г анилина, 10 г азотистокислого натрия и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Кислотность смеси была доведена до pH = 5 постепенным прибавлением 45%-ного раствора уксуснокислого натрия. Смесь перемешивалась в температурном интервале 0—10° в течение 4 часов, после чего оставлена на ночь. Оранжевого цвета осадок отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. После перекристаллизации из спирта получено 19,1 г (77,5% теоретического количества) почти бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 220—221°.

Найдено %: С 66,05; Н 7,20; N 19,24
 $C_{12}H_{15}ON_3$. Вычислено %: С 66,35; Н 6,91; N 19,35.

3-п-Метоксифенилгидразон 6-метил-2,3-диоксопиперидина (VIIIa). Описанным выше способом из 21 г кетозфира (V) и раствора хлористого *p*-метоксифенилдиазония, приготовленного из 15,8 г *p*-анизидина, 10 г азотистокислого натрия и 30 мл соляной кислоты, получено 15 г (53,5% теоретического количества) перекристаллизованного из спирта *p*-метоксифенилгидразона (VIIIa) в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 205°.

Найдено %: С 63,52; Н 6,88; N 17,16
 $C_{13}H_{11}O_2N_3$. Вычислено %: С 63,13; Н 6,88; N 17,00.

5-Метил-3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-3-карболин (IX). Раствор 13 г (0,06 моля) фенилгидразона (VIII) в 60 мл 85%-ной муравьиной кислоты кипятился с обратным холодильником в течение 1 часа. При разбавлении охлажденного раствора 200 мл воды выпал светло-окрашенный осадок, который был отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе; получено 11,1 г (79,7% теоретического количества) вещества, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 218—219°.

Найдено %: С 72,22; Н 6,00; N 14,27
 $C_{13}H_{12}ON_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 6,00; N 14,00.

5-Метил-10-метокси-3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-3-карболин (IXa). Кипячением 12,3 г (0,05 моля) 3-п-метоксифенилгидразона (VIIIa) с 50 мл 85%-ной муравьиной кислоты, описанным выше путем получено 9,9 г (86,8% теоретического количества) светло-розового кристаллического вещества, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 263°.

Найдено %: С 67,95; Н 6,33; N 12,13
 $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: С 67,82; Н 6,09; N 12,17.

3-(2'-Аминопропил-1')-индол-2-карбоновая кислота (X). Раствор 4,5 г (0,0225 моля) замещенного тетрагидрооксокарболина (IX) и 11 г едкого кали в 100 мл 50%-ного спирта кипятился в течение 6 часов, после чего спирт полностью отогнан и оставшийся щелочной раствор подкислен уксусной кислотой до pH=6—7. Получено 4 г (81,6% теоретического количества) аминокислоты (X), которая после перекристаллизации из воды (кипячение с углем) плавилась с разложением при 256°.

Найдено %: С 66,43; Н 6,44; N 12,58
 $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: С 66,04; Н 6,42; N 12,84.

3-(2'-Аминопропил-1')-5-метоксииндол-2-карбоновая кислота (Xa). Кипячением в течение 7 часов 9 г (0,04 моля) замещенного тетрагидрооксокарболина (IXa) с водно-спиртовым раствором едкого кали получено 6,7 г (69,7% теоретического количества) аминокислоты (Xa), которая после перекристаллизации из воды плавилась с разложением при 252—254°.

Найдено %: С 62,82; Н 6,52; N 10,95
 $C_{13}H_{16}O_3N_2$. Вычислено %: С 62,90; Н 6,45; N 11,28.

α-Метилтриптамин (XI). Раствор 2,1 г (~0,01 моля) аминокислоты (X) в 70 мл 10%-ной соляной кислоты кипятился с обратным холодильником в течение 3 часов. Охлажденный раствор подщелочен едким натром, и выделившийся амин экстрагирован эфиром. Эфирный

раствор высушен едким кали, и большая часть эфира удалена. Из остатка выделилось 1,2 г (69,1% теоретического количества) α -метилтриптамина в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 98—99°; в литературе указана т. пл. 97—98° [5].

Найдено %: С 75,86; Н 8,09; N 15,82
 $C_{11}H_{11}N_2$. Вычислено %: С 75,86; Н 8,05; N 16,09.

Хлоргидрат—т. пл. 203—204°.

Найдено %: Cl 17,09
 $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 16,86.

Пикрат—т. пл. 220—221°; в литературе указана [13] т. пл. 222—223°.

Найдено %: N 17,63
 $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 17,37.

5-Метокси- α -метилтриптамин (XIa). В тех же условиях декарбоксилированием 5 г (0,02 моля) аминокислоты (Ха) получено 2,8 г (68,1% теоретического количества) бесцветных игл с т. пл. 100—101°; в литературе [13] указана т. пл. 102°.

Найдено %: С 70,53; Н 7,76; N 13,48
 $C_{12}H_{16}ON_2$. Вычислено %: С 70,58; Н 7,84; N 13,72.

Хлоргидрат—т. пл. 210°.

Найдено %: Cl 14,76
 $C_{12}H_{16}ON_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 14,77.

Пикрат—т. пл. 197°; в литературе [13] указана т. пл. 196—197°.

Найдено %: N 14,00
 $C_{12}H_{16}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 13,73.

