

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻՈ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալուայան,
Հ. Գ. Բարայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարայան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Չալոբկյան, Ա. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян,
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.
Татевосян (ответ. редактор), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24



Сдано в производство 3/ХІІ 1963 г. Подписано к печати 21/ІІ 1964 г.
ВФ 06540. Заказ 481, изд. 2375, тираж 800, объем 7,5 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян 24

Ըճգիւանուր և ֆիզիկական քիմիա

Լ. Ն. Սաղոյան — Նիկել-օքսիդային էլեկտրոդի աշխատանքի մեխանիզմի մասին 3

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Ն. Կարապետյան, Ք. Տ. Ղուկասյան — Պերօքսիդներով մթնոլորտի և ֆորմիա-իոնի օքսիդացման հնարավորութեան մասին 7

Հ. Հ. Զալիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Ք. Տ. Ղուկասյան — Cu^{2+} իոնների ներկայութեամբ ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով ֆորմիա-իոնի օքսիդացման մեխանիզմը 14

Հ. Հ. Զալիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Է. Ռ. Սարուխանյան — Բենզոիլ պերօքսիդ-զինքիլումինի առկայության դրա լուծիչի ազդեցութեանը 21

Անօրգանական և անօրգանիկ քիմիա

Հ. Գ. Բարսյան, Վ. Տ. Կարապետյան — Նատրիումի և կալիումի սիլիկատները ջրային լուծույթներին ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները: 1) Կալիումի սիլիկատի ջրային լուծույթի էլեկտրահաղորդականութեանը և մածուցիկութեանը 20

Վ. Մ. Քառայան, Ժ. Մ. Ասատույան — Սելենի և Թելուրի հարակից նստեցումը երկաթի հիդրօքսիդի հետ: III: Սելենի և Թելուրի համատեղ հարակից նստեցումը 38

Վ. Մ. Քառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի ազանական կոմպլեքսի շաղագրութեան հարցի շուրջը: IV 46

Օրգանական քիմիա

Ա. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամզյան, Ի. Մ. Ռոստոմյան — Դիմիտրիացետիլենի և նրա հալօգենային ածանցյալների քիմիան: XVI: Գոլիտերաբլոբրիտացետիլենի կառուցվածքի և նրա մի քանի առկայութեան մասին 55

Ա. Գ. Մացոյան, Գ. Մ. Գոգոյան, Գ. Հ. Ժամկոյան — Տիկլիկ և համատեղ պոլիմերացումը: XXVI: I: Դիմիտրի- և զիմեթալիումի մի քանի N-առկայված ածանցյալների սինթեզը տիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրութեանը 63

Ա. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Ստայան, Գ. Օ. Մաղարյան, Ա. Հ. Նշաբյան — Մուլֆոթթուների էսթերները: XIII: Տիկլիտերաբլոբրիտացետիլենի մի քանի ածանցյալների սինթեզը 69

Վ. Վ. Դովլարյան, Ձ. Ձ. Ջերբյան — Հերբիլիտների սինթեզը: X: α -էթիլ-(քլորմեթիլ)- α -ցիլօքսիմեթօքսիմեթիլացետոբաթթուների էթիլային էսթերների սինթեզը 75

Վ. Վ. Դովլարյան, Ք. Օ. Զարբյան — Հերբիլիտների սինթեզը: XI: Օ-Արօքսիտացետիլդիէթիլթթուների և նրանց մի քանի ածանցյալների սինթեզը 81

Ա. Լ. Մնջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Լ. Գ. Սոլումիցա, Ա. Ե. Կալայրյան — Ֆուրանի ածանցյալները: XXX: Տեղակայված α -ցիտանֆուրանների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները 89

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շաղբարյան — Վիսիլացետիլենի քիմիան: XLVI: Հիդրօզիտանային օդակ պարունակող դիմիտրացետիլենային նոսր սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները 95

Քիմիական սեխնուագիտ

Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ա. Գ. Էքմեկչյան, Գ. Մ. Բեյլեան — Գոլիդիլիլ-սպիրտի նիտրումը 105

Կարճ հաղորդումներ

Ա. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — δ -Տիանդալերիտ-թթվի ստացման լաբորատորիական եղանակ 107

Խորհրդակ

Գ. Ա. Մկրտիչյան — Խորհրդակցութեան, նվիրված կվտակութեան և նրա կլիսիկական օգտագործման վերաբերյալ 111

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Л. Н. Сагоян</i> — О механизме работы окисно-никелевого электрода	3
<i>Н. М. Бейлерян, Ф. А. Карапетян, Т. Т. Гукасян</i> — О возможности окисления муравьиной кислоты и формиат-иона перекисями	7
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян</i> — Механизм окисления формиат-иона персульфатом в водных растворах в присутствии ионов Cu^{2+}	14
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян</i> — Влияние растворителя на скорость реакции перекиси бензоила с диэтиламинол	21

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян</i> — Физико-химические свойства водных растворов силикатов натрия и калия. I. Электропроводность и вязкость водных растворов силиката калия	29
<i>В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян</i> — Соосаждение селена и теллура с гидроксидом железа. III. Совместное соосаждение селена и теллура	38
<i>В. М. Тараян, Л. Г. Мушгегян</i> — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения. IV	46

Органическая химия

<i>А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, И. М. Ростомян</i> — Химия дивинилацетилена и его галоидопроизводных. XVI. О строении политетрахлоргексатриена и некоторых его реакциях	55
<i>С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян</i> — Циклическая полимеризация и сополимеризация. XXVIII. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметилламина	62
<i>С. Г. Агбальян, Г. Т. Есаян, П. О. Магакян, А. О. Ншанян</i> — Эфиры сульфокислот. XIII. Синтез некоторых производных циклогексансульфокислоты	69
<i>В. В. Довлатян, Э. Э. Джереджян</i> — Синтез гербицидов. X. Синтез этиловых эфиров α -этил-(хлорметил)- α -ацилосиметоксиметилацетоуксусных кислот	75
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян</i> — Синтез гербицидов. XI. Синтез О-ароксинацетилгликолевых кислот и их некоторых производных	81
<i>А. Л. Миндзоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, А. Е. Калайджян</i> — Производные фурана. XXX. Синтез и некоторые превращения замещенных α -цианфуранов	89
<i>С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатян</i> — Химия винилацетилена. XLVI. Синтез и превращения новых винилацетиленовых спиртов с дигидропирановым кольцом	95

Химическая технология

<i>А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Эмекджян, Г. М. Беллева</i> — Нитрование поливинилспирта	103
--	-----

Краткие сообщения

<i>С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян</i> — Лабораторный метод получения δ -цианвалериановой кислоты и ее эфиров	107
---	-----

Хроника

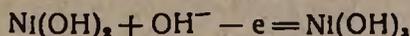
<i>Г. А. Медникян</i> — Сочетание, посвященное препарату кватерон и опыту его клинического применения	111
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. Сагоян

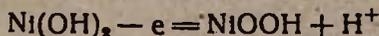
О механизме работы окисно-никелевого электрода

Гидрат закиси никеля был впервые применен в качестве активного материала щелочного аккумулятора в 1901 г. Согласно ранним представлениям, токообразующий процесс на электроде записывался в виде:



Однако несоответствие ЭДС, рассчитанной на основании термодинамических данных, с измеряемой величиной заставило пересмотреть взгляды на механизм электродного процесса. Причину такого несоответствия многие авторы видели в различной степени гидратации активной массы электрода в заряженном и разряженном состояниях. Так, Цеднер [1] предложил следующее уравнение токообразующего процесса: $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- - e = \frac{1}{2}\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ферстер [2] — $2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O} + 1,8\text{H}_2\text{O}$, а Крейнел и Ли [3] в виде $2\text{NiO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{FeO} = \text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Следующим важным этапом развития представлений о работе окисно-никелевого электрода являются работы, проведенные Эршлером с сотрудниками [4]. Исследуя электрохимические свойства единичного зерна гидрата закиси никеля и учитывая чрезвычайно малую его растворимость, авторы пришли к выводу, что заряд и разряд протекают в твердой фазе:



Развивая эту точку зрения, Эршлер [5] в 1946 г. дал объяснение процессам, протекающим на окисно-никелевом электроде, с точки зрения теории полупроводников. Этот взгляд на теорию работы окисно-никелевого электрода был далее развит Луковцевым [6] и другими [7]. Вместе с тем нет единой точки зрения на продукты электродных реакций, где наряду с βNiOOH и Ni(OH)_2 ряд авторов указывает на образование $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$. Почти во всех случаях величину потенциала электрода авторы связывают с концентрацией кислорода в поверхностном слое гидрата закиси никеля и говорят о диффузии кислорода в глубину кристаллической решетки при заряде и из кристаллической решетки — при разряде. Между тем это мнение ничем не подтверждается.

Таким образом, несмотря на длительное применение окисно-никелевого электрода еще нет достаточно ясного представления о механизме его работы. Чтобы уяснить, благодаря обмену каких частиц

происходит электродный процесс, нами избран метод меченых атомов как единственно возможный для такого рода исследований.

В качестве меченых атомов были использованы тяжелый изотоп водорода—дейтерий и тяжелый изотоп кислорода — O^{18} , концентрации которых определялась флотационным методом [8].

Исследование механизма работы электрода проводилось в две стадии. На первой стадии исследовался обмен в системах $Ni(OH)_2 + D_2O$ и $Ni(OH)_2 + H_2O^{18}$ в состоянии покоя. В качестве гидрата закиси никеля был использован порошок заводского изготовления. Величина обмена рассчитывалась по формуле:

$$Z = \frac{\Delta X}{X} \left(\frac{a \cdot n_a}{b \cdot n_b} + 1 \right) 100$$

где Z — обмен в %, X — плотность исходной воды, ΔX — изменение плотности воды после обмена, a и b — соответственно отношение навески донора к его молекулярному весу и навески акцептора к его молекулярному весу, n_b — число атомов в молекуле акцептора, принимающих участие в обмене, n_a — число атомов в молекуле донора, принимающих участие в обмене.

На втором этапе вначале в активную массу электрода вводился тот или другой изотоп, затем проводился заряд или разряд электрода в электролите, приготовленном из речной воды. После этого определялась концентрация изотопа в электролите. Для учета поправки на обмен, который идет параллельно электролизу, использовались два комплекта электродов: один для электролиза, другой для обмена. Электроды готовились из основ положительных пластин безламельных аккумуляторов КНБ—2 путем их пропитки в растворе азотнокислого никеля с последующей обработкой их щелочью, меченой дейтерием. Затем пластины сушились при 120° до постоянного веса. Концентрация исходной тяжеловодородной воды была 1587 γ , а тяжелокислородной воды 1283 γ . Исследование обмена гидрата закиси никеля с дейтерием и тяжелым изотопом кислорода O^{18} показало, что обмен кислородом практически не зависит от времени и составляет 40%. Обмен протонами за 40 часов происходит на 100%.

Из этих данных следует, что:

1. Обмен кислородом происходит лишь в поверхностном слое гидрата закиси никеля.
2. Атомы кислорода прочно удерживаются в узлах кристаллической решетки.
3. Скорость диффузии кислорода в кристаллической решетке гидрата закиси никеля незначительна.

Напротив, подвижность протонов в кристаллах гидрата закиси никеля довольно значительна. Исходя из этого, можно сделать вывод о наличии своеобразного „протонного облака“ в кристаллической ре-

шетке гидрата закиси никеля подобно „электронному облаку“ в проводниках первого рода.

Чтобы уточнить, принимает ли участие в токообразующем процессе кислород, были поставлены следующие опыты. Два пакета электродов были подвергнуты заряду в электролите, меченом тяжелым изотопом кислорода O^{18} (50 г H_2O^{18} + 5 г NaOH). После сушки один пакет электродов ставился на обмен, а другой подвергался разряду в электролите состава: 50 г речной воды + 5 г NaOH. Затем определялась концентрация изотопа в воде после обмена и в электролите после разряда. Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

	Гидрат в г	Электролит в г	Концентрация O^{18} в воде в %
обмен	7,620	19,293	26
разряд	6,682	22,159	27

Из приведенных данных следует, что кислород практически не принимает участия в токообразующем процессе. Для исследования участия в электродном процессе протонов два пакета электродов, пропитанных азотнокислым никелем, были обработаны раствором щелочи (50 г D_2O + 10 г NaOH) и высушены. Затем один пакет электродов был поставлен на обмен, а другой на заряд в растворе 50 г речной воды + 5 г NaOH. В обоих случаях продолжительность опытов равнялась 45 минутам. Заряд проводился силой тока в 2 ампера. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

	Вес гидрата в г	Вес электролита в г		Концентрация дейтерия в воде в %
		Вода	NaOH	
обмен	8,176	7,920	—	42
заряд	7,600	9,530	0,52	82

Результаты свидетельствуют о том, что токообразующий процесс на окисно-никелевом электроде связан с переходом протонов в электролит при заряде и из электролита при разряде.

В ы в о д ы

1. Исследован обмен между протонами и кислородом гидрата закиси никеля и водой. Показано, что атомы кислорода прочно удерживаются в кристаллической решетке гидрата закиси никеля и не принимают участия в токообразующем процессе.

2. Исходя из того, что обмен протонами составляет 100%, сделано заключение о наличии своеобразного „протонного облака“ в кристаллической решетке гидрата закиси никеля.

3. Показано, что токообразующий процесс, протекающий на положительном электроде щелочного аккумулятора, связан с переходом протонов в раствор при заряде и из раствора при разряде.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило 8 VIII 1963

Լ. Ն. Սաղոյան

ՆԻԿԵԼ-ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է նիկել-օքսիդային էլեկտրոդի աշխատանքը պարզաբանելու համար իզոտոպային փոխանակման մեթոդ: Հստ ալդ մեթոդի նախ ուսումնասիրվում է հավասարակշռությունը $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{D}_2\text{O}$ և $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}^{18}$ սխեմաներում, ապա շրածնի և թթվածնի իզոտոպները մտցվում են էլեկտրոդի ակտիվ զանգվածի մեջ և կատարվում է լիցքավորում կամ լիցքաթափում սովորական էլեկտրոլիտում: Այդ հրկու դեպքերի համար որոշվում է իզոտոպների (D և O^{18}) կոնցենտրացիան այն ֆազում, ուր նրանք չկային նախապես:

Ցույց է տրված, որ շրածնի իզոտոպի փոխանակումը ժամանակի ընթացքում կազմում է 100%⁰, իսկ թթվածնի իզոտոպինը՝ 40%⁰, ընդ որում ալդ էլեկտրոդի հոսանքատար պրոցեսը պայմանավորված է պրոտոնների շարժունակությամբ՝ լիցքավորման ժամանակ ակտիվ մասսայից պրոտոններն անցնում են էլեկտրոլիտ, իսկ լիցքաթափման ժամանակ՝ ընդհակառակը:

Արտահայտվում է այն միտքը, որ նիկելի հիդրօքսիդի բյուրեղային ցանցում գոյություն ունի «պրոտոնների ամպ», նման էլեկտրոնային ամպի», որը օժտված է մեծ շարժունակությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Cadner, Z. Electroch. 11, 909 (1905); 12, 463 (1906); 13, 752 (1907).
2. F. Ferster, Z. Electroch. 13, 414 (1907); 14, 285 (1908).
3. К. Я. Грачев, Щелочные аккумуляторы. Госэнергоиздат, Москва, 1951.
4. Б. В. Эршлер, Г. С. Тюриков, Е. М. Кучинский, Технический отчет по теме 15/1, 1940. Физ.-хим. институт им. Л. Я. Карпова; Б. В. Эршлер, Г. С. Тюриков, А. Д. Смирнова, ЖФХ 14, 7 (1940).
5. Е. М. Кучинский, Б. В. Эршлер, ЖФХ 20, 6 (1946).
6. П. Д. Луковцев, С. А. Темерин, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва, 1953; П. Д. Луковцев. ДАН СССР 88, 875 (1953); Канд. диссертация, Москва, 1953; Труды четвертого совещания по электрохимии. АН СССР, Москва, 1956.
7. O. Glemser, J. Einherhand, Z. Electroch. 54, 302 (1950); Z. anorg. Chem. 231, 26 (1950); W. Feitknecht, H. R. Caristen, H. Stuffer, Z. anorg. allg. Chem. 283, 88 (1956); G. W. Briggs, E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc. 51, 1433 (1955); E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc. 52, 1260 (1956); H. Winkler, Dtsch. Electrotech. 11, 225 (1957).
8. А. И. Бродский, Химия изотопов. АН СССР, Москва, 1957; А. И. Шатенштвйн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Вэршавский, Е. А. Израйлевич, Н. М. Дыхно, Изотопный анализ воды. АН СССР, Москва, 1957.