В ы в о д ы

Разработан новый вариант синтеза Абрамовича и Шапиро, пригодный для получения триптаминов, метилированных в α -положении боковой цепи; этим путем синтезированы α -метилтриптамин и его 5-метоксипроизводное.

Изучена атакуемость синтезированных соединений и 5-метокситриптамина моноаминоксидазой мозга крыс *in vitro*, а также исследовано их влияние на активность этого фермента в опытах *in vivo*.

Ա. Գ. Թերզյան, Ռ. Ռ. Սաֆրագբեկյան, Ռ. Ս. Սուբիանյան և
Գ. Ց. Թազևոյան

α-ՄԵԹԻԼՏՐԻՊՏԱՄԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ 3-ՄԵԹՕԲՍԻ-ԱՄԱՆՑՑԱԼԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԱՐՍԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն էր սինթեզել α-մեթիլտրիպտամին և 5-մեթօքսի-α-մեթիլտրիպտամին և ուսումնասիրել այդ ամինների դեզամինացումը, ինչպես նաև նրանց ազդեցությունը մոնոամինօքսիդազայի վրա:

α-Մեթիլտրիպտամինի և նրա մեթօքսի-ածանցյալի սինթեզը իրագործված է Արրամովիչի և Շապիրոյի մեթոդի մի նոր տարբերակի օգնությամբ, որը հնարավոր է դարձնում այդ մեթոդի օդտագործումը կողքի շղթայի α-դիրքում մեթիլացված տրիպտամինների սինթեզում:

Փորձերը 10 մկգ ցուլց ավին, որ α-մեթիլտրիպտամինը և նրա մեթօքսի-ածանցյալը չեն դեզամինացվում սպիտակ առնետների ուղեղի մոնոամինօքսիդազայի ազդեցության տակ: δ-Մեթօքսի-α-մեթիլտրիպտամինի ներարկումը սպիտակ մկներին (10 մգ/կգ) նպաստում է ուղեղի մոնոամինօքսիդազայի ակտիվության բարձրացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. R. Vane, Brit. J. Pharm. Chemotherapy **14**, 87 (1959).
2. Е. И. Кузнец, В. С. Шашков, Л. С. Тер-Вартанян, М. Н. Преображенская, Н. И. Суворов, Т. Т. Сычева, М. Н. Шукина, ДАН СССР **136**, 1231 (1961).
3. R. B. Barlow, J. Khan, Brit. J. Pharm. Chemotherapy **14**, 265 (1959).
4. H. R. Snyder, L. Katz, J. Am. Chem. Soc. **69**, 3140 (1947).
5. A. S. F. Ash, W. R. Wragg, J. Chem. Soc. **1958**, 3887.
6. R. A. Abramovitch, D. Shapiro, J. Chem. Soc. **1956**, 4589.
7. R. A. Abramovitch, J. M. Muchnowski, Can. J. Chem. **38**, 554 (1960).
8. O. Wichterle, Chem. Listy **37**, 180 (1943).
9. C. Mannich, J. P. Fourneau, Ber. **71**, 2090 (1938).
10. R. Kuchn, D. Jerchel, Ber. **76**, 413 (1943).
11. В. Э. Горкин, М. А. Романова, Биохимия **24**, 826 (1959).
12. W. H. Tallent, V. L. Stromberg, E. C. Horning, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6361 (1955).
13. S. Pietra, G. Tacconi, Farmaco (Pavia), Ed. sci. **13**, 893 (1958) [C. A. **53**, 21875 (1959)].

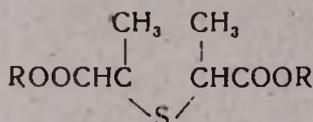
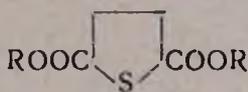
А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и А. Н. Оганесян

Исследования в области производных тиофена и тетрагидротиофена

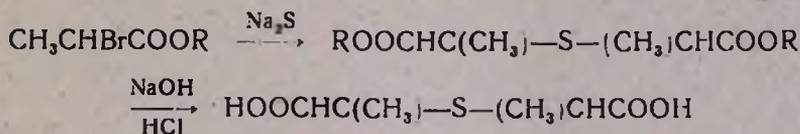
Сообщение II. Синтез аминоэфиров тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты

В предыдущем сообщении были описаны некоторые аминоэфиры тетрагидротиофен-2,5-дикарбоновой кислоты, обладающие кураризирующими свойствами [1].

Продолжая изыскания новых курареподобных соединений в ряду серусодержащих веществ и с целью выяснения влияния тетрагидротиофенового гетероцикла на кураризирующее действие аминоэфиров, мы наметили синтез их аналогов с разомкнутым тетрагидротиофеновым кольцом:



Исходная тиобис-(α -метил)-уксусная кислота, описанная ранее Ловеном [2], была получена действием сульфида натрия на метиловый эфир α -бромпропионовой кислоты с последующим омылением промежуточного метилового эфира этой кислоты:



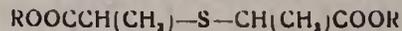
Хлорангидрид тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты, полученный действием хлористого тионила на бензольный раствор кислоты, был введен в реакцию с аминспиртами, и полученные аминоэфиры очищены через хлористоводородную соль.

Для испытания биологических свойств приготовлены растворимые в воде соли—хлоргидраты и йодалкилаты, из которых удалось кристаллизовать только несколько солей.

Формулы аминоэфиров и некоторые их физико-химические константы приведены в таблице 1.

Изучение курареподобных свойств, проведенное в отделе фармакологии нашего института Асратяном, показало, что соединения в виде четвертичных аммониевых солей обладают кураризирующей активностью, уступающей, однако, по силе действия соответствующим

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. при 2 мм	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		А н а л и з в %							
					вычис- лено	найдено	C		H		N		S	
							вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	61,4	185-187	1,0445	1,4660	86,01	84,95	52,48	52,80	8,80	8,91	8,73	8,50	10,00	10,30
-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	66,4	192-195	1,0187	1,4670	104,40	102,50	57,42	57,65	9,63	9,57	7,44	7,09	8,51	8,63
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	83,9	191-194	1,0377	1,4700	95,24	93,68	55,14	55,22	9,25	9,49	8,04	7,80	9,20	9,30
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	89,3	200-203	0,0023	1,4664	113,71	111,87	59,37	59,23	9,96	9,94	6,93	7,13	7,92	7,85
-CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	60,9	205-207	0,9910	1,4621	104,48	104,45	57,42	57,82	9,63	9,66	7,44	7,21	8,51	8,81
-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	65,0	215-217	1,0130	1,4130	122,15	119,80	61,08	60,81	10,25	10,45	6,47	6,57	7,41	7,60
-CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	83,0	215-218	0,9904	1,4625	113,71	112,39	59,37	59,82	9,96	10,08	6,93	6,67	7,92	7,85
-CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	86,7	222-225	0,9744	1,4632	132,19	130,24	62,57	62,31	10,50	10,28	6,08	6,03	6,96	7,20
-CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	76,3	195-198	0,9836	1,4620	113,71	113,07	59,37	59,05	9,96	9,80	6,93	6,89	7,92	8,19
-CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	85,4	205-207	0,9810	1,4630	132,19	129,34	62,57	62,63	10,50	10,74	6,06	6,26	6,96	6,75

производным тетрагидротиофена. Наиболее активным и менее токсичным оказался дийодметилат диметиламиноэтилового эфира тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты.

Таким образом, расщепление тетрагидротиофенового цикла привело к снижению курареподобных свойств аминоэфиров.

Экспериментальная часть

Метиловый эфир тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты. К 33,4 г (0,2 моля) метилового эфира α -бромпропионовой кислоты в 100 мл метилового спирта при перемешивании приливают раствор 25,2 г (0,105 моля) сульфида натрия в 40 мл воды. По окончании прибавления реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 2 часов, отгоняют при перемешивании спирт и остаток экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 135—140°/18 мм. Выход 14,9 г или 72,7% теории; d_4^{20} 1,1431; n_D^{20} 1,4652. M_{RD} найдено 49,89, вычислено 50,14.

Найдено %: С 47,01; Н 6,54; S 15,28

$C_8H_{14}O_4S$. Вычислено %: С 46,59; Н 6,84; S 15,54.

Тиобис-(α -метил)-уксусная кислота. 41,2 г (0,2 моля) метилового эфира тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты омыляют 20 г (0,5 моля) едкого натра в 60 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5 часов, по охлаждению экстрагируют эфиром и водный слой обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выделенная кислота полностью растворяется в воде, поэтому отгоняют под уменьшенным давлением возможно большее количество воды и остаток многократно экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 201—202°/1 мм.

Выход 26,7 г или 75% теории. При стоянии кислота закристаллизовывается и плавится при 110—112°.

Найдено %: С 40,43; Н 5,64; S 18,13

$C_8H_{10}O_4S$. Вычислено %: С 40,44; Н 5,66; S 17,99.

Хлорангидрид тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты. К раствору 44,5 г (0,25 моля) кислоты в 200 мл абсолютного бензола приливают 66 г хлористого тионила (20% избыток) в 100 мл того же растворителя и кипятят на водяной бане в течение 10 часов. Отгоняют под уменьшенным давлением избыток хлористого тионила, бензол и остаток перегоняют в вакууме при 112—115°/5 мм. Выход 45 г или 71,2% теории; d_4^{20} 1,3024; n_D^{20} 1,5000. M_{RD} найдено 48,57, вычислено 47,63.

Найдено %: С 33,70; Н 4,05; Cl 32,55; S 14,73

$C_8H_8O_2Cl_2S$. Вычислено %: С 33,51; Н 3,75; Cl 32,97; S 14,91.

Аминоэфиры. К 0,05 моля хлорангидрида в 100 мл абсолютного бензола при помешивании приливают раствор 0,1 моля аминок спирта

в 100 мл того же растворителя. Смесь кипятят на водяной бане в течение 6 часов и по охлаждению обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции на конго. Отделив водный слой, насыщают его поташом, приливают 1—2 мл раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

В ы в о д ы

С целью исследования курареподобных свойств синтезировано 10 аминэфиров тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты.