Н. М. Бейлерян, Ф. А. Каралетян и Т. Т. Гукасян

О возможности окисления муравьиной кислоты и формиат-иона перекисями

Синтетическая уксусная кислота (УК) очень часто содержит муравьиную кислоту (МК). Хотя содержание последней не превышает 0,5%, однако в ряде случаев это обстоятельство делает УК неприменимой. Окисление МК принципиально возможно осуществить как в гетерогенной, так и в гомогенной средах. Нас интересовало исследование возможности окисления МК (или формиат-иона) перекисными соединениями.

Выяснению механизма реакций персульфат—МК и персульфат—формиат в водных растворах посвящено много работ, однако имеющиеся данные противоречивы, и механизм указанных реакций до сих пор не выяснен [1—3]. Кроме того, эти реакции не исследованы в неводных средах.

Экспериментальная часть

Все исходные реактивы очищены по литературным прописям. Опыты ставились при постоянной температуре с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Применялся бидистиллят. За ходом реакций следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество перекиси во времени. Перекись водорода и МК определялись перманганатометрически [4, 5].

При проведении процесса в неводных средах пользовались УК, содержащей 0,31% (весовых) МК. В случае водных растворов был применен продажный 88%-ный водный раствор МК марки „чистый“.

Исследование возможности окисления МК в неводных растворах. В качестве окислителей брались гидроперекись кумола, надуксусная кислота, перекись бензоила, 29%-ный водный раствор перекиси водорода (для водных растворов) в количествах $\leq 0,025$ моль/л. Опыты проводились при температурах $\leq 50^\circ$. В отдельных случаях реакция изучалась и при более высоких температурах. В качестве растворителей брались УК и бензол.

В указанных условиях расход перекисей не наблюдался в течение 5 часов. Это объясняется тем, что исходные перекиси или не взаимодействуют с МК, или вместо распавшихся перекисей образуется эквивалентное количество надмуравьиной кислоты, также определяемой йодометрически.

Оказалось, что при добавлении пиридина к бензольному раствору МК перекись бензоила разлагается (при 45°), но очень медленно (из-

вестно, что одна перекись бензоила не реагирует с пиридином в этих условиях). Аналогичная картина наблюдалась, когда брались формиат калия и калиевая соль надуксусной кислоты. При 70° в течение трех часов разлагалось 54% надуксусной кислоты (см. рис. 1), но окисления формиат-иона не наблюдалось.

Исследование возможности каталитического окисления МК перекисями. Первые опыты с перекисью водорода ставились в присутствии веществ, легко катализирующих, согласно литературным данным, распад перекиси водорода: Fe^{2+} , металлическая медь (в виде проволоки), активированный уголь. На рисунке 2 приводится кинетика расходования перекиси водорода при различных катализаторах.

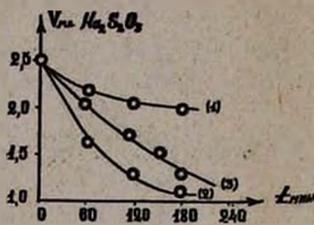


Рис. 1. 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH} + \text{МК}$
и 2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH} + \text{HCOO}^- +$
 $+ \text{KOH} - 70^\circ$; 3. $\text{POOH} +$
 $+ \text{МК} - 80^\circ$.

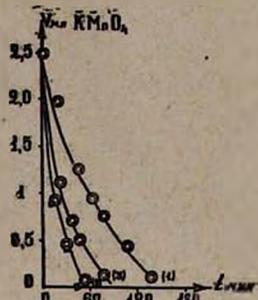


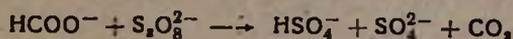
Рис. 2. 50° 1. $[\text{FeSO}_4] =$
 $= 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2. С актив.
уголь; 3. $\text{HCOO}^- + \text{С}$ актив.
уголь, 4. \square медные
стружки.

Серноокислая медь оказалась малоактивной, а нитрат серебра пассивнее. Несмотря на быстрый расход перекиси водорода при 50° в присутствии ионов Fe^{2+} , медной проволоки и активированного угля, МК не окислялась (по данным перманганатометрического титрования).

Как показали наши опыты, при 50° ионы Cu^{2+} и Ag^+ оказывают незначительное влияние на распад надуксусной кислоты как в присутствии МК, так и формиат-иона. Особой каталитической активностью не отличалась и медная проволока. Аналогичный результат получается для расхода перекиси бензоила при 50° в присутствии нафтената меди и ионов Ag^+ в количестве порядка 10^{-4} г-ион/л.

Исследование возможности окисления МК в водных растворах персульфатом калия. Интересно было установить, что легче окисляется в водных растворах: свободная молекула МК или формиат-ион? Оказалось, что в интервале температур $35-50^\circ$ и при начальных концентрациях реагентов 0,015—0,032 моль/л с персульфатом вступает в реакцию преимущественно HCOO^- .

В отличие от органических перекисей и перекиси водорода в присутствии МК и HCOO^- персульфат разлагается при температурах ниже температуры его термического распада. Кроме того, расходует также МК (или HCOO^-) в эквивалентном количестве по уравнению:



Из данных по скорости расщепления персульфата при разных температурах, приведенных на рисунке 3, энергия активации реакции персульфат—формиат оценена примерно в 13,0 ккал/моль.

Как следует из литературных данных [3,6], при реакции персульфат—формиат имеет место отрицательный солевой эффект (при реакции персульфат—МК он незначителен). Это наблюдается и в данном случае. Даже при увеличении начальной концентрации $[\text{HCOOK}]_0$ скорость окисления заметно уменьшается.

Интересно было выяснить возможность окисления МК в присутствии УК. Результаты, полученные при разных температурах, четко показывают, что с увеличением содержания УК (до 75%) в реакционной смеси скорость реакции заметно уменьшается. При 45° и начальных концентрациях $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{МК}]_0 = 0,046$ моль/л и $[\text{УК}]_0 = 75\%$ по объему в течение 150 минут персульфат распадается на 20%. В отсутствие МК персульфат не расходуется. Это указывает на то, что МК гораздо легче окисляется персульфатом, чем УК.

Рис. 3. $[\text{P}]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{HCOOK}]_0 = 0,032$ моль/л.

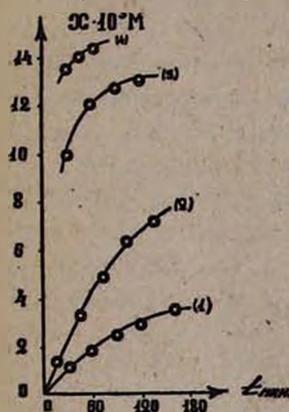
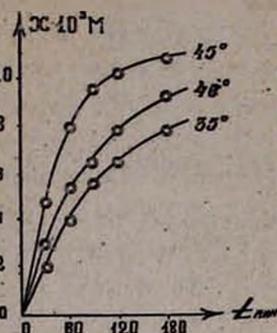


Рис. 4. 1. $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{МК}]_0 = 0,046$, $[\text{УК}]_0 = 70\%$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$; 2. $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{HCOOK}]_0 = 0,046$, 3. $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{МК}]_0 = 0,046$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$; 4. $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{HCOOK}]_0 = 0,046$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$.

Сривастава и Гошом [1] было упомянуто о том, что ион Cu^{2+} оказывает заметное каталитическое действие на скорость реакции персульфат—формиат. По данным упомянутых авторов, каталитическое действие ионов серебра выражено слабее, а ионы одновалентной ртути и водорода менее активны, чем Ag^+ . Но ими не выяснено, какая реакция в присутствии ионов меди более ускоряется: персульфат—МК или персульфат— HCOO^- .

Наши данные говорят о том, что каталитическое окисление иона HCOO^- персульфатом протекает быстрее, чем окисление МК (см. рис. 4).

Опыты поставлены при 45° и при начальных концентрациях реагентов: $[\text{P}]_0 = 0,015$, $[\text{МК}]_0 = 0,046$ и $[\text{CuSO}_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из рисунка 4 следует также, что УК подавляет катализированное окисление МК. Установленные закономерности не меняются при изменении начальных концентраций реагентов в интервале 0,015—0,045 моль/л.

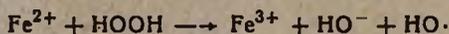
Для катализированной реакции имеет место отрицательный солевой эффект.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных в первом разделе данных, МК и УК очень устойчивы к воздействию разных перекисей. По всей вероятности, это обусловлено тем, что карбоновые кислоты находятся в димеризованной форме и в бензоле: $R-C \begin{matrix} \text{O} \cdots \cdots \text{HO} \\ \text{OH} \cdots \cdots \text{O} \end{matrix} C-R$. Такое

объяснение обосновывается тем, что добавки пиридина (основание) способствуют протеканию реакции между перекисями и МК, по-видимому, вследствие разрушения водородной связи.

Пассивность карбоновых кислот к воздействию перекисей нагляднее видна из данных второго раздела. Интересно, что как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы активизируют только распад перекисей. С первого взгляда казалось, что такой мощный источник свободных радикалов, как реактив Фентона, должен был легко разрушать молекулы УК и МК вследствие образования активных свободных радикалов HO по акту:



Однако наши опыты показывают, что скорости взаимодействия OH с УК и МК по крайней мере довольно малы и ими можно пренебречь.

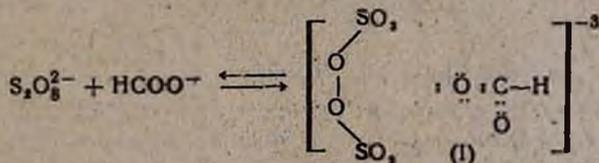
Из полученных данных следует, что активированный уголь и металлическая медь, будучи хорошими катализаторами для гетерогенного распада перекиси водорода, не способствуют окислению МК и УК.

Особый интерес представляют опыты в водных растворах с персульфатом калия. Полученные результаты однозначно указывают на то, что независимо от характера реакционной среды и применяемой перекиси HSO_3^- окисляется легче, чем МК. Существенная разница между персульфатом и применяемыми нами другими перекисями заключается в том, что наряду с распадом персульфата имеет место и окисление МК (или HSO_3^-), что говорит о непосредственном взаимодействии персульфата с указанными восстановителями.

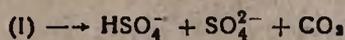
С первого взгляда кажется, что в случае окисления персульфатом имеется некоторое противоречие. Оно заключается в том, что число столкновений между одноименно заряженными частицами (в данном случае между ионами $HSO_3^- + S_2O_8^{2-}$) меньше, чем число столкновений иона с нейтральной молекулой (т. е. $S_2O_8^{2-} + HSO_3H$). Хотя в первом случае столкновение двух одноименно заряженных реагирующих частиц затруднено, следовательно и мала концентрация промежуточного комплекса персульфат—восстановитель (HSO_3^-), распад персульфата внутри комплекса, по-видимому, протекает легко (энергия активации реакции персульфат—формат составляет 13,0 ккал/моль, а

реакции термического распада персульфата—26,0—33,5 ккал/моль [7]). Интересно, что, по данным работы [8], энергия активации реакции персульфат—йодид 12,6 ккал/моль, что близко к определенному нами значению. По всей вероятности, образование кинетического активного комплекса между персульфатным ионом и HCOOH затруднено. Эту точку зрения можно обосновать, если сравнить вышеизложенные экспериментальные данные с данными, полученными при исследовании кинетики реакций перекисей с аминами [9, 10]. С одной стороны, Хорнером [9] установлено, что при введении в молекулу диметиланилина электронодонорных групп скорость реакции между перекисью бензоила и замещенными диметиланилинами возрастает. С другой стороны, Имото и Шое [10] установили, что скорость реакции перекиси бензоила с диметиланилином замедляется, если вводить в молекулу перекиси электронодонорную группу. Из этих двух работ следует, что первичным актом реакций перекиси—амины является взаимодействие нуклеофильного агента (в данном случае амина) с кислородами перекисной связи, обладающими δ^+ -характером. По-видимому, можно распространить это положение и на другие реакции перекиси—восстановители (персульфат—йодид, персульфат—тиосульфат), в частном случае персульфат—формиат. Из этого обобщения следует, что формиат-ион, будучи более нуклеофильным, чем МК, должен быть более реакционноспособным.

Мы предполагаем, что первичным актом реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{HCOO}^-$ является комплексообразование между указанными ионами:



Каппана [2] принимает гомолитический распад персульфата в таких комплексах. По нашему мнению, в комплексе (I) персульфат распадается гетеролитически, так как нам не удалось инициировать полимеризацию винилацетата в эмульсии. По-видимому, комплекс (I) распадается следующим образом:



Наблюдаемое нами замедление реакций перекисей с формиат-ионом (или МК) с увеличением концентрации УК можно объяснить увеличением вероятности димеризации молекул МК.

За постоянный интерес к этой работе и полезные советы выражаем благодарность О. А. Чалтыкяну.

Выводы

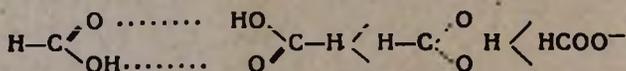
1. Перекись водорода, перекись бензоила, надуксусная кислота и гидроперекись кумола не реагируют с муравьиной кислотой до 50°.

2. Муравьиная кислота не окисляется упомянутыми перекисями даже при температурах, выше температур термического распада этих перекисей.

3. В присутствии катализаторов (Fe^{2+} , активированный уголь, металлическая медь и Cu^{2+}), способствующих распаду указанных перекисей, также не наблюдается окисления муравьиной кислоты.

4. Муравьиная кислота и формиат-ион окисляются персульфатом калия в водных растворах при температурах, ниже температуры термического распада персульфата.

5. По реакционной способности можно расположить димер, мономер и формиат-ион в ряд:



Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 19 VI 1963.

Վ. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Ա. Կարապետյան և Թ. Տ. Գուկասյան

ՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐՈՎ ՄՐՋՆԱԹՅՎԻ ԵՎ ՖՈՐՄԻԱՏ-ԻՈՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

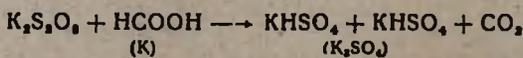
Սինթետիկ քացախաթթվի մեջ հաճախ լինում է 0,5% ոչ ազել մրջնաթթու: Այս հանգամանքը որոշ դեպքերում աահանափակում է քացախաթթվի կիրառելիության ասպարեզը: Հետևաբար քացախաթթվի մեջ մրջնաթթվի օքսիդացման հնարավորության ուսումնասիրությունը կարող է որոշ հետաքրքրություն ներկայացնել:

Վերցված են տարբեր պերօքսիդներ՝ կոմոլի հիդրոպերօքսիդ, բենզոլի պերօքսիդ, պերքացախական թթու ոչ ջրային լուծույթում:

Պարզված է, որ բացի պերսուլֆատից, մյուս պերօքսիդների ներկայութայամբ մրջնաթթուն չի օքսիդանում:

Տարբեր բնույթի կատալիզատորների օգտագործումը, ինչպես Cu^{2+} Fe^{+2} , ակտիվ ածուխ, մետաղական պղինձ զգալիորեն արագացնում է պերօքսիդների քայքայումը, բայց ընդ սմին՝ նույնպես չի դիտվում մրջնաթթվի ծախս:

Այս տեսակետից հետաքրքիր է կալիումի պերսուլֆատը, որը նույնիսկ 35°-ում փոխազդում է մրջնաթթվի և առավել արագ ֆորմիատ իոնի հետ, ըստ հետևյալ սխեմայի.