В качестве промежуточного вещества получен не описанный в литературе хлорангидрид тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1961

Ա. Լ. Միջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Ն. Օսկանեան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԹԻՈՑԵՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈԹԻՈՑԵՆԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: Թիոբիս-(α -մեթիլ)-բացախարքիի ամինուկսերենների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախկին հաղորդման մեջ նկարագրված էին տետրահիդրոթիոֆեն-2,5-երկկարբոնաթթվի ամինուկսերեններ, որոնք օժտված են կուրարենման հատկություններով:

Շարունակելով հետազոտությունները ձեռք պարունակող կուրարենման հատկություններ ունեցող նյութերի սինթեզի բնագավառում և նպատակ ունենալով պարզել տետրահիդրոթիոֆենալին հետերոցիկլի ազդեցությունը, մենք ձեռնարկեցինք նախկինում ուսացված ամինուկսերենների ալիպիտի անալոզների սինթեզը, որոնց թթվալին մասը կարելի է դիտել իբրև ճեղքված տետրահիդրոթիոֆենալին մնացորդ:

Ելանյութ հանդիսացող թիոբիս-(α -մեթիլ)-քացախաթթուն, որը նաև նկարագրված է Լուկենի կողմից, ստացված է նատրիումի սուլֆիդի և α -բոմպրոպիոնաթթվի էսթերի փոխազդեցությունից:

1 Աղյուսակում բերված են սինթեզված միացությունների ֆորմուլաները և մի քանի տվյալներ ֆիզիկո-քիմիական հատկությունների մասին:

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունը կատարված է մեր ինստիտուտի ֆարմակոլոգիական բաժնում Հասարակայնի կողմից: Այս հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ տետրահիդրոթիոֆենի օղակը ճեղքվելուց հետո, ամինուկսերենների հատկությունները անհայտանում են:

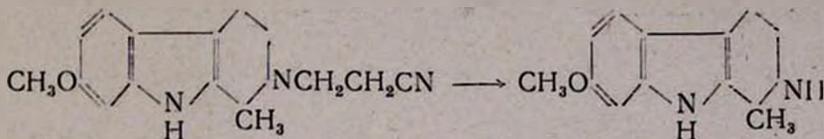
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, В. Е. Бадалян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 63 (1960).
2. Loven, J. Prac. Chem. [2] 78, 70 (1908).

С. Г. Агбалян

Изучение реакции децианэтилирования в ряду 1,2,3,4-тетрагидро-β-карболинов

Ранее нами было показано, что при попытке получения Ру-N-(β-карбокситил)-тетрагидрогармина щелочным гидролизом Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина был неожиданно получен тетрагидрогармин, т. е. произошла реакция децианэтилирования [1]:



В тех же условиях щелочного гидролиза Ind-N-(β-цианэтил)-гармин не подвергался децианэтированию. В условиях кислотного гидролиза оба вещества гладко превращались в соответствующие кислоты, т. е. не претерпевали децианэтирования.

Реакция децианэтирования сравнительно мало изучена, но она характерна не только для веществ, цианэтированных по азоту. В настоящее время имеются данные о децианэтировании по сере, кислороду и углероду.

Децианэтирование может быть осуществлено различными средствами: пиролизом, восстановлением, действием воды, едких щелочей, органических соединений на продукты цианэтирования.

Известно несколько случаев децианэтирования гетероциклических аминов, например, N-(β-цианэтил)-морфолина при каталитическом восстановлении [2]; N,N'-бис-(β-цианэтил)-дикетопиперазина—при кипячении с щелочными агентами [3].

Наши опыты показали, что Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармин подвергается децианэтированию также при кипячении в воде с анилином [4].

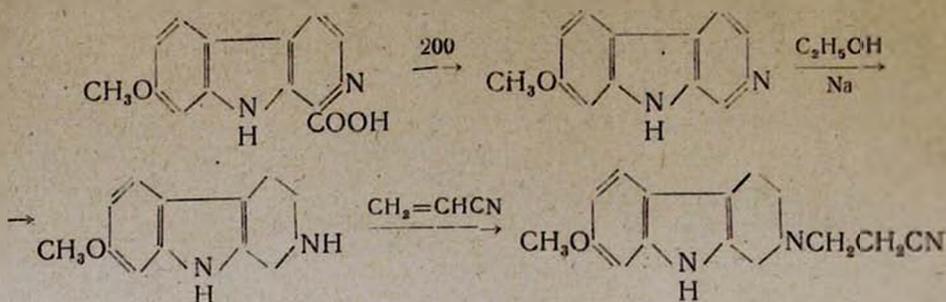
Попытка децианэтирования Ind-N-(β-цианэтил)-гармина в тех же условиях не увенчалась успехом.

Хорошо известно, что в условиях щелочного гидролиза N-(β-цианэтил)-пиперидин легко превращается в N-(β-карбокситил)-пиперидин [5].

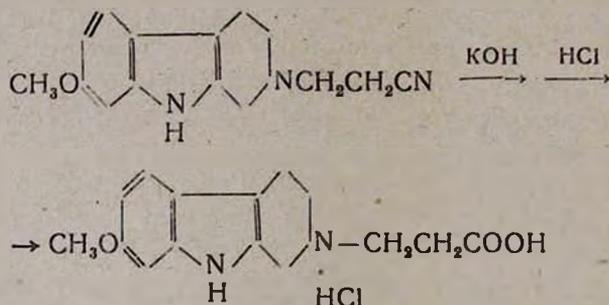
В то же время Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармин, в основе которого лежит циклическая система пиперидиндола (тетрагидропиперидиндола), подвергается реакции децианэтирования.

Казалось вероятным, что подобная разница может быть вызвана лабилизирующим влиянием электронодонорной α -метильной группы пиперидинового ядра тетрагидрогармина.

Для проверки этого предположения цианэтилированию был подвергнут тетрагидроноргармин, полученный нами из норгарминкарбоновой кислоты по следующей схеме:



При щелочном гидролизе $\text{Pu-N-(}\beta\text{-цианэтил)-тетрагидроноргармина}$ была получена кислота — $\text{Pu-N-(}\beta\text{-карбоксиэтил)-тетрагидроноргармин}$, образование которой подтверждается данными инфракрасной спектроскопии (полоса поглощения карбонильной группы при $\lambda = 1690 \text{ см}^{-1}$, а гидроксильной — $\lambda = 2700 \text{ см}^{-1}$).



Полученные данные дают право сделать вывод о том, что, действительно, α -метильная группа в тетрагидрогармине способствует реакции децианэтилирования.

По-видимому, механизм децианэтилирования $\text{Pu-N-(}\beta\text{-цианэтил)-тетрагидрогармина}$ сводится к разрыву N-C -связи под влиянием комбинированного эффекта электроноакцепторной нитрильной группы, вызывающей протонизацию водорода у α -углерода, а также скопления избыточного отрицательного заряда у азота пиперидинового ядра, обусловленного электронодонорным эффектом α -метильной группы.

Тэйлор и др. [6] полагают, что вода должна оказывать каталитический эффект при децианэтилировании, так как она служит переносчиком протона согласно следующему уравнению:

Смешанная проба с тетрагидрогармином не дала депрессии температуры плавления. Выход 0,7 г (62,5%).

В водном фильтрате пробой с бромной водой и розовым раствором перманганата определили наличие акрилонитрила.

Децианэтилирование Р_у-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина в присутствии анилина. В колбе, снабженной механической мешалкой и холодильником, кипятили 2,89 г Р_у-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина с 9,3 г анилина и 150 мл воды. После двадцатичасового кипячения отфильтровали образовавшиеся кристаллы с т. пл. 197°. Выход 0,6 г (26%). После перекристаллизации из спирта т. пл. 198—199° (лит. 199°—для тетрагидрогармина). Смешанная проба с тетрагидрогармином не дала депрессии (т. пл. 199°).

Норгармин получен из норгарминкарбоновой кислоты [7]. Последняя получена нами по Перкину и Робинзону [7] и имеет указанную ими т. пл. 258°. Корецкая, Данилов и Уткин нашли для нее т. пл. 234° [8].

Тетрагидроноргармин. 2,02 г норгармина с т. пл. 218° растворили в 300 мл абсолютного этилового спирта и восстановили при кипении 20 г металлического натрия. Добавили 200 мл воды, отогнали спирт почти нацело. Осевший тетрагидроноргармин отфильтровали, отмыли тщательно от щелочи, высушили и перекристаллизовали из спирта. Т. пл. 198°, выход 1,5 г (72,8%).

Найдено %: С 71,75; Н 6,40; N 13,95
 $C_{12}H_{14}ON_2$. Вычислено %: С 71,95; Н 6,98; N 13,86.

Пикрат—оранжевые легкие игольчатые кристаллы с т. пл. 232 (с разл.).

Найдено %: N 16,41
 $C_{18}H_{17}O_8N_3$. Вычислено %: N 16,26.

Р_у-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармин. Взяли в реакцию 1,01 г тетрагидроноргармина и 5 мл акрилонитрила. После 4-часового кипячения и отгонки акрилонитрила в вакууме прибавили эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали и промыли эфиром. После перекристаллизации из спирта получили 0,7 г вещества с т. пл. 192°.

Найдено %: С 70,27; Н 6,49; N 16,52
 $C_{15}H_{17}ON_2$. Вычислено %: С 70,61; Н 6,72; N 16,48.

Пикрат—кристаллы ярко-желтого цвета с т. пл. 276° (с разл.).

Найдено %: N 14,12
 $C_{21}H_{20}O_8N_6$. Вычислено %: N 14,47.

Хлоргидрат Р_у-N-(β-карбокситил)-тетрагидроноргармина. 0,3 г Р_у-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармина и 10 мл 10%-ного едкого кали кипятили 8—10 часов. Образовавшуюся однородную реакционную массу охладили, разбавили 100 мл воды и подкислили соляной кислотой до кислой реакции на конго.

При стоянии осели желтые кристаллы гидрата хлоргидрата Ру-N-(β-карбоксиэтил)-тетрагидроноргармина—0,21 г, т. пл. 249°.

Найдено %: С 54,50; Н 6,32; N 8,25; Cl 10,8
 $C_{15}H_{19}O_3N_2Cl \cdot H_2O$. Вычислено %: С 55,00; Н 6,40; N 8,52; Cl 10,80.

В ы в о д ы

1. С целью выяснения влияния α-метильной группы на прочность N—С-связи в Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармине синтезирован Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармин и осуществлен его щелочной гидролиз.