Պերօքսիդների նկատմամբ մրջնաթթվի և առհասարակ կարբոնաթթուների ցուցաբերած պասիվությունը հավանաբար պայմանավորված է նրանով,

որ այս վերջինները մեծ հակում ունեն հանդես գալու դիմեր ձևով: Այս ենթադրությունը ստուգելու համար մրջնաթթվի բենզոլային լուծույթին ավելացված է պիրիդին և նկատված է, որ 45° -ում թեև դանդաղ՝ այնուամենայնիվ դիտվում է բենզոլի պերօքսիդի սպառում:

Ջրային միջավայրում կատարված փորձերը բերում են այն եզրակացություն, որ ֆորմիատ իոնն ավելի ռեակցիոն ունակ է, քան մրջնաթթուն:

Փորձ է կատարված այս երևույթը բացատրել պերօքսիդ-ամին և պերօքսիդ-մրջնաթթու (կամ ֆորմիատ) ռեակցիաների մեխանիզմն միմյանց հետ համեմատելով: Այդ համեմատությունից բխում է, որ ֆորմիատ իոնն ավելի ռեակցիոն ունակ է, քանի որ նա շատ ավելի նուկլեոֆիլ է, քան մրջնաթթուն:

Նախնական փորձերը ցույց են տվել, որ Cu^{2+} -ի ներկայությամբ զգալիորեն արագանում է ֆորմիատ իոնի և մրջնաթթվի օքսիդացումը պերսուլֆատով: Դիտված է ուժեղ արտահայտված բացասական աղային էֆեկտ: Պարզված է նույնպես, որ միջավայրում քաղախաթթվի քանակը մեծացնելիս զգալիորեն դանդաղում է պերսուլֆատ-մրջնաթթու (կամ ֆորմիատ իոն) ռեակցիան: Այդ բացատրվում է նրանով, որ քաղախաթթվի քանակը մեծացնելիս մեծանում է մրջնաթթվի դիմերային ձևի առաջացման հավանականությունը որը, ինչպես նշվեց վերևում, պերօքսիդների ազդեցության նկատմամբ շատ է պասիվ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Srivastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem. 202, 198 (1953).
2. A. Kappana, Z. phys. Chem. 205, 47 (1955).
3. S. Srivastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem. 211, 149 (1959).
4. А. Бабко, И. Пятницкий, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1956, 571.
5. И. Кольцов, Объемный анализ 1932, 343.
6. S. Srivastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem. 207, 161 (1957).
7. G. Kolthoff, G. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 3055 (1958).
8. A. Meretoja, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. 11, Chem. 24, 59 (1957) [C. A. 42, 2163e, (1948)].
9. L. Horner, K. Scherf, Lieb. Ann. 573, 35 (1951); 574, 202, 212 (1951).
10. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer. Sci. 15, 485 (1955).

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейдерян и Т. Т. Гухасян

Механизм окисления формиат-иона персульфатом в водных растворах в присутствии ионов Cu^{2+}

Кинетика реакции персульфат—формиат исследована впервые Сри-вастава и Гхошем [1]. Авторы отметили, что ионы Ag^+ и Cu^{2+} заметно ускоряют указанную реакцию, а также реакцию персульфат—щавелевая кислота. Дальнейшие их исследования [2] показали, что окисление муравьиной кислоты персульфатом протекает с заметным индукционным периодом, а в присутствии ионов Cu^{2+} и Ag^+ реакция не только ускоряется, но и уменьшается ее индукционный период. Полученные кинетические данные не удовлетворяют уравнению первого порядка; значения мономолекулярных „констант“ закономерно уменьшаются.

Алленом [3, 4] установлено значительное ускорение окисления оксалата персульфатом ионами Ag^+ и Cu^{2+} , причем, по его мнению, реакция имеет радикально-цепной характер. Им же сделана попытка выяснить механизм действия ионов Cu^{2+} на реакцию окисления оксалата. Однако механизм каталитического окисления формиата до сих пор не выяснен. Этот вопрос представляет практический интерес, ибо его разрешение даст возможность найти пути окисления муравьиной кислоты в гомогенной среде в присутствии уксусной кислоты с целью отсадки последней от примеси муравьиной кислоты.

Чтобы проникнуть в механизм каталитического действия ионов Cu^{2+} , важно выяснить их влияние на скорость распада персульфата. Этому вопросу посвящено очень мало работ. Боуном и Марджерисоном [5] установлено, что скорость термического распада персульфата в водноэтанольных растворах больше в присутствии ионов Ag^+ , чем Cu^{2+} , а скорость реакции выражается уравнением:

$$-\frac{d(\text{ДФПГ})}{dt} = (2k_1 + 2k_2/\text{Ag}^+)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

где ДФПГ α, α -дифенил- β -пикрилгидразил, k_1 и k_2 константы скорости катализируемой и некатализируемой реакций. Скорость термического, катализируемого ионами Cu^{2+} распада персульфата очень мало зависит от концентрации этого иона. Отсюда авторы заключают, что механизм катализа ионами Ag^+ и Cu^{2+} различен. Галиба, Цзани и Жабо [6] установлено каталитическое действие некоторых катионов переменной валентности, в том числе ионов Cu^{2+} , на скорость распада персульфата в водных растворах. Работа, по словам авторов, носит полуколичественный характер.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов брались персульфат калия, дважды перекристаллизованный из бидистиллята (чистота 99,7%), гидроксид калия марки „ХЧ“, сернокислая медь перекристаллизованная (чистота 99,3%). Применялся продажный водный (88%-ный) раствор муравьиной кислоты. Растворы формиата, персульфата, гидроксиды калия и сернокислой меди готовились на бидистилляте. Скорость реакции определялась при постоянной температуре с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. За скоростью реакции следили йодометрически, определяя в пробах оставшееся количество персульфата. В ряде случаев перманганатометрически определялось также количество формиата калия к концу реакции (надо отметить, что результаты не строго воспроизводимы).

Влияние температуры на скорость катализированного окисления формиат-иона персульфатом. Условия опытов: $[P]_0 = [\text{HCOOK}]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{KOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (P — персульфат калия). Полученные данные приведены в таблице 1 и на рисунке 1 в координатах $[x]/[P-x]$ — время.

Таблица 1

Расход персульфата калия при каталитическом окислении формиата калия.

Концентрация катализатора $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

35°		40°		45°		50°	
время в минутах	количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/л	время в минутах	количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/л	время в минутах	количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/л	время в минутах	количество оставшегося персульфата $[P-x] \cdot 10^3$ моль/л
0	24,5	0	24,8	0	24,8	0	24,7
30	17,6	30	15,94	15	16,0	10	13,5
60	13,7	60	10,69	30	11,8	20	6,56
90	12,5	120	6,30	45	9,6	30	4,47
120	10,5	150	5,80	60	7,8	40	2,92
150	9,3	180	5,30	75	6,8	80	1,22
				120	5,2		
				165	4,3		

Данные опытов при 35° удовлетворяют уравнению второго порядка (рис. 1, кривая 2); с одним молем персульфата реагирует один моль формиата калия. При 40 и 45° до некоторой глубины порядок реакции второй, затем реакция отклоняется от второго порядка в сторону замедления (рис. 1, кривая 3). Интересно, что при этих двух температурах имеется некоторый перерасход персульфата: с одним молем формиата калия вступает в реакцию 1,2 моля персульфата калия. Как видно из кривой 4 рисунка 1, при 50° реакция сильно самоускоряется, но перерасхода персульфата против формиата не наблюдается.

Влияние исходных концентраций реагентов на скорость реакции. Формиат калия получался прибавлением КОН к раствору муравьиной кислоты. Когда концентрация гидроксиды калия больше или

меньше количества, эквивалентного взятой муравьиной кислоте, то скорость катализируемого окисления уменьшается. Когда $[\text{KOH}]_0 < [\text{НСООН}]_0$, уменьшение скорости (см. табл. 2) обусловлено, по-видимому, тем, что свободная муравьиная кислота труднее поддается окислению.

Таблица 2

Условия: $[\text{P}]_0 = 0,015$ моль/л,
 $[\text{НСООН}]_0 = 0,045$ моль/л,
 $[\text{CuSO}_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 45^\circ$

Время в минутах	0	30	60	60
$[\text{x}]/[\text{P}]_0$	0	0,69	0,81	0,91

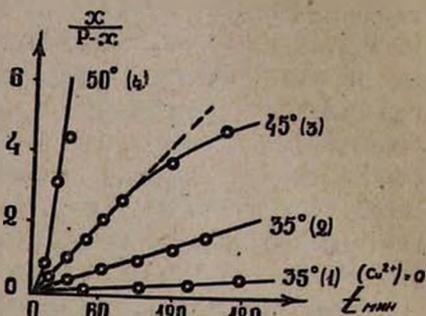


Рис. 1.

Условия: $[\text{P}]_0 = 0,015$ моль/л, $[\text{НСООК}]_0 = 0,045$ моль/л,
 $[\text{CuSO}_4]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 45^\circ$

Время в минутах	0	30	60	90
$[\text{x}]/[\text{P}]_0$	0	0,94	0,97	0,98

Уменьшение скорости при $[\text{KOH}]_0 > [\text{НСООН}]_0$ можно объяснить тем, что часть катализатора выходит из строя (происходит гидролиз сернокислой меди). Данные измерения приведены в таблице 3.

Таблица 3

Условия: $[\text{P}]_0 = [\text{НСООН}]_0 = [\text{KOH}]_0 =$
 $= 0,025$ моль/л, $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 45^\circ$

Время в минутах	0	30	60	120
$[\text{x}]/[\text{P}]_0$	0	0,82	0,90	0,94

Условия: $[\text{P}]_0 = [\text{НСООН}]_0 = 0,025$ моль/л,
 $[\text{KOH}]_0 = 0,032$ моль/л, $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л
и $t = 45^\circ$

Время в минутах	0	30	60	120
$[\text{x}]/[\text{P}]_0$	0	0,52	0,62	0,80

(Не строгая воспроизводимость результатов определения скорости окисления НСООК объясняется не строгой точной эквивалентностью взятых количеств КОН и НСООН).

Предварительные опыты показывают, что изменение концентрации серноокислой меди в интервале $(1-4) \cdot 10^{-4}$ моль/л мало влияет на скорость реакции. Это соответствует данным работы [5].

Влияние поверхности реактора на скорость реакции. Особый интерес представляет влияние удельной поверхности реактора на скорость реакции. Величина удельной поверхности реактора вообще меньше влияет на скорость реакций, протекающих в жидкой фазе. Для выяснения наличия гетерогенности при изученной нами реакции опыты ставились в реакторах сферической формы с диаметром 6,5 см и цилиндрической формы с диаметром 2 см, с одним и тем же объемом реакционного раствора. Оказалось, что скорость реакции в реакторе цилиндрической формы заметно уменьшается. Это указывает на наличие некоторой гетерогенности при катализированном окислении формиата персульфатом.

Обсуждение результатов

Как видно из кривых 1 и 2 рисунка 1, ион Cu^{2+} катализирует окисление формиата калия персульфатом. Это обусловлено, по-видимому, тем, что двухвалентная медь образует промежуточное активное соединение преимущественно с формиат-ионом и в меньшей степени с муравьиной кислотой. Если допустить, что активное соединение имеет состав $(\text{HCOO Cu})^+$, то легко объяснить наличие отрицательного солевого эффекта, так как в этом случае реакция начинается взаимодействием двух разноименно заряженных частиц. Из рисунка 1 следует также, что с изменением температуры резко меняется механизм реакции. До 35° реакция протекает по второму порядку: с одним молем формиата калия вступает в реакцию один моль персульфата по уравнению:

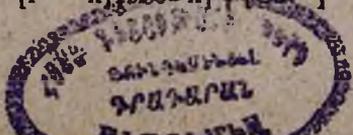


Однако при 40 и 45° наблюдается интересное явление. До некоторой глубины реакция протекает по второму порядку, но затем скорость уменьшается. Кроме того, имеет место небольшой перерасход персульфата, обнаруживаемый в конце реакции: $\Delta [\text{P}]/\Delta [\text{HCOOK}] = 1,2$. Это дает основание предположить, что кроме основной реакции $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Cu}^{2+} + \text{HCOO}^-)$ имеет место побочная реакция, приводящая к расходу персульфата независимо от формиата. Следовательно, имеются два источника расхода персульфата. Общую скорость реакции можно рассматривать как сумму двух скоростей:

$$w = -d[\text{P} - x]/dt = d[x]/dt = k'f[\text{Cu}^{2+}][\text{P} - x]^n + k''\varphi[\text{Cu}^{2+}][\text{P} - x][\text{A} - x] \quad (1)$$

где P — персульфат, A — HCOO^- . В простейшем случае, если $n=1$, то

$$d[x]/dt = k'[\text{P} - x]f[\text{Cu}^{2+}] + k''[\text{P} - x][\text{A} - x]\varphi[\text{Cu}^{2+}] \quad (2)$$



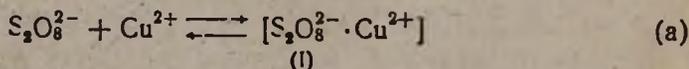
Так как в течение реакции концентрация ионов Cu^{2+} не меняется, то можно положить: $k'f[\text{Cu}^{2+}] = k_1$ и $k''\varphi[\text{Cu}^{2+}] = k_2$ и (2) переходит в:

$$1/[P-x] \cdot d[x]/dt = k_1 + k_2[A-x] \quad (3)$$

Если сделанное предположение правильно, то надо ожидать прямолинейной зависимости между величинами $1/[P-x] \cdot d[x]/dt$ и $[A-x]$ или $[P-x]$, если $[P]_0 = [A]_0$. Из рисунка 2 следует, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (3). Графически определенные значения $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ мин. $^{-1}$ и $k_2 = 1,3$ (л/моль) · мин. $^{-1}$.

Из полученных данных следует, что $k_2/k_1 = 1300$. Если считать, что зависимость скоростей обеих реакций от концентрации ионов Cu^{2+} одна и та же, т. е. $f[\text{Cu}^{2+}] = \varphi[\text{Cu}^{2+}]$, то можно заключить, что мономолекулярный, термический распад персульфата протекает в 1300 раз медленнее, чем распад персульфата под влиянием медного комплекса формиат-иона.

Интересно было выяснить механизм обеих реакций. Наличие катализа ионами Cu^{2+} при распаде персульфата указано в работе [6]. Кольтгофом и Миллером [7] установлено, что константа скорости некатализируемого термического распада персульфата порядка 10^{-5} , а нами найдено 10^{-3} . Такое большое расхождение можно объяснить катализом распада персульфата ионами Cu^{2+} . Наличие катализа нами качественно установлено также определением времени обесцвечивания разбавленного этанольного раствора ДФПГ (20 мл водного раствора реагентов + 2 мл этанола). Оказалось, что при одинаковых условиях фиолетовый цвет раствора исчезает быстрее, когда в растворе имеется Cu^{2+} . Кроме того, эмульсионная полимеризация винилацетата инициируется немного быстрее системой ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Cu}^{2+}$), чем одним только персульфатом (при 45° конверсия не превышает 12%). Последние два факта говорят о том, что под действием ионов Cu^{2+} персульфат распадается гомолитически. Катализируемый ионом Cu^{2+} распад персульфата можно было бы представить следующей схемой:



В первичном акте образуется комплекс персульфат—катализатор [8]:

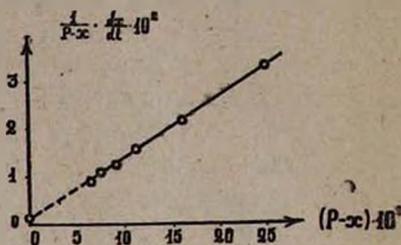
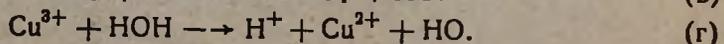
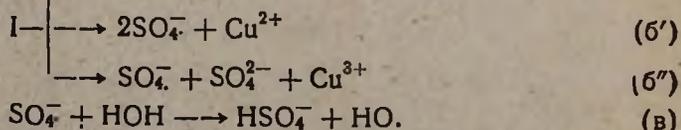
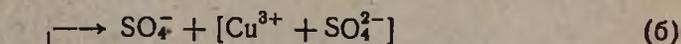
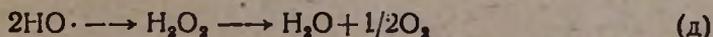
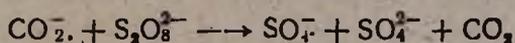
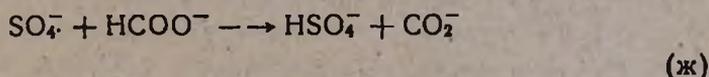


Рис. 2.



Из трех путей распада комплекса (I) более вероятны акты (б) и (б'), а (б'') маловероятен, так как формиат-ион быстро окислялся бы свободным ионом Cu^{3+} (так предполагается при окислении оксалата [3] и аминов [9]) и не наблюдался бы перерасход персульфата. В нашем первом сообщении [10] показано, что муравьиная кислота и формиат-ион не окисляются перекисью водорода или реактивом Фентона (т. е. радикалом HO). По этой причине акты (в) и (д) вероятны (дополнительный расход персульфата).

Что касается катализированного окисления формиата (вторая слабая уравнения [2]), то, по-видимому, оно протекает преимущественно по нерадикальному механизму, так как обесцвечивание ДФПГ в присутствии формиата идет медленнее, чем в его отсутствии. Единственный аргумент, говорящий в пользу радикально-цепного характера, это уменьшение скорости с увеличением удельной поверхности реактора. По-видимому, параллельно протекающий радикально-цепной распад формиата инициируется актами:



Возможно, что самоускорение при 50° обусловлено увеличением стационарной концентрации свободных радикалов SO_4^- и вероятностью их встречи с ионами HCOO^- . Может быть и по этой причине нет перерасхода персульфата при 50° ,

В ы в о д ы

1. Катализированное ионами Cu^{2+} окисление формиат-иона протекает быстрее, чем окисление муравьиной кислоты.
2. Установлено наличие отрицательного солевого эффекта.
3. Механизм окисления зависит от температуры процесса. Выше 35° наряду с окислением формиата становится заметным также термический распад персульфата. При 50° реакция сильно самоускоряется.
4. Предполагается, что самоускорение обусловлено наряду с биомолекулярной реакцией ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + [\text{Cu}^{2+} + \text{HCOO}^-]$) параллельно протекающим радикально-цепным распадом персульфата, а также формиат-иона, инициированным свободными ион-радикалами SO_4^- .
5. Удельная поверхность реактора имеет влияние на скорость реакции.

Հ. Հ. Զարթիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Թ. Թ. Գուկասյան

Cu^{2+} ԻՈՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ
ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ ՖՈՐՄԱՏ ԻՈՆԻ ՕԲՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Դրականության մի քանի տվյալները ցույց են տալիս Cu^{2+} -ի կատալիտիկ ազդեցությունը պերսուլֆատով մրջնաթթվի և ֆորմիատ իոնի օքսիդացման վրա: Այդ աշխատանքներում փորձ չի արված վերլուծելու երկարժեք պղնձի իոնի ազդեցության պատճառը, ինչպես նաև կատալիտիկ օքսիդացման մեխանիզմը: Այս հարցի պարզաբանումը հանդիսանում է ներկա ուսումնասիրության առարկան:

Փորձերը ցույց են տալիս, որ Cu^{2+} -ի ներկայությամբ պերսուլֆատով ֆորմիատ իոնն ավելի արագ է օքսիդանում, քան մրջնաթթուն: Դիտված է բացասական աղային էֆֆեկտ և որ ֆորմիատ իոնի օքսիդացման մեխանիզմը խիստ կախված է պրոցեսի ջերմաստիճանից. մինչև 40° ռեակցիայի ընթացքի մեջ էական աղավաղում չի նկատվում: 40° -ից բարձր, ինչպես ցույց է տալիս փորձնական տվյալների կինետիկական մշակումը, բացի ($\text{P} + \text{Cu}^{2+} + \text{HCOO}^-$) հիմնական ռեակցիայից, զուգահեռ տեղի է ունենում Cu^{2+} -ով կատալիզված պերսուլֆատի թերմիկ քայքայում: Այս երկրորդային պրոցեսի հետևանքով պերսուլֆատի մի մասը ծախսվում է ապարդյուն: 50° -ում ռեակցիան խիստ ինքնաարագանում է: Այս երևույթը կարելի է բացատրել, ենթադրելով, որ հաջուցվում է շղթայական պրոցես SO_4^- իոն-ազդիկալների անմիջական մասնակցությամբ: Ենթադրվում է, որ Cu^{2+} -ով կատալիզված պերսուլֆատի թերմիկ քայքայումը ռադիկալային բնույթ ունի, քանի որ այդ սիստեմի ներկայությամբ α, α -դիֆենիլ- β -պիկրիլհիդրազիլը արագ անգունանում է, ինչպես նաև էմուլսիայում հարուցվում է վինիլացետատի պոլիմերացում: Ռեակտորի տեսակարար մակերեսի մեծացումը բերում է ռեակցիայի գումարային արագության նվազման: Ստացված տվյալներից եզրակացված է, որ երկարժեք պղնձով կատալիզված պերսուլֆատով ֆորմիատ իոնի օքսիդացումն ավելի արագ է ընթանում, քան մրջնաթթվինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Srivastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem. 202, 191, 198 (1953).
2. S. Srivastava, S. Ghosh, Z. phys. Chem. 211, 149 (1959).
3. T. Allen, J. Am. Chem. Soc. 73, 3589 (1951).
4. E. Ben-Zol, T. Allen, J. Am. Chem. Soc. 83, 4352 (1961).
5. C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc. 51, 925 (1955).
6. H. Gallba, L. Csányi, Z. Szabó, Z. anorg. allg. Chem. 237, 152 (1956).
7. G. Kolthoff, G. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 3035 (1951).
8. Օ. Չալտյուկյան, Ն. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 13 (1958).
9. Օ. Չալտյուկյան, Ն. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 197 (1961).
10. Ն. Բեյլերյան, Փ. Կարապետյան, Թ. Գուկասյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 7 (1964).

Օ. Ա. Չալտյակյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Յ. Ք. Տարուխանյան

Влияние растворителя на скорость реакции перекиси бензоила с диэтиламином

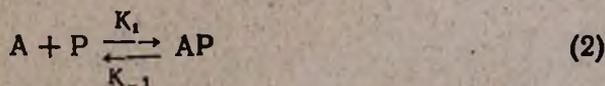
В большинстве случаев полимеризационные процессы проводятся в растворах, один из компонентов которых сам мономер, а другой— разбавитель. Растворитель как среда может влиять на скорость отдельных элементарных актов полимеризационного процесса, в частности на скорость распада инициатора. При иницировании полимеризации перекись-аминными системами важно установить влияние растворителя на скорость и кинетику взаимодействия перекисей с аминами.

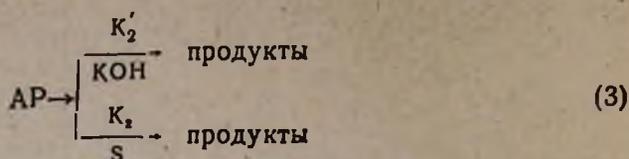
Бартлет и Нозаки [1] показали, что скорость распада перекиси бензоила (ПБ) сильно зависит от природы растворителя. Такая же картина наблюдается и в случае распада других перекисей. Уоллингом и Индикатором [2] исследована скорость реакции ПБ с диметиланилином как в чистых, так и в смешанных растворителях. Им не удалось обнаружить общей закономерности в действии растворителей, обусловленной диэлектрической постоянной среды. В нашей лаборатории [3] установлена зависимость скорости реакций ПБ с аминами от основности взятых растворителей. Исследование влияния сильной щелочи на кинетику взаимодействия персульфата калия с диэтиламином (ДЭА) в водных растворах подтвердило это наблюдение [3], причем была экспериментально установлена константа скорости второго порядка:

$$k = k_0 + a [\text{КОН}] \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости той же реакции при концентрации сильной щелочи $[\text{КОН}] = 0$; a — постоянная, зависящая от природы амина (и сильной щелочи).

Поскольку при $[\text{КОН}] = 0$ реакция персульфат—амин протекает с вполне измеримой скоростью, то надо полагать, что реакцию катализирует не только сильная щелочь, но и сам растворитель—вода. Каталитическая роль оснований (в данном случае КОН и воды) заключается в облегчении протонизации и отщепления водорода молекулы амина в комплексе перекись—амин:





где А — амин, Р — перекись, а S — растворитель (в данном случае вода). Установить количественную зависимость влияния КОН на скорость реакций персульфат—амины в водной среде было легко потому, что основность гидроокиси калия во много раз больше основности воды. Для проведения аналогичных исследований в органических средах с реакциями ПБ—амины нужно было сначала подобрать растворители с весьма слабой основностью. Таковыми могли быть н-гексан, циклогексан и др., но в них компоненты реакций—органические перекиси и амины в большинстве случаев весьма мало растворимы или упомянутые реакции протекают с ничтожно малой, трудно измеримой скоростью. Поэтому для установления количественной зависимости влияния растворителей с различной основностью на скорость реакций ПБ—амины нужно было изучить эти реакции в смешанных растворителях, одним из компонентов которых мог быть, например, н-гексан, а другим—растворитель с выраженной основностью (в том числе и мономеры). В случае однокомпонентного растворителя в отсутствие щелочи, согласно приведенной выше схеме элементарных актов, скорость реакций перекись—амины выразится уравнением:

$$w = \frac{k_1 \cdot k_2 [A] [P] [S]}{k_{-1} + k_2 [S]} \quad (4)$$

Возможны три случая:

а) $k_{-1} \gg k_2 [S]$, т. е. самой медленной стадией является скорость распада комплекса AP на продукты реакции. В этом случае реакция первого порядка относительно растворителя основного характера.

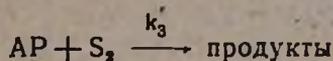
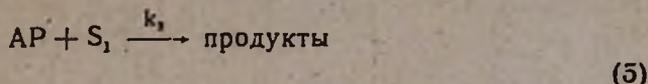
б) k_{-1} и $k_2 [S]$ соизмеримые величины. В этом случае порядок реакции по растворителю n должен лежать в интервале $0 < n < 1$.

в) $k_{-1} \ll k_2 [S]$, т. е. образовавшийся комплекс AP быстро распадается на продукты реакции. В этом случае скорость реакции не должна зависеть от концентрации растворителя (нулевой порядок относительно растворителя).

Наши определения скорости реакции в чистых растворителях показывают, что она сильно зависит от природы и концентрации растворителя, следовательно, третье предположение отпадает. Природа растворителя может влиять либо на величину константы комплексообразования (то есть на k_1/k_{-1}), либо на величину константы распада комплекса k_2 , либо же на обе величины одновременно. При первом порядке относительно растворителя скорость реакции выразится уравнением:

$$w = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [S] [A] [P]$$

В смешанном растворителе из двух компонентов основного характера S_1 и S_2 :



и

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 [S_1] [A] [P] + k_1 \cdot k'_3 [S_2] [A] [P]}{k_{-1} + k_3 [S_1] + k'_3 [S_2]}$$

Полагая, что $k_{-1} \gg (k_3 [S_1] + k'_3 [S_2])$, получим:

$$w = [k' [S_1] + k'' [S_2]] [A] [P] = k [A] [P]$$

где

$$k = k' [S_1] + k'' [S_2]$$

$$k' = \frac{k_1}{k_{-1}} k_3, \quad k'' = \frac{k_1}{k_{-1}} k'_3$$

или

$$\frac{k}{[S_1]} = k' + k'' \frac{[S_2]}{[S_1]} \quad (8)$$

В уравнении (8) k — экспериментально определенное значение константы скорости реакции, а $[S_1]$ и $[S_2]$ — концентрации двух растворителей, выраженные в молях/л. Откладывая на оси ординат значения $k/[S_1]$ и на оси абсцисс значения $[S_2]/[S_1]$, должны получить прямые линии, если порядок реакции по каждому компоненту смешанного растворителя первый, компоненты растворителя влияют на скорость реакций перекись—амин независимо друг от друга и по одному и тому же механизму и, наконец, если компоненты растворителя не взаимодействуют друг с другом.

Для проверки применимости уравнения (8) нами выбрана реакция ПБ—диэтиламин, так как химизм и кинетика этой реакции в однокомпонентном растворителе установлены ранее [3, 5].

Описание опытов и полученные результаты

Методика очистки реагентов описана ранее [3]. За ходом реакции следили, определяя в пробе непрореагировавшее количество ПБ по методу Касса [6]. Во всех опытах $[A]_0 = [P]_0 = 0,015$ моль/л и $t = 20^\circ\text{C}$. Данные влияния чистых растворителей на скорость реакции ПБ—ДЭА приведены в таблице 1.

Для выявления влияния компонентов смешанных растворителей и проверки применимости уравнения (8) нами определены скорости реакции ПБ—ДЭА в смешанных двухкомпонентных растворителях: н-гексан—бензол, н-гексан—винилацетат, н-гексан—стирол, н-гексан—

Таблица 1

Растворитель	н-Гексан*	Циклогексан*	Бензол**	Винилацетат	Стирол	Диметилформамид***	Пиридин
к в (л/моль) · мин ⁻¹	~0,016	~0,065	0,26	0,31	0,34	0,57	1,72
диэлектр. постоянная	1,87	2,05	2,30	5,47	2,41	37	12,5

* Константы скорости в н-гексане и циклогексане вычислены по рисунку 1 и уравнению (8) из данных скорости в смешанном растворителе.

** По данным работы [3].

*** Начальные концентрации реагентов в диметилформамиде $[A]_0 = [P]_0 = -0,015$ моль/л.

пиридин, бензол—пиридин, винилацетат—пиридин, циклогексан—пиридин, циклогексан—бензол и др.

В таблице 2 приведены значения экспериментально определенных констант скорости реакции ПБ—ДЭА в смешанных двухкомпонентных растворителях различного состава.

Таблица 2

Состав растворителя в молях		к в (л/моль) · мин ⁻¹	Состав растворителя в молях		к	Состав растворителя в молях		к	Состав растворителя в молях		к
н-гексан	бензол		н-гексан	винилацетат		н-гексан	стирол		н-гексан	пиридин	
7,67	0	—	7,67	0	—	7,67	0	—	7,67	0	—
6,39	1,88	0,074	6,71	1,32	0,06	5,73	2,19	0,08	6,73	1,35	0,20
5,11	3,76	0,10	5,73	2,65	0,08	4,79	3,16	0,10	6,43	1,89	0,26
3,84	5,64	0,12	4,79	4,09	0,12	3,84	4,38	0,13	5,80	2,71	0,34
2,56	7,52	0,15	3,84	5,29	0,14	3,02	5,17	0,15	5,19	3,60	0,46
1,28	9,40	0,17	1,92	8,18	0,19	1,92	6,31	0,21	0	11,14	1,72
0	11,28	0,26	0	10,58	0,31	0	8,75	0,34	—	—	—
циклогексан	пиридин	к	циклогексан	бензол	к	бензол	пиридин	к	винилацетат	пиридин	к
9,88	0	—	9,88	0	—	11,28	0	0,26	10,58	0	0,31
9,49	0,45	0,14	8,23	1,88	0,05	10,04	1,22	0,23	8,18	2,79	0,50
9,09	0,89	0,21	6,58	3,76	0,09	9,45	1,83	0,32	5,29	5,57	0,70
8,69	1,34	0,30	4,64	5,64	0,13	8,52	2,73	0,40	4,09	7,00	0,85
8,30	1,78	0,33	3,28	7,52	0,17	7,52	3,42	0,50	3,17	7,80	1,0
0	11,14	1,72	1,64	9,40	0,20	3,76	7,42	1,00	2,65	8,35	1,10
			0	11,28	0,26	1,41	9,97	1,40	0	11,14	1,72
						0	11,14	1,72			

На основании данных таблицы 2 вычислены значения констант k' и k'' , которые сведены в таблице 3 (см. рис. 1).

Таблица 3

Константы k' и k'' в $(\text{л/моль}) \cdot \text{мин}^{-1}$ вычислены по уравнению (8). Верхние числа относятся к растворителю, указанному в горизонтальном столбце, а нижние—в вертикальном.

Растворитель	н-Гексан	Циклогексан	Бензол	Стирол	Винилацетат	Пиридин
н-Гексан	—	—	$\frac{0,018}{0,002}$	$\frac{0,030}{0,002}$	$\frac{0,025}{0,002}$	$\frac{0,130}{0,002}$
Циклогексан	—	—	$\frac{0,019}{0,007}$	—	—	$\frac{0,150}{0,007}$
Бензол	$\frac{0,002}{0,018}$	$\frac{0,007}{0,019}$	—	—	—	$\frac{0,150}{0,020}$
Стирол	$\frac{0,002}{0,030}$	—	—	—	—	—
Винилацетат	$\frac{0,002}{0,025}$	—	—	—	—	$\frac{0,130}{0,025}$
Пиридин	$\frac{0,002}{0,130}$	$\frac{0,007}{0,150}$	$\frac{0,020}{0,150}$	—	$\frac{0,025}{0,130}$	—

Чтобы проверить, насколько действие двух растворителей основного характера на скорость реакции ПБ—ДЭА аддитивно и в какой степени применимо уравнение (8), нами вычислены константы скорости рассматриваемой реакции в однокомпонентных растворителях из данных скоростей в смешанных растворителях и сопоставлены со значениями констант, определенных прямыми опытами. Эти данные приведены в таблице 4.

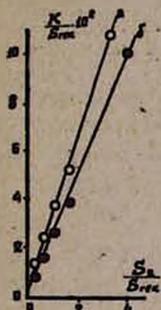


Рис. 1. а—н-Гексан + стирола, б — н-гексан + винилацетат.

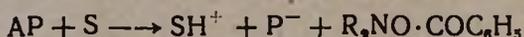
Таблица 4

Растворитель	Бензол	Стирол	Винилацетат	Пиридин
$k_{\text{опыт.}}$	0,26	0,34	0,31	1,72
$k_{\text{вычисл.}}$	0,22	0,263	0,264	1,56

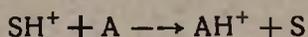
Обсуждение результатов

Как следует из данных таблицы 1, для реакции ПБ—ДЭА очень важную роль играет основность растворителя. Несмотря на то, что в некоторых случаях константа скорости реакции увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной среды, однако эта закономерность не соблюдается для всех взятых нами растворителей. Однако по мере усиления основности растворителя скорость рассматриваемой реакции закономерно увеличивается; отклонений от этой закономер-

ности не наблюдается. Скорость реакции ПБ—ДЭА очень мала в н-гексане и циклогексане; эти растворители почти совсем не обладают основными свойствами. Значение диэлектрической постоянной бензола 2,30, а циклогексана 2,05, но скорость реакции в бензоле почти в 10 раз больше, чем в циклогексане. Диэлектрическая постоянная диметилформамида в три раза больше, чем пиридина, но скорость реакции в последнем, наоборот, в три раза больше, чем в диметилформамиде, так как основность пиридина (K_b порядка 10^{-9}) на шесть порядков больше основности диметилформамида (K_b порядка 10^{-15}). Действие растворителя на скорость реакции перекись—амин может быть объяснено участием его в акте, определяющем общую скорость реакции. По всей вероятности, растворитель катализирует акт распада комплекса амин—перекись, облегчая отход протона от молекулы амина:



и



Далее, полученные нами данные говорят о том, что концентрация растворителя действительно входит в кинетическое уравнение и что порядок реакции по растворителю первый.

Уравнение (8) довольно хорошо соблюдается, когда одним из растворителей является н-гексан. Однако когда брались пары растворителей пиридин—бензол, пиридин—винилацетат, винилацетат—бензол и др., то хотя прямолинейная зависимость между $k/[S_1]$ и $[S_2]/[S_1]$ сохранялась, но вычисленные по этой зависимости константы скоростей в чистых растворителях получались несколько заниженными (табл. 4). Это означает, что в упомянутых парах растворителей действие каждого из них на скорость реакции не аддитивно, т. е. уравнение (8) не строго применимо.

Примененный нами метод определения скорости реакции в смешанных растворителях дает возможность оценить порядок величины константы скорости в тех случаях, когда один или оба реагента не растворимы в каком-либо чистом растворителе. Например, перекись бензоила не растворима в н-гексане, циклогексане, но в бензоле очень хорошо растворяется. Следовательно, в н-гексане и циклогексане скорость реакции ПБ—ДЭА не может быть определена (или из-за нерастворимости реагентов, или из-за неизмеримо малых скоростей), но, проводя реакцию в смеси бензола с н-гексаном или циклогексаном и используя уравнение (8), нам удалось оценить величину константы скорости реакции в чистых н-гексане и циклогексане. Следует отметить, что при применении смешанных растворителей, содержащих мономеры—винилацетат или стирол, а также при применении последних в чистом виде при 20° эти мономеры не полимеризовались.

В ы в о д ы

1. Показано, что растворители влияют на реакцию ПБ—ДЭА в первую очередь своей основностью. По мере усиления основности растворителя скорость упомянутой реакции увеличивается.

2. Показано, что растворитель принимает непосредственное участие в реакциях амин—перекись. Предполагается, что он катализирует распад комплекса амин—перекись, отнимая протон от молекулы амина.

3. Выведено уравнение скорости реакции в смешанном растворителе в предположении, что в последнем отдельные компоненты каталитически действуют на реакцию независимо друг от друга.

4. Метод применения смешанных растворителей дает возможность в некоторых случаях оценить величину константы скорости реакции, если один или оба реагента не растворимы в данном растворителе или скорость реакции в данном чистом растворителе неизмеримо мала.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 19 VI 1963

Հ. Հ. Զալիկյան, Ն. Մ. Բելերյան և Է. Ռ. Սարգսյան

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՈՔՍԻԴ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԼՈՒԾԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պլիմերացման պրոցեսներն ընդհանուր առմամբ կատարվում են լուծույթներում, ըստ որում կոմպոնենտներից մեկը ինքը մոնոմերն է, իսկ մյուսը՝ նոսրացնողը: Այս տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում լուծիչների ազդեցության ուսումնասիրությունը ինիցիատորների քայքայման արագության և մեխանիզմի վրա:

Մեր նախկին աշխատանքներով պարզվել է, որ պերօքսիդ-ամին ռեակցիաների արագությունը մեծանում է, երբ պրոցեսը շրային լուծույթում կատարելիս նրան հիմք է ավելացվում: Հաստատված է ուղղագիծ կախում՝ ռեակցիայի տեսակարար արագության և ավելացված հիմքի քանակի միջև: Օրգանական լուծիչներում այսպիսի քանակական կապ ստեղծելը դժվար է: Այդ պատճառով փորձ է արված ներկա աշխատանքով որոշել լավ ուսումնասիրված ԲՊ-դիէթիլամին ռեակցիայի արագությունը որոշել խառը լուծիչներում, որպես կոմպոնենտներից մեկը վերցնելով հիմնային հատկություններից համարյա զուրկ ն-հեքսան և ցիկլոհեքսան: Երկրորդ կոմպոնենտն այնպիսին է, որն ընդունակ է պրոտոն կապելու: Ցույց է տրված, որ լուծիչի հիմնայնության մեծացմանը զուգահեռ մեծանում է նաև ուսումնասիրվող ռեակցիայի արագությունը:

Պուր է բերված մի հավասարում այն ենթադրության հիման վրա, որ երկու լուծիչներն իրարից անկախ են ազդում ռեակցիայի արագության վրա,

իրենք իրար հետ չեն փոխազդում և լուծիչը մտնում է կինետիկական հավասարման մեջ 1 կարգով: Այդ հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը

$$k/[S_1] = k' + k''[S_2]/[S_1]$$

որտեղ k -ն փորձով որոշված գումարային ռեակցիայի արագութիւնն է, $[S_1]$ և $[S_2]$ համապատասխանաբար երկու լուծիչների կոնցենտրացիաներն են արտահայտված մոլլ և k' -ն ու k'' -ը S_1 և S_2 լուծիչների ազդեցության տակ պերօքսիդ-ամինի կոմպլեքսի քայքայման տեսակարար արագութիւններն են: Բերված տվյալներից հետևում է, որ ուսումնասիրված բոլոր զուգերի համար կիրառելի է գրված հավասարումը, բայց k' և k'' -ի արժեքներից հաշված արագութիւն հաստատունները քիչ ավելի փոքր են ստացվում: Այս նշանակում է, որ լուծիչների համատեղ ազդեցութիւնը չի կարելի ընդունել որպես երկու առանձին լուծիչների ազդեցութիւնների գումար: Այսպիսով ցույց է տրված, որ պերօքսիդ-ամին ռեակցիաների վրա լուծիչներն ազդում են առաջին հերթին իրենց հիմնայնութիւնով: Լուծիչի հիմնայնութիւն ուժեղացման հետ մեծանում է նաև հիշյալ ռեակցիաների արագութիւնը:

Լուծիչը մասնակցում է ամին-պերօքսիդ ռեակցիաների ընթացքին: Ենթադրվում է, որ նա կատալիզում է պերօքսիդ-ամին կոմպլեքսի քայքայումը ամինի մոլեկուլից պրոտոն պոկելով:

Արտածված հավասարումը հնարավորութիւն է տալիս գնահատելու ռեակցիաների արագութիւնը այնպիսի մաքուր լուծիչներում, որոնցում կամ ռեագենտները լավ չեն լուծվում, կամ ռեակցիան ընթանում է չափազանց դանդաղ և գործնականորեն դժվար է որոշել նրա արագութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1686 (1946).
2. Ch. Walling, H. Indictor, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5814 (1958).
3. Օ. Կալտյկյան, Ե. Ատանյան, Գ. Մարմարյան, Ա. Տարուխանյան, Ժ. Գայբախյան, *ЖФХ* **32**, 2602 (1958).
4. Օ. Կալտյկյան, Ն. Բեյլերյան, *Изв. АН АрмССР, ХН* **11**, 153 (1958).
5. С. Гамбарян, *Изв. ЕГУ* **1**, 170 (1925).
6. W. Cass, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1977 (1946).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Г. Бабаян и В. Ц. Карапетян

Физико-химические свойства водных растворов силикатов натрия и калия

I. Электропроводность и вязкость водных растворов силиката калия

Исследование [1] выделения гидрометасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) из щелочно-кремнеземистых растворов, одновременно содержащих едкие натр и кали, показало, что при достижении определенной концентрации едкого кали в растворе процесс кристаллизации прекращается. Природа растворов силиката калия детально не изучена, имеются лишь исследования, посвященные некоторым вопросам строения и свойств растворов силиката натрия: электропроводности [2, 3], коэффициента диффузии [4], степени гидролиза [5], числа переноса [6] и т. д. Таким образом, литературные данные не могут объяснить аномального поведения водных силикатных растворов калия. В связи с этим возникла необходимость проведения систематического исследования физико-химических свойств силиката калия.

Экспериментальная часть

Исходные растворы готовились растворением расчетных количеств SiO_2 марки „ЧДА“ в растворе едкого кали. По данным анализа, исходный щелочный раствор содержал 772 г/л КОН и 4,8 г/л K_2CO_3 . Если считать, что содержание K_2CO_3 для самых концентрированных растворов (14 н.) составит только 1,4 г/л, то ясно, что K_2CO_3 в растворах практически отсутствует. Измерение электропроводности свежеприготовленных растворов производилось при 0, 20, 40, 60 и 80°C по схеме, описанной ранее в литературе [3].

Обсуждение результатов

Удельная электропроводность с повышением нормальности раствора растет до определенной величины (рис. 1–3), причем максимум сдвинут в сторону средних концентраций (4–5 н. растворов для модуля 0,5 и примерно 3 н. растворов для модуля 3,1; табл. 1–4).

Понижение величины удельной электропроводности связано с падением степени диссоциации и возрастанием влияния взаимного притяжения ионов в растворе. С повышением температуры наблюдается как повышение удельной электропроводности, так и увеличение кризиса.

При изменении температуры от 0 до 80° наблюдается возрастание электропроводности (χ); так, например, для модуля $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 1:1$

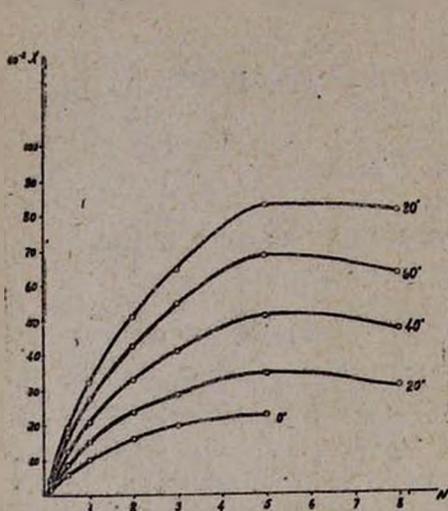


Рис. 1.

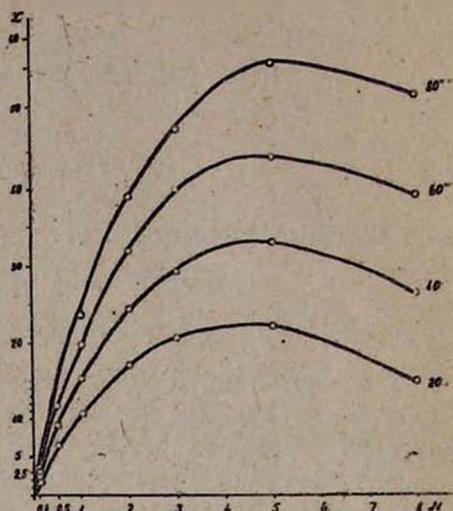


Рис. 2.

от 0,22 до 0,56 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (в точке максимума), т. е. примерно на 1,5% (на 1°) вследствие уменьшения гидратации ионов и, как будет показано далее, от понижения вязкости растворов.

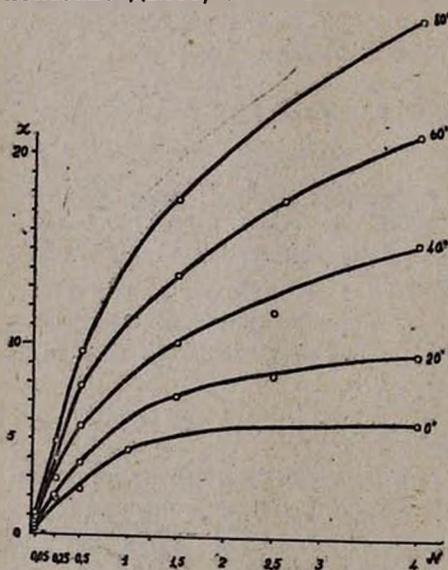


Рис. 3.

Эквивалентная электропроводность возрастает с уменьшением модуля (рис. 4, 5), причем чем выше температура раствора, тем эта зависимость проявляется сильнее. Высокая электропроводность в разбавленных растворах, как и для растворов метасиликата натрия [6], по всей вероятности, обусловлена подвижностью OH^- -ионов, образующихся в результате гидролиза; при отношении же $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2-3$, где возможна относительно низкая концентрация OH^- -ионов в связи с низким процентом гидролиза, электропроводность вызывается подвижностью силикат-ионов.

Зависимость логарифма эквивалентной электропроводности от $1/T$ изображается прямыми линиями, имеющими излом при 40°. Прямые располагаются параллельно, причем с увеличением нормальности и понижением температуры $\log \chi$ уменьшается (рис. 5). Измерение вязкости свежеприготовленных ра-

Таблица 1

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность κ в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Эквивалентная электропроводность λ в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$\lg \lambda$	Вязкость в с. п.
0,421	0,12	0	0,013	126,0	2,100	1,900
		20	0,018	185,4	2,268	1,072
		40	0,026	256,9	2,409	0,690
		60	0,33	335,2	2,525	0,495
		80	0,041	410,2	2,613	0,374
0,446	0,6	0	0,059	119,3	2,076	2,056
		20	0,088	176,0	2,245	1,125
		40	0,126	251,4	2,400	0,776
		60	0,167	333,6	2,523	0,550
		80	0,195	391,1	2,592	0,417
0,492	1,12	0	0,100	100,3	2,001	2,14
		20	0,151	150,8	2,178	1,273
		40	0,207	207,0	2,316	0,801
		60	0,271	270,8	2,433	0,561
		80	0,320	320,0	2,505	0,432
0,504	2,1	0	0,156	77,9	1,89	2,410
		20	0,236	115,8	2,064	1,407
		40	0,329	164,5	2,216	0,905
		60	0,424	212,0	2,326	0,638
		80	0,503	251,4	2,400	0,470
0,51	3,0	0	0,193	64,5	1,809	2,637
		20	0,284	94,6	1,9760	1,581
		40	0,409	136,4	2,1351	1,0287
		60	0,541	180,5	2,256	0,704
		80	0,64	213,5	2,329	0,518
0,49	5,3	0	0,223	44,9	1,653	3,729
		20	0,343	68,7	1,837	2,077
		40	0,503	100,6	2,002	1,312
		60	0,677	135,4	2,132	0,869
		80	0,818	163,7	2,214	0,624
0,51	7,9	0	—	—	—	—
		20	0,306	38,2	1,583	3,792
		40	0,469	58,7	0,768	2,205
		60	0,628	78,6	1,895	1,375
		80	0,800	100,0	2,000	0,902

створов показало (рис. 6, 7), что повышение нормальности сильно сказывается на вязкости раствора, особенно при низких температурах (0, 20°). Так, например, вязкость 7,9 н. раствора (модуль $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5$) с 7,1 с. п. при 0° уменьшается до 0,731 с. п. при 80°, т. е. изменяется почти в 10 раз; такое изменение вязкости растворов наблюдается и при других модулях. С изменением модуля раствора происходит возрастание вязкости растворов (рис. 8).

Науманн и Дебай [7] рассчитали для раствора с модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,75:1$ расстояние между молекулами—12,5А и молекулярный вес—примерно 370. В случае же растворов силиката калия с отношением $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3,8:1$ молекулярный вес, по Брейди, Брауну и Хаффу [8], равен примерно 2000. Унихази [9] произведено измерение электропроводности растворов силиката натрия в широком

Таблица 2

Модуль SiO_2	Нормальность раствора	Т. в °C	Удельная электропроводность κ в ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность λ в ом ⁻¹ ·см ²	log λ	Вязкость в с. п.
0,97	0,12	0	—	—	—	—
		20	0,015	146,4	2,165	0,990
		40	0,021	210,1	2,322	0,678
		60	0,027	275,6	2,440	0,475
		80	0,033	325,9	2,513	0,351
0,907	0,54	0	—	—	—	—
		20	0,065	129,4	2,112	1,038
		40	0,091	182,4	2,261	0,693
		60	0,118	237,0	2,375	0,496
0,99	1,04	0	0,075	74,9	1,874	—
		20	0,105	105,7	2,02	—
		40	0,152	152,4	2,183	—
		60	0,199	198,9	2,298	—
		80	0,238	237,8	2,376	—
1	2,06	0	0,117	58,6	1,768	—
		20	0,170	85,2	1,930	1,377
		40	0,243	121,4	2,084	0,880
		60	0,320	160,0	2,204	0,597
		80	0,391	195,5	2,291	0,439
1,01	3	0	—	—	—	—
		20	0,205	68,2	1,843	1,542
		40	0,296	98,6	1,994	1,994
		60	0,400	133,3	2,125	0,659
		80	0,479	159,6	2,203	0,450
1,12	5,1	0	—	—	—	—
		20	0,220	44,0	1,634	2,585
		40	0,329	65,8	1,818	1,52
		60	0,450	88,9	1,944	0,977
		80	0,562	112,5	2,051	0,654
0,98	8,5	0	—	—	—	22,90
		20	0,147	18,3	1,263	9,112
		40	0,261	32,6	1,513	5,236
		60	0,390	48,7	1,68	2,596
		80	0,521	65,2	1,814	1,584

интервале концентраций и модулей. Теоретические значения эквивалентной электропроводности, вычисленные по уравнению Фалькенгагена, наиболее близки к опытным значениям для раствора с модулем 3,95 и нормальностью до 0,8 н., при среднем диаметре ионов $\bar{a} = 7\text{Å}$. Молярная проводимость сильного электролита может быть выражена по Онзагеру следующим уравнением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

где коэффициент A — функция от диэлектрической постоянной, вязкости, абсолютной температуры и ионэквивалентной проводимости при бесконечном разбавлении. Фалькенгаген и Лейст [10] показали, что при введении поправки на вязкость можно получить полуэмпири-

Таблица 3

Модуль SiO ₂	Нормальность раствора	Т. в °С	Удельная электропроводность λ в ом ⁻¹ .см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность λ в ом ⁻¹ .см ²	log λ	Вязкость в с. п.
1,27	0,06	0	0,003	58,6	1,768	1,943
		20	0,005	91,6	1,962	1,099
		40	0,007	138,0	2,140	0,702
		60	0,009	188,2	2,275	0,506
		80	0,012	234,6	2,370	0,384
2,03	0,28	0	0,012	47,6	1,677	2,084
		20	0,019	78,3	1,89	1,139
		40	0,289	115,9	2,06	1,739
		60	0,039	157,2	2,196	0,528
		80	0,048	194,2	2,288	0,393
1,94	0,58	0	0,024	47,2	1,674	2,184
		20	0,037	74,9	1,874	1,179
		40	0,057	113,5	2,055	0,764
		60	0,078	156,4	2,194	0,550
		80	0,096	191,8	2,283	0,403
1,85	1,26	0	0,044	44,0	1,644	2,439
		20	0,072	72,0	1,857	1,380
		40	0,108	107,6	2,032	0,875
		60	0,141	140,8	2,148	0,605
		80	0,179	179,6	2,25	0,45
2,04	1,52	0	—	—	—	2,566
		20	0,072	47,9	1,680	1,474
		40	0,101	67,1	1,827	0,924
		60	0,135	90,2	1,955	0,627
		80	0,176	117,3	2,069	0,4656
2,1	2,48	0	—	—	—	—
		20	0,084	33,5	1,525	—
		40	0,117	46,9	1,671	—
		60	0,176	70,4	1,847	—
		80	0,185	74,10	1,870	—
2,09	4	0	0,059	14,9	1,174	—
		20	0,035	23,8	1,376	—
		40	0,153	38,2	1,583	—
		60	0,213	53,3	1,72	—
		80	0,271	67,7	1,830	—

ческую формулу, которая в некоторых случаях хорошо согласуется с экспериментальными данными [11]:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\eta} (\lambda_0 - \lambda_1 - \lambda_2)$$

Стокс, Робинзон и Вишоу [12], несколько видоизменив уравнение Фалькенгагена и Лейста, предложили более удобное для расчетов уравнение:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\eta} \left(\lambda_{\infty} - \frac{B_1 \sqrt{C}}{1 + B_1 \sqrt{C}} \right) \left(1 - \frac{B_2 \sqrt{C}}{1 + B_2 \sqrt{C}} \times F \right)$$

Таблица 4

Модуль SiO ₂	Нормальность раствора	T, °C	Удельная электропроводность κ в ом ⁻¹ .см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность λ в ом ⁻¹ .см ²	log λ	Вязкость в с. п.
2,98	0,125	0	0,004	40,9	1,612	1,815
		20	0,007	70,4	1,847	1,045
		40	0,010	104,4	2,019	0,677
		60	0,014	141,4	2,150	0,495
		80	0,016	180,9	2,257	0,379
2,97	0,55	0	0,016	31,3	1,495	2,120
		20	0,026	52,5	1,720	1,219
		40	0,039	78,2	1,893	0,770
		60	0,054	108,3	2,035	0,550
		80	0,065	130,4	2,115	0,403
3,02	1,0	0	—	—	—	2,609
		20	0,041	40,9	1,612	1,447
		40	0,061	60,7	1,783	0,933
		60	0,080	80,0	1,903	0,572
		80	0,103	103,5	2,015	0,447
3,08	2,7	0	0,036	18,2	1,261	4,708
		20	0,063	31,4	1,497	2,439
		40	0,093	46,7	1,669	1,454
		60	0,126	62,8	1,798	0,935
		80	0,157	78,6	1,895	0,630
3,1	2,85	0	—	—	—	—
		20	—	—	—	—
		40	0,107	35,5	1,551	—
		60	0,144	48,1	1,682	—
		80	0,183	60,9	1,785	—

Крмояном [13] по уравнению Стокса-Робинсона рассчитаны теоретические электропроводности растворов едкого натра, которые совпали с экспериментальными только для 0,4 н. раствора и $\overset{\circ}{a} = 6\overset{\circ}{\text{A}}$.

Теоретическое значение эквивалентной электропроводности, вычисленное нами для растворов силиката калия по несколько сокращенному уравнению Стокса-Робинсона:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{\rho} \left(\lambda_{\infty} - \frac{\frac{82,5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \sqrt{C}}{1 + \frac{50,29}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \overset{\circ}{a} \sqrt{C}} - \lambda_{\infty} \frac{\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{1/2}}}{1 + \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} \overset{\circ}{a} \sqrt{C}} \right)$$

получается наиболее близким к опытным значениям для растворов с модулем 2,99 и нормальностью до 1 н., если принять средний диаметр ионов $\overset{\circ}{a} = 6,6\overset{\circ}{\text{A}}$.

Изучение электропроводности и вязкости растворов силикатов калия показало, что высокая вязкость концентрированных растворов, которые становятся даже сиропообразными, обусловлена тем, что молекулы в растворе тесно примыкают одна к другой. Этот момент, как показывает Айлер [14], исключает присутствие линейных полисили-

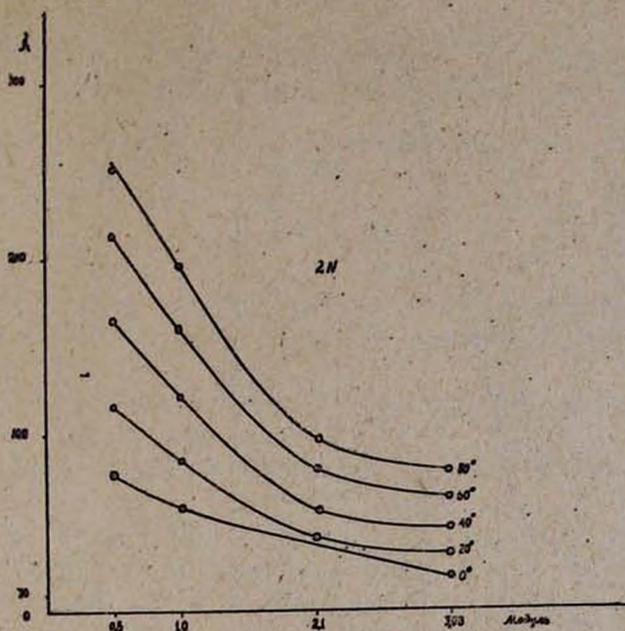


Рис. 4.

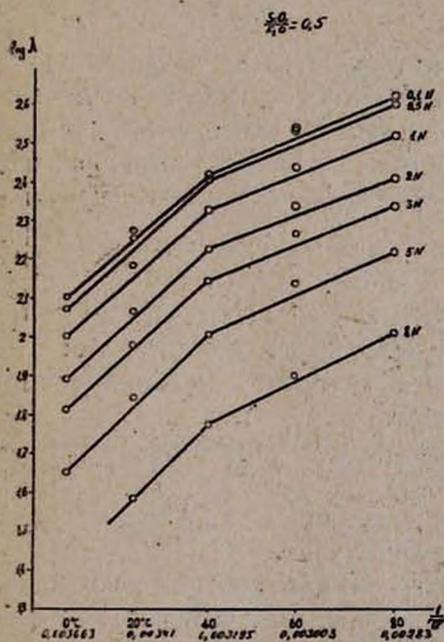


Рис. 5.



Рис. 6.

катных цепей и согласуется со сферической структурой полисиликатных ионов.

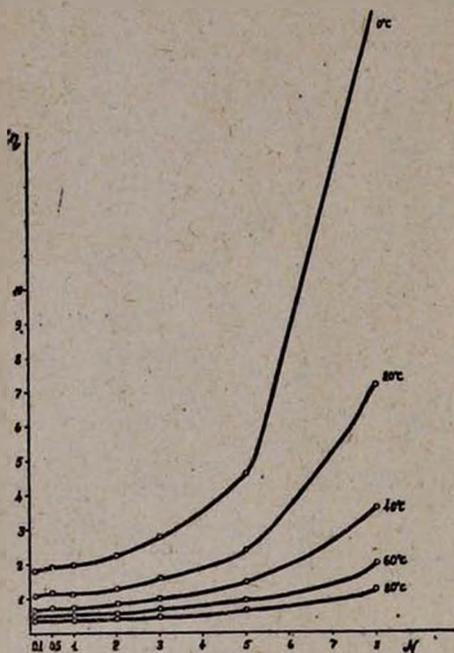


Рис. 7.

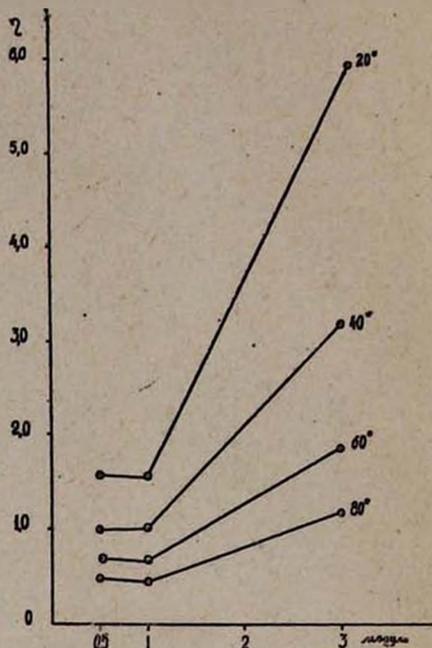


Рис. 8.

Указанное свойство силикатных растворов калия является одним из основных моментов, оказывающих стабилизирующее влияние на концентрированные (пересыщенные) растворы. В связи с увеличением концентрации растворов происходит сближение ионов в растворе; при этом сильно возрастает вязкость и дальнейший рост центров кристаллизации приостанавливается.

Выводы

1. Исследованием электропроводности растворов силиката калия в широком интервале концентраций и модулей установлено, что:

а) Удельная электропроводность с повышением концентрации и температуры увеличивается.

б) Эквивалентная электропроводность увеличивается с разбавлением раствора.

2. Наблюдается резкое изменение вязкости в зависимости от концентрации раствора при низких температурах.

3. Теоретическое значение эквивалентной электропроводности, вычисленное по уравнению Стокса-Робинсона, дает совпадающие значения для раствора с модулем 2,99 и нормальностью до 1 н., если принять средний диаметр ионов $\bar{a} = 6,6\text{Å}$.

Институт химии

Государственного комитета
цветных и черных металлов СССР

Поступило 10 VI 1963

2. Գ. Բաբայան և Վ. Յ. Կարապետյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՅՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀՍՏԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ

1: Կալիումի սիլիկատի ջրային լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը
և մածուցիկությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Կալիումի սիլիկատի լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը կոնցենտրացիայի և $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ մոդուլի լայն մասշտաբներով ուսումնասիրելով պարզվել է, որ՝

ա) Տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը ջերմաստիճանի և կոնցենտրացիայի բարձրացումից՝ մեծանում է:

բ) Էքզիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է լուծույթի նսարացումից:

Ցածր ջերմաստիճաններում, կախված լուծույթի կոնցենտրացիայից, նկատվում է մածուցիկության խիստ փոփոխություն:

Մածուցիկության, էլեկտրահաղորդականության և խտության հիման վրա կատարված է հիդրատացվող իոնի թվացող շառավիղի հաշվումը, ցույց է տրված, որ սիլիկահողային մոդուլի բարձրացումից տեղի է ունենում իոնական շառավիղի մեծացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР ХН 12, 95 (1959); 13, 25 (1960); ЖПХ 34, 2154 (1961); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема СО АН СССР. Новосибирск, 1960, 185.
2. R. Harman, J. Phys. Chem. 29, 1155 (1925).
3. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 225 (1957).
4. R. Ray, P. Gznguly, A. Jal, Trans. Farad. Soc. 38, 104 (1942).
5. R. Harman, J. Phys. Chem. 30, 1100 (1926).
6. R. Harman, J. Phys. Chem. 30, 359 (1926).
7. R. Nauman, P. Debye, J. Phys. Colloid. Chem. 55, 1 (1951).
8. A. Brady, A. Brown, H. Huff, J. Colloid. Sci. 8, 256 (1953).
9. Unichasi, Bull. Chem. Soc. Japan 4, 537 (1956).
10. H. Falkenhagen, M. Leist, Naturwiss. 24, 1 (1954).
11. X. Фалькенгаген, Г. Кениг, Термодинамика и строение растворов. АН СССР, Москва, 1959, 23.
12. R. Stokes, J. Am. Chem. Soc. 78, 1988 (1954); R. Stokes, R. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 78, 1991 (1954); B. Wishaw, J. Am. Chem. Soc. 78, 2065 (1954).
13. Т. В. Крмоян, Материалы научной конференции институтов химии АН Азербайджанской, Армянской и Грузинской ССР. Ереван, 1962, 62.
14. P. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Москва, 1959, 29.

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

Соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа

III. Совместное соосаждение и осаждение селена и теллура

Ранее нами был исследован процесс соосаждения селена (IV) и теллура (IV) с гидроокисью железа (III)* в зависимости от основных факторов: рН раствора, количества макрокомпонента, концентрации микрокомпонента, температуры и т. д. [1]. При этом было показано, что селен количественно соосаждается с указанным коллектором при рН 6,4—8,1, а теллур при рН 9,4—9,7. Процесс соосаждения с гидроокисью железа как для селена, так и для теллура носит адсорбционный характер. При совместном присутствии селена и теллура интервал значений рН, при котором имеет место количественное их соосаждение, значительно расширяется (6,4—9,7), т. е. селен и теллур количественно соосаждаются в интервале значений рН 8,1—9,4, в то время как в отдельности ни один из них в указанной области значений концентрации водородных ионов количественно не соосаждается.

Несмотря на широкое практическое применение процесса совместного соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа [2, 3] исследований, посвященных природе и механизму этого процесса, в литературе нет. Поэтому данная работа имеет целью изучить природу совместного соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами селена и теллура от 0,1 до 75 мг в 100 мл раствора. Методика соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа описана ранее [1]. Конечное определение селена и теллура проводилось колориметрическим (при количествах селена и теллура до 0,6 мг) и объемным (фодометрическим) (при количествах свыше 0,6 мг) методами.

Измерения рН проводились стеклянным электродом с использованием потенциометра ЛП—58.

На рисунке 1 показано влияние рН на соосаждение микроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. В отличие от кривых 1 и 2, кривая 3 говорит о том, что процесс соосаждения при совместном присутствии селена и теллура в интервале рН 6—10 не зависит от величины рН. Прямолинейный характер этой кривой свидетель-

* Далее в тексте указание о валентности селена и теллура опускается. При упоминании гидроокиси железа имеется в виду гидроокись железа (III).

ствует о том, что механизм соосаждения селена и теллура при совместном их присутствии становится иным.

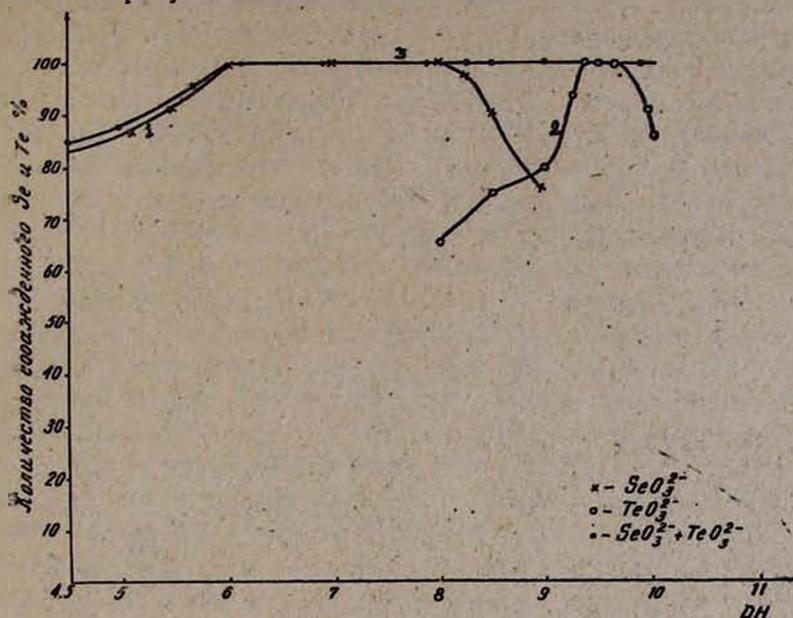


Рис. 1. Влияние pH на соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа; 1 — SeO₃²⁻, 2 — TeO₃²⁻, 3 — (SeO₃²⁻ + TeO₃²⁻).

Зависимость соосаждения селена и теллура от их концентрации в растворе показана на рисунке 2 (кривые 1—3).

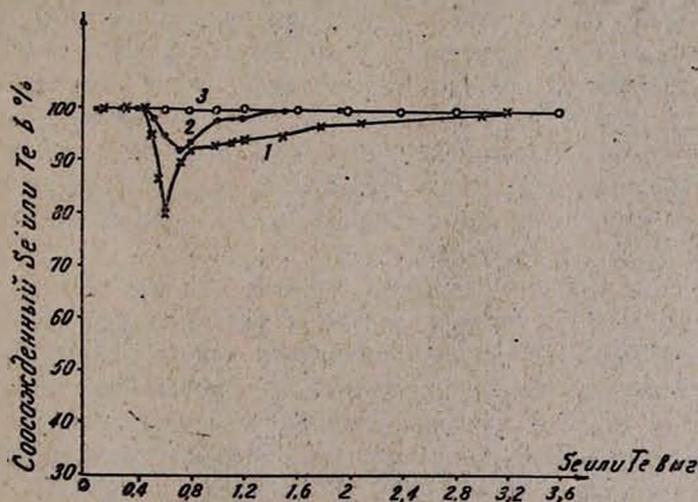


Рис. 2. Зависимость соосаждения селена или теллура от их концентрации; 1 — SeO₃²⁻, 2 — TeO₃²⁻, 3 — (SeO₃²⁻ + TeO₃²⁻).
pH 6—9,7; Fe = 300 мг.

Исследовались концентрации от 0,1 мг/100 мл и до 3,6 мг/100 мл раствора. Кривая 1 отражает процесс соосаждения селена с гидро-

окисью железа. Практически количественное соосаждение селена имеет место в интервале концентраций от 0,1 до 0,4 мг селена в 100 мл раствора. Затем количество соосаждающегося селена снижается до 80% (при содержании 0,6 мг в указанном объеме). С дальнейшим повышением концентрации селена количество соосаждающегося селена постепенно повышается и достигает практически полного осаждения при концентрации 3,2 мг/100 мл. В области низких концентраций (0,1—0,5 мг/100 мл) аналогично достигается полнота соосаждения теллура с гидроокисью железа. Затем количество соосаждающегося теллура, снижаясь, достигает минимума при 0,7—0,8 мг/100 мл. Дальнейшее повышение концентраций теллура приводит к практически полному его осаждению (1,6 мг/100 мл и выше). Кривая 3, соответствующая совместному соосаждению селена и теллура, заметно разнится от кривых 1 и 2 именно тем, что подтверждает возможность количественного совместного соосаждения селена и теллура во всем исследуемом интервале концентраций (0,1—3,6 мг/100 мл). Таким образом, полнота соосаждения или, быть может, просто осаждения зависит от концентрации селена и теллура только в том случае, если они исследуются в отдельности друг от друга. Поскольку в последнем случае природа исследуемых явлений зависит от концентрации селена и теллура, следовало данное исследование провести: 1) с растворами, содержащими микро- или, правильнее, полумикроколичества этих элементов, где доминирующим по существу представляется обычный процесс сопряженного осаждения и 2) с растворами, содержащими макроколичества указанных элементов, вследствие чего может иметь место образование соответствующих труднорастворимых солей железа (III) с селенистой или теллуристой кислотой.

Соосаждение микро- или полумикроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. Приведенные выше данные о влиянии рН и концентрации исследуемого раствора на процесс совместного осаждения селена и теллура (рис. 1 и 2), несомненно, отрицают возможность адсорбционного соосаждения. В этой связи необходимо было исследовать влияние и других факторов на процесс совместного соосаждения селена и теллура*.

Известно, что в зависимости от скорости добавления и концентрации осадителя получается осадок с различно развитой поверхностью, следовательно с различной адсорбирующей способностью. Опыты показали, что этот фактор не влияет на совместное соосаждение: во всех случаях селен и теллур полностью выделяются из раствора.

Изучено также влияние порядка сливания растворов на соосаждение суммы селена и теллура. Соосаждение проводилось заранее полученной гидроокисью железа, с постепенным осаждением коллек-

* Исследования проводились с количествами селена и теллура, соответствующими области их максимальной растворимости (при осаждении каждого из них в отдельности в присутствии железа (рис. 2, кр. 1 и 2).

тора или же с добавлением последнего к раствору, содержащему селен, теллур и осадитель. Оказалось, что во всех случаях соосаждение количественное.

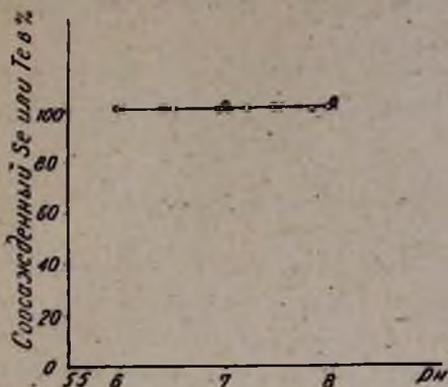


Рис. 3. Зависимость соосаждения селена или теллура от скорости добавления и концентрации NH_4OH ; \times — конц. сразу, \circ — разб. по каплям, \bullet — разб. сразу, \odot — конц. по каплям.

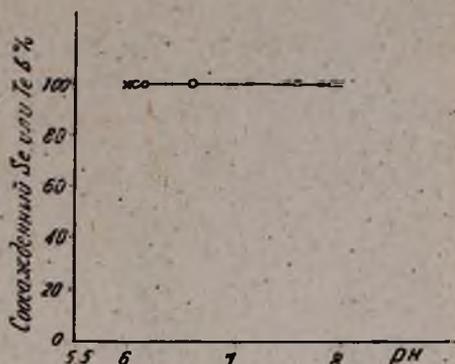


Рис. 4. Зависимость соосаждения селена или теллура от порядка сливания растворов; \times — $[\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4\text{OH}] + [\text{SeO}_3^{2-} + \text{TeO}_3^{2-}]$, \circ — $[\text{SeO}_3^{2-} + \text{TeO}_3^{2-} + \text{NH}_4\text{OH}] + \text{Fe}^{3+}$, \bullet — $[\text{SeO}_3^{2-} + \text{TeO}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+}] + \text{NH}_4\text{OH}$.

Из других факторов, сильно влияющих на соосаждение, изучалось влияние температуры (рис. 5) и времени соприкосновения раствора с осадком. Соосаждение проводилось при 30 — 80° . Опыты показали, что изменение температуры, а также времени соприкосновения раствора с осадком (от 10 минут до 4 дней) не влияет на процесс совместного соосаждения селена и теллура.

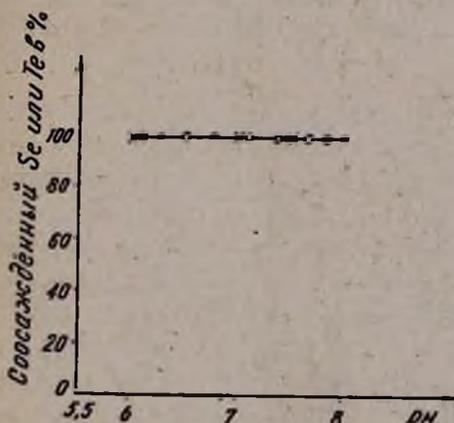


Рис. 5. Зависимость соосаждения селена или теллура от температуры; \times — 30° , \circ — 40° , \bullet — 60° , \odot — 80° .

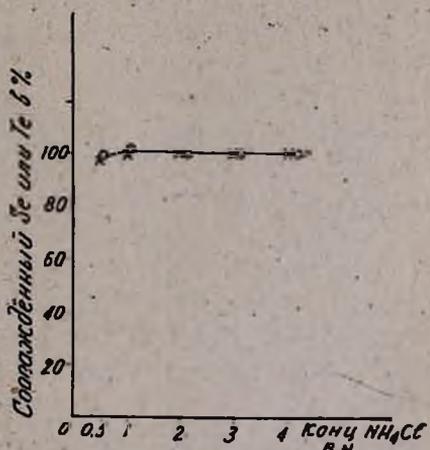


Рис. 6. Зависимость соосаждения селена или теллура от концентрации NH_4Cl ; \times — SeO_3^{2-} , \circ — TeO_3^{2-} .

Известно, что увеличение концентрации NH_4^+ [4,5], а также природа аниона коагулянта уменьшают соосаждение иона с коллекто-

ром. Поэтому исследовалась зависимость соосаждения селена и теллура от концентрации хлористого аммония (от 0,5 и до 4 н. по объему), однако изменений в характере соосаждения отметить не удалось (рис. 6).

Как видно из приведенных данных, совместное соосаждение селена и теллура не зависит от вышеперечисленных факторов, следовательно нет оснований причислять его к процессам адсорбционного характера. По-видимому, совместное соосаждение селена и теллура следует объяснить процессом изоморфного соосаждения. Последнее не исключено и в случае аморфных осадков [6]*.

Осаждение макроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. В нижеописываемых опытах концентрация селена и теллура доводилась до 75 мг/100 мл. Соотношения селена и теллура широко изменялись. Для полноты исследования изучалось также поведение селена и теллура в отдельности при осаждении их аммиаком в присутствии железа; при этом рН испытуемого раствора поддерживался в интервале 6—10. Содержание железа, как и в предыдущих опытах, было равно 300 мг/100 мл. Полученные данные (рис. 7) подтверждают возможность количественного осаждения в указанных выше условиях довольно больших количеств селена (18—75 мг/100 мл) и, аналогично, теллура.

Далее были поставлены опыты с переменными количествами железа (рис. 8). При этом оказалось, что количественное осаждение теллура имеет место уже при сравнительно низких количествах железа (рис. 8, кр. 1), в то время как количественное осаждение селена достигает полноты лишь при значительно больших количествах железа (рис. 8, кр. 2). Эти предварительные данные говорят о различном поведении селена и теллура в описываемом процессе осаждения. По-видимому, селен и теллур в условиях данного эксперимента образуют с трехвалентным железом соответствующие труднорастворимые соли, т. е. селенит и теллуриг железа (III), заметно отличающиеся друг от друга растворимостью. Для подтверждения этого предположения производилось осаждение теллура в присутствии селена стехиометрическими количествами железа.

Приведенные в таблице 1 данные говорят о том, что теллур полностью осаждается при соотношении $Te : Fe = 1,5 : 1$ или, что то же,

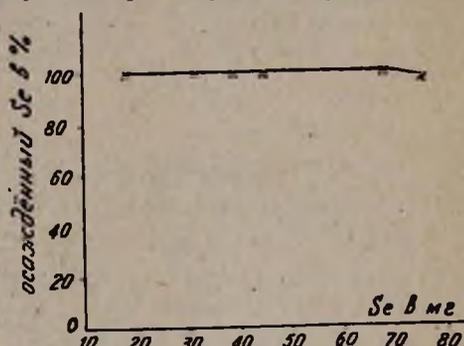


Рис. 7. Зависимость осаждения селена от его количества; Fe—300 мг, рН 6—9,7.

* Рентгеноструктурное исследование осадка гидроокиси железа, содержащего селен и теллур, выявило его слабо выраженную кристаллическую структуру.

3:2 (опыты 2—5). Полнота осаждения достигается и при соотношении $\text{Te}:\text{Fe} = 1:1$, где также обеспечивается указанное соотношение, но

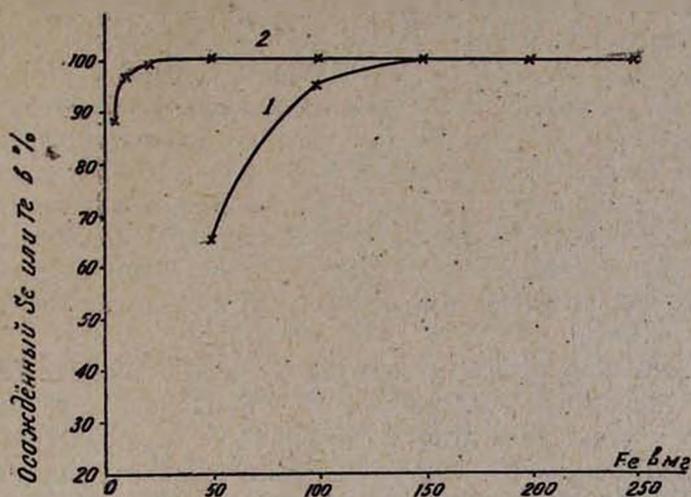


Рис. 8. Зависимость осаждения селена или теллура от количества железа; Se — 18,93 мг, Te — 20,34 мг, pH 6—9,7.

1 — SeO_3^{2-} , 2 — TeO_3^{2-} .

одновременно имеется некоторый избыток железа (опыт 1). Это дает основание выразить состав получаемого осадка формулой $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_2$. В этих же условиях селен осаждается лишь частично (не более 30%).

Таблица 1

Влияние количества железа на полноту осаждения селена и теллура

№ п/п	Взято				Te:Fe	Взято		Найдено в осадке				pH
	Te в мг	Te в ммольях	Fe в мг	Fe в ммольях		Se в мг	Se в ммольях	Te в мг	Te в %	Se в мг	Se в %	
1	18,80	0,1473	8,12	0,1450	1:1	7,57	0,0960	18,80	100,0	2,16	30,20	7
2	18,80	0,1473	5,08	0,0906	1,5:1	7,57	0,0960	18,79	99,8	1,98	28,00	9,4
3	18,80	0,1473	6,09	0,1088	3:2	7,57	0,0960	18,80	100,0	1,44	16,30	9,1
4	18,80	0,1473	6,09	0,1088	3:2	7,57	0,0960	18,80	100,0	1,55	16,50	8,8
5	22,76	0,1784	6,09	0,1088	1,5:1	7,57	0,0960	22,76	100,0	1,97	26,00	6,5
6	22,76	0,2084	5,58	0,1042	2:1	7,57	0,0960	20,01	88,00	1,08	14,00	8,6
7	45,52	0,4168	11,16	0,2041	2:1	7,57	0,0960	38,69	85,00	1,10	15,00	9,5
8	45,52	0,3568	6,09	0,1088	3:1	7,57	0,0960	30,35	66,6	1,05	13,90	7,5
9	45,52	0,3568	6,09	0,1088	3:1	7,57	0,0960	32,45	70,0	1,10	15,00	9,2
10	37,60	0,2946	4,06	0,0724	4:1	7,57	0,0960	23,50	62,50	1,07	14,5	8,9
11	30,50	0,2391	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	30,65	100,4	18,93	100,00	7,8
12	15,26	0,1195	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	15,2	99,90	18,90	99,90	9,0
13	10,17	0,0796	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	10,17	100,00	18,93	100,00	7,5
14	8,14	0,0637	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	8,13	99,80	18,49	97,70	6,8

Полнота одновременного осаждения селена и теллура достигается только при наличии большого избытка железа. Таким образом, в растворах, содержащих макроколичества селена и теллура, в результате химического взаимодействия с трехвалентным железом образуются соответствующие малорастворимые селениты и теллуриты. В литера-

туре имеются данные Чухланцева и Томашевского [7] по растворимости селенита железа в растворах серной и азотной кислот с рН 2—3 при комнатной температуре.

Изучена также растворимость селенита и теллурита трехвалентного железа при 19, 40 и 70° в растворах соляной кислоты с рН 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5, а также в солянокислых растворах, содержащих 10% NH_4Cl с рН 1,0 и 2,5 при 19° [8]. Однако указанная растворимость определена авторами для суммы селена и теллура. Вследствие этого возникает необходимость в данных о растворимости селенитов и теллуритов в отдельности и при значениях рН, представляющих интерес для практики химического анализа, т. е. примерно в интервале 6—10. Этому вопросу будет посвящено одно из наших последующих сообщений.

В практике химического анализа совместное осаждение селена и теллура с гидроокисью железа при их определении в рудах с низким содержанием этих элементов в большинстве случаев применяется в целях отделения селена и теллура от одновременно присутствующей меди и азотной кислоты. Вышеизложенные данные говорят о возможности применения этого метода предварительного отделения и при наличии макроколичеств селена и теллура. Оптимальные условия для подобного осаждения: интервал рН 6—10 и большой избыток железа. (250—300 мг),

В ы в о д ы

Изучение влияния рН, количества микрокомпонента, продолжительности соприкосновения осадка с раствором, порядка сливания реактивов позволяет заключить, что совместное соосаждение микро- и полумикроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа, по-видимому, представляет собой случай изоморфного соосаждения. При осаждении макроколичеств селена и теллура аммиаком в присутствии солей трехвалентного железа совместное осаждение имеет место в присутствии большого избытка железа. Как селен, так и теллур в указанных условиях (рН 6—10) в присутствии иона трехвалентного железа образуют с последним труднорастворимые соли, т. е. селенит и теллурит железа (III), заметно отличающиеся растворимостью. Так, при ограничении количества добавляемого железа теллур всегда полностью переходит в осадок. Полнота осаждения макроколичеств селена в присутствии таких же количеств теллура находится в явной зависимости от количества железа. Метод может быть применен в практике химического анализа для предварительного отделения макроколичеств селена и теллура от сопутствующих мешающих элементов.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 3 IX 1963

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առստամյան

ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ՀԱՐԱԿԻՑ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ
ԵՐԿԱԹԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ

III: Սելենի և րելուրի համատեղ հարակից նստեցումը

Ա մ փ ո փ ու մ

ՐН-ի, միկրոկոմպոնենտի քանակի, նստվածքի լուծույթի հետ շփման ժամանակի, ռեակտիվների ավելացման հերթականություն և այլն ուսումնասիրությունը թույլ է տալիս եզրակացնելու, որ սելենի և թելուրի միկրո- և կիսամիկրոքանակների համատեղ հարակից նստեցումը երկաթի հիդրօքսիդի հետ, ըստ երևույթին, իրենից ներկայացնում է իզոմորֆ հարակից նստեցում: Սելենի և թելուրի մակրոքանակները եռարժեք երկաթի աղերի ներկայությամբ ամիակով նստեցնելիս, սելենի և թելուրի համատեղ նստեցումը տեղի է ունենում երկաթի մեծ ավելցուկի ներկայությամբ:

Ինչպես սելենը, այնպես էլ թելուրը նշված պայմաններում (рН 6—10) եռարժեք երկաթի ներկայությամբ վերջինիս հետ առաջացնում են համապատասխան դժվարալուծ աղեր այսինքն՝ երկաթի (III) սելենիտ և թելուրիտ, որոնք մեկը մյուսից տարբերվում են լուծելիությամբ: Այսպես, ավելացվող երկաթի քանակը սահմանափակելիս, թելուրը միշտ լրիվ անցնում է նրստվածք: Սելենի մակրոքանակների նստեցման լրիվությունը նույն քանակով թելուրի դեպքում կախման մեջ է գտնվում երկաթի քանակից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Г. Н. Шалошникова, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 551 (1961); В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, там же 15, 329 (1962).
2. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Пра тн теское ру ководство по неорганическому анализу. ГНТИ, Москва, 1957, 257, 355.
3. М. Ф. Прошкович, П. В. Флзеев, Обогащение руд 2, 21 (1957).
4. А. И. Новиков, Изв. высш. уч. завед. СССР, Химия и хим. технология 2, 238 (1960).
5. В. И. Плотников, ЖНХ 3, 176 (1958); 4, 2775 (1959).
6. А. К. Лаврухина, ЖАХ 12, 41 (1957).
7. В. Г. Чухланцев, Г. П. Томашевский, ЖАХ 12, 296 (1957).
8. С. М. Анисимов, С. Л. Савальский, А. П. Осипов, Изв. высш. уч. завед. СССР, Цветная металлургия 1, 101 (1961).

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения. IV

Из количественных методов определения рения наибольшее распространение получило колориметрическое определение его в виде окрашенного рений-роданидного комплексного соединения [1].

Реакция протекает в кислой среде в присутствии восстановителей и впервые была применена И. и В. Ноддаками для качественного открытия рения [2].

Однако схема реакции образования упомянутого комплексного соединения, т. е. валентность рения в нем и состав образующегося комплексного соединения, в литературе с достаточной убедительностью не освещена.

По Големанну [3], при потенциометрическом титровании перрената двухлористым оловом в присутствии роданида скачок потенциала получается после затраты трех эквивалентов олова, т. е. рений в указанном комплексном соединении четырехвалентен.

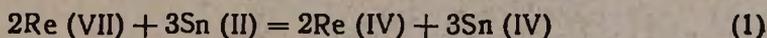
На основании данных проведенного препаративным методом исследования Друце [4] приписывает этому соединению формулу $\text{ReO}(\text{SCN})_4$, где валентность рения принимается равной шести. Оказалось, что к этим данным, тщательно проверенным Големанном, следует отнестись критически [5].

Тому же вопросу посвящено исследование Трибала, которая также пользовалась методом потенциометрического титрования, но, в отличие от Големанна, наблюдала скачок потенциала после затраты 2,5 эквивалентов хлористого олова и соответственно пришла к выводу, что рений в рассматриваемом комплексном соединении представляет собою смесь четырех- и пятиявалентного рения с усредненной валентностью, равной 4,5 [6].

Ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что рений-роданидный комплекс, полученный при большом избытке роданида, имеет анионный характер, т. е. окрашенная часть рений-роданидного комплекса поглощается анионитами [7,8]. Исходя из этого, состав рений-роданидного комплексного соединения авторы выражают формулами $\text{K}_2[\text{ReO}_2(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}[\text{ReO}(\text{SCN})_4]$, т. е. принимают валентность рения в этих соединениях равной пяти.

Валентность рения в рений-роданидном комплексном соединении. Для определения состава рений-роданидного комплексного соединения прежде всего необходимо установить валентность рения в

этом соединении. Желая внести ясность в этот вопрос, мы ранее методом потенциометрического титрования показали, что интересующее нас комплексное соединение образуется при восстановлении перрената до четырехвалентного состояния [9]. Аналогичные результаты были получены и фотометрическим методом [10]. В первом случае в качестве восстановителя был применен меркурохлорат, во втором — трехвалентный титан и цинковая амальгама. Однако, поскольку в условиях колориметрического определения рения в качестве восстановителя применяется олово (II), было также проведено исследование с использованием этого восстановителя [11], что было осуществлено методом изомолярных серий Остромысленского—Жоба. Полученные результаты показали, что и в этом случае семивалентный рений в присутствии роданида восстанавливается до четырехвалентного; следовательно схему реакции восстановления перрената оловом (II) в присутствии роданида можно выразить уравнением:



Таким образом, полученные различными физико-химическими методами данные не оставляют сомнения в том, что в избранных условиях перренат образует окрашенный роданидный комплекс четырехвалентного рения.

Приведенная выше схема реакции восстановления (1) была осуществлена в узких границах концентрации роданида и кислоты. Поэтому следовало проверить, не изменяется ли вышеприведенная схема реакции восстановления перрената при изменении концентрации кислоты и роданида. С этой целью система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ изучалась методом изомолярных серий в интервале концентрации соляной кислоты 1,0—4,0 моля и роданида 0,1—1,0 моля при общей концентрации перрената и двухлористого олова равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Результаты, приведенные на рисунках 1 и 2, свидетельствуют о том, что при заметном изменении концентрации кислоты и роданида схема реакции восстановления перрената двухлористым оловом остается той же, т. е. что в рений-роданидном комплексном соединении валентность рения равна четырем.

Однако выяснение валентности рения в рассматриваемом комплексном соединении еще недостаточно для более или менее достоверного представления его состава. Поэтому было проведено спектрофотометрическое исследование изучаемой системы с использованием метода изомолярных серий и серии растворов с постоянной концентрацией рения и переменной концентрацией роданида.

Для определения заряда рений-роданидного комплексного соединения был применен метод ионообменной хроматографии и метод миграции ионов при электролизе.

Спектрофотометрическое исследование состава рений-роданидного комплексного соединения. а) *Изучение серии растворов с постоянной концентрацией перрената и переменной концентрацией рода-*

нида. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, снятая на спектрофотометре СФ—4, приведена на рисунке 3.

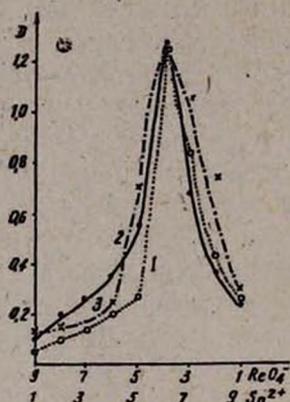


Рис. 1. Изомолярная серия системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при разных концентрациях HCl : 1—4 н.; 2—3 н.; 3—1 н.; общая концентрация ReO_4^- и Sn^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

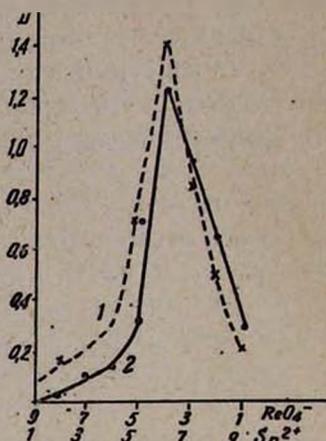


Рис. 2. Изомолярная серия системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при различном избытке роданида: 1—при 1 н. NaSCN ; 2—0,1 н. NaSCN ; общая концентрация ReO_4^- и Sn^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Испытуемый раствор