2. Показано, что α-метильная группа делает связь N—С более лабильной к гидролитическому расщеплению.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 25 IV 1961

Ս. Գ. Աղբալյան

**ԴԵՑԻԱՆԷԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
 1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՒ-Բ-ԿԱՐԲՈԼԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ**

Ա մ ֆ ո ֆ ու լ մ

Ցույց է արված, որ հիմնալին հիդրոլիզի պայմաններում Ру-N-(β-ցիան-էթիլ)տետրահիդրոհարմինը, որի հիմքում ընկած է տետրահիդրոպիրիդին-դոլի ցիկլիկ սիստեմը, վեր է ածվում տետրահիդրոհարմինի, ալինքն տեղի է ունենում դեցիանէթիլման ռեակցիա:

Հալտնի է, որ նույն պայմաններում N-(β-ցիանէթիլ)պիրոլիդինը սապոնանում է մինչև թթու:

Թվում էր, թե այդ տարբերությունը կարող է կախված լինել տետրահիդրոհարմինի էլեկտրադոնոր α-մեթիլ խմբի ազդեցությունից:

Այդ ենթադրությունը ստուգելու համար մենք ցիանէթիլցիցինք տետրահիդրոհարմինը:

Հիմնալին հիդրոլիզի պայմաններում Ру-N-(β-ցիանէթիլ) տետրահիդրոնորհարմինից զույգացավ Ру-N-(β-կարբոքսիէթիլ) տետրահիդրոնորհարմին: Ստացված տվյալները մեզ իրավունք են տալիս եզրակացնելու, որ իրոք տետրահիդրոհարմինի α-մեթիլ խումբը նպաստում է դեցիանէթիլմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, С. Г. Агбалаян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 297 (1960).
 2. O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 (1949).
 3. П. Ф. Буцкус, ЖОХ 30, 1814 (1960).
 4. П. Ф. Буцкус, ЖОХ 30, 1321 (1960).
 Известия XIV, 3—7

5. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений 2. Госхимиздат, Москва, 1952, 47.
6. K. M. Taylor, W. H. Selser, P. D. Montgomery, R. A. Hughes, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5333 (1959).
7. W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. **1912**, 1775.
8. Н. И. Корецкая, А. В. Данилов, Л. М. Уткин, ЖОХ **27**, 542 (1957).

ԽՐՈՒԿԱԿ

ԳԻՏԱԿԱՆ ՍԵՍԻԱ ԼԵՆԻՆԱԿԱՆՈՒՄ

1960 թ. նոյեմբերի 18—20 Լենինականում տեղի ունեցավ Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի գիտական սեսիան, նվիրված Հայաստանում Սովետական կարգերի հաստատման 10-ամյակին:

Սևոխան բացվեց Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Լ. Մնջոյանի զեկուլումով, որը նվիրված էր Հայաստանում բիոլոգիական ակտիվ նյութերի քիմիայի զարգացման հիմնական հարցերին: Ինչպես նշեց զեկուլցողը, մինչև Սովետական կարգերի հաստատումը և հատկապես մինչև Ֆարմացևտիկ լաբորատորիայի և հետազոտում՝ Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի հիմնադրումը Հայաստանում բիոլոգիական ակտիվ նյութերի քիմիա փաստորեն գոյություն չուներ: Այժմ գիտությունն արդ ճյուղի զարգացումը և առաջընթացը իր ճանաչումն է գտել ոչ միայն Սովետական միությունում, այլև նրա սահմաններից դուրս: Ինստիտուտում սինթեզվել և բիոլոգիական ստուգման են ենթարկվել ավելի քան 9000 օրիգինալ քիմիական միացություններ: Այդ քրտնաջան աշխատանքի շնորհիվ ստեղծվել են ոչ միայն բժշկական պրակտիկայում լայնորեն կիրառվող բազմաթիվ դեղանյութեր, այլև հայտնաբերվել են քիմիական կառուցվածքի և բիոլոգիական ակտիվության միջև եղած մի շարք օրինաչափություններ, որոնք հնարավորություններ են տալիս իրագործել որոշակի ազդեցություն ունեցող դեղանյութերի նպատակադրված սինթեզը:

Կուրարենման նյութերը և նրանց սինթետիկ անալոգները զեկուլցումով հանդես եկավ արոմատիկ միացությունների բաժնի վարիչ Հ. Լ. Մնջոյանը: Վիրաբուժանների կողմից ընդհանուր ճանաչություն գտած կուրարենման դիտիլին պրեպարատը ստեղծելուց հետո, մեծ աշխատանք է կատարվել երկարատև ազդող, և հատկապես շնչառական մկանները չթուլացնող նոր կուրարենման պրեպարատների սինթեզի ուղղությունը: Ստացված մի շարք դեղանյութեր (պիրոկլոլին, բրոմոտիլին և այլն) գտնվում են կլինիկական փորձարկման շրջանում:

Գրոֆեսոր Գ. Ա. Մեղնիկյանը հանգամանորեն վերլուծեց ժամանակակից անեսթեզիոլոգիայի բնագավառում մկանային ուլաքսանտենների կիրառման խնդիրները: Կլինիկայում մկանային ուլաքսանտենների գործածության մասին հանդես եկավ պրոֆեսոր Հ. Ս. Գևորգյանը: Հատուկ հետաքրքրություն առաջացրեց զեկուլցողի զեկավարած վիրաբուժական կլինիկայում՝ դիտիլինի և նրա անալոգների կիրառման մեծ փորձի ամփոփումը:

Հիպոտենզիվ նյութերի ֆարմակոլոգիային էր նվիրված բիոլ. գիտ. թեկնածու Վ. Մ. Ավագյանի զեկուլցումը:

Գիտական սեսիայի երկրորդ նիստում զանգվերոնի և նրա անալոգների սինթեզը՝ զեկուլցումով հանդես եկավ հետերոցիկլիկ № 1 բաժնի վարիչ Վ. Գ.

Աֆրիկյանը: Գանգլերոնը բազմակողմանի ֆարմակոլոգիական ազդեցութիւն ունեցող պրեպարատ է: Կլինիկայում հատուկ ուշադրութեան է արժանացել գանգլերոնի սրտի պսակաձև անոթները լայնացնելու ընդունակութիւնը: Ի տարբերութիւն մինչ այժմ կիրառվող դեղանյութերի (նիտրոգլիցերին և այլն), գանգլերոնը կանխում է պսակաձև անոցների նոր սպազմների առաջացումը: Այս բուժիչ հատկութեան շնորհիւ գանգլերոնը լայն կիրառում է գտել ստենոկարդիա (կրծքային հեղձուկ) հիվանդութեան բուժման ժամանակ: Գանգլերոնի շուրջ 800 անալոգների սխտեմատիկ սինթեզը և ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնը հնարավորութիւն է տվել ընարել մի շարք առավել ակտիվ միացութիւններ:

Գանգլերոնի ֆարմակոլոգիական ազդեցութեան մանրադննին վերլուծութեան էր նվիրված բիոլ. գիտ. թեկնածու Ն. Ն. Հակոբյանի զեկուցումը:

Գանգլերոնի ազդեցութեան տակ ուժեղ փոփոխութեան է ենթարկվում աղեստամոքսային ուղիների հյութարտադրութեան և մոտորիկայի ընթացքը: Այդ տեսակետից հետաքրքիր էին Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ թղթադից-անդամ Ս. Ա. Միրզոյանի ներկայացրած էքսպերիմենտալ տվյալները: Պարզվել է, որ գանգլերոնի և նրա անալոգների ազդեցութեան ուժը և ուղղութիւնը կախում ունեն ոչ միայն դեղնութիւնների դոզայից, այլև աղեստամոքսային ուղիների ֆունկցիոնալ վիճակից, ընդ որում որոշակի տարբերութիւն կա աղեստամոքսային ուղիների զանազան հստակածների քանակային մեջ:

Սպազմոլիտիկ նյութերի սինթեզին և նրանց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութեան էին նվիրված քիմ. գիտ. թեկնածու Հ. Լ. Պապայանի և բիոլ. գիտ. թեկնածու Ռ. Ռ. Սաֆրազեկյանի զեկուցումները:

Այդ ուղղութեամբ ինստիտուտում կատարած հետևողական ժշխատանքի շնորհիւ ստեղծվել են նոր դեղանյութեր (արիենալ, ֆուբրոմեզան, կվատեւերոն, ցիպենամ և այլն) որոնք կիրառվում են, կամ գտնվում են կլինիկական փորձարկման շրջանում լայնպիսի հիվանդութիւնների բուժման ժամանակ, որոնց զարգացման մեջ մեծ նշանակութիւն է տրվում հարթ մկանաթելերի կծկմանը (բրոնխիալ տասթմա, հիպերտոնիա և այլն):

Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտում ստուգվում է նաև սինթեզված պրեպարատների ազդեցութիւնը զանազան հիվանդածին մանրէների և միաբջջանների վրա: Այդ ուղղութեամբ կատարված աշխատանքի մի հատվածի մասին, «Պալարախտի քիմիոթերապիան» զեկուցումով հանդես կկալ բիոլ. գիտ. թեկնածու Լ. Գ. Ժուրուլին: Ձեկուցողը նշեց, որ չնայած ակտիվ դեղանյութերի առկայութեանը (պասկ, ֆտիվազիլ, ստրեպտոմիցին) պալարախտի քիմիոթերապիայի հարցը չի կորցրել իր աշխատանքութիւնը, որովհետև վերոհիշյալ դեղանյութերի հանդեպ պալարախտի հարուցիչները ժամանակի ընթացքում ձեռք են բերել քիմիոկայանութիւն:

Ինստիտուտում կատարված քրտնաջան աշխատանքի շնորհիւ ստեղծվել են մի քանի ակտիվ պրեպարատներ, որոնք մանրազննին փորձնական հետազոտութիւններից հետո կներկայացվեն կլինիկական կիրառման համար:

Գիտական սեսիայի բոլոր զեկուցումները լավեցին մեծ հետաքրքրութեամբ: Սեսիան հնարավորութիւն տվեց ծանոթացնել Ռեսպուբլիկայի երկրորդ քաղաքի աշխատավորներին և հատկապես բժշկական աշխատողներին բիոլոգիական ակտիվ նյութերի քիմիայի և ֆարմակոլոգիայի ընազանառում նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ձեռք բերած նվաճումներին:

Վ. Մ. Ավագյան

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Общая и физическая химия	
<i>А. А. Мантшиян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян</i> —О поведении метильного перекисного радикала в реакции низкотемпературного окисления метана	185
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян</i> —Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение IX. Изучение влияния некоторых катионов на кинетику реакции персульфат-диэтиламин	197
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян</i> —Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах.—Сообщение X. Изучение действия катионов Cu^{+2} и Ag^{+} на кинетику реакций персульфат-аминспирты	209
Неорганическая и аналитическая химия	
<i>К. А. Костянян</i> —Исследование эффекта двух щелочей при электропроводности расплавленных борных стекол	217
<i>М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Э. А. Акопян, С. А. Бабаян, М. С. Арвшатян</i> —Изучение изменения основных минералов нефелино-сиенитовой породы при её щелочной обработке	231
<i>М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян</i> —Получение метасиликата кальция. Сообщение III. Получение метасиликата кальция обескремниванием натриево-калиевого щелочнокремнеземистого раствора известью	237
Органическая химия	
<i>Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова</i> —Исследование микроструктуры эмульсионного полихлоропрена (наирита) методом озонирования (влияние температуры полимеризации на строение цепи)	243
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадаян</i> —Химия винилацетилена. Сообщение XXVI. Синтез аминоацетиленовых фенолов и их эфиров	255
<i>А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян</i> —Синтез и некоторые фармакологические свойства α -метилтриптамина и его 5-метоксипроизводного	261
<i>А. Л. Миджоян, В. Г. Афркин, А. Н. Оганесян</i> —Исследования в области производных тиофена и тетрагидротииофена. Сообщение II. Синтез аминоэфиров тиобис-(α -метил)-уксусной кислоты	273
<i>С. Г. Агбальян</i> —Изучение реакции децианэтилирования в ряду 1, 2, 3, 4-тетрагидро- β -карболинов	277
<i>Хроника</i>	283

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

ԸՆԳԿԱՆՈՒՐ և ՓԻՂԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Ա. Ա. Մանրաշյան, Ռ. Ի. Մոշկինա, Ա. Բ. Նալլանդյան—Մեթանի ջածր ջերմաստիճանային օքսիդացման սեպիցիայում մեթիլային պերօքսիդային ռադիկալի վարքի մասին 185
- Հ. Հ. Զայրիկյան, Ն. Բ. Բեյլերյան—Ջրային լուծույթներում ամինների հետ կալիումի պերսուլֆատի սեպիցիայի կինետիկան: Հաղորդում IX: Մի քանի կատիոնների ազդեցությունը ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-դիէթիլամին սեպիցիայի կինետիկայի վրա 197
- Հ. Հ. Զայրիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան—Ամինների հետ կալիումի պերսուլֆատի սեպիցիաների կինետիկան ջրային լուծույթներում: Հաղորդում XI: Ag⁺ և Cu⁺² իոնների կատալիտիկ ազդեցությունը ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-ամինոսպիրտներ սեպիցիայի կինետիկայի վրա 209

Ս.ՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՎԱԿՈՒԹՅԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Կ. Ա. Կոստանյան—Երկու ալկալիների էֆեկտի ուսումնասիրումը հալված բորատային ապակիները էլեկտրահաղորդականության ժամանակ 217
- Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նուջրյան, Զ. Ա. Հակոբյան, Ս. Ա. Բարսյան, Մ. Ս. Արևշատյան—Նեֆելինային սիենիտների հիմնական բաղկացուցիչ հանքատեսակների կրած փոփոխության ուսումնասիրումը նրանց հիմնային մշակման պրոցեսում 231
- Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Գ. Գալստյան—Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը: Հաղորդում III: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը նատրիում-կալիումական սիլիկատային հիմնային լուծույթները կրով սիլիկատիզելիս 237

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Ն. Ս. Լեբեդև, Ա. Ն. Լյուբիմովա—Էմուլսիոն պոլիքրոոպրենի (նաիրիտի) միկրոկառուցվածքի հետազոտությունը օդոնացման մեթոդով (պոլիմերիզացիայի ջերմաստիճանի ազդեցությունը շրթայի կառուցվածքի վրա) 243
- Ս. Հ. Վորոյանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղանյան—Վինիլաքսետիլենի թմրման: Հաղորդում XXXVI: Ամինաացետիլենային ֆենոլների և նրանց եթերների սինթեզը 255
- Ա. Գ. Թեբրյան, Ռ. Ռ. Սաֆրագրեկյան, Ռ. Ս. Սուբիտայան, Գ. Տ. Թադևոսյան—2-Մեթիլտրիպտամինի և նրա 5-մեթօքսիածանցյալի սինթեզը և նրանց մի քանի ֆարմակոլոգիական հատկությունները 261
- Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան—Հեադոտություններ թիոֆենի և աեարահիդրոթիոֆենի բնագավառում: Հաղորդում III: Թիոբիտ (2-մեթիլ) քացախաթթվի ամինաէթերների սինթեզ 273
- Ա. Գ. Աղբալյան—Դեցիանէթիլացման սեպիցիայի ուսումնասիրությունը 1,2,3,4-տետրահիդրո-β-կարբոլինների շարքում 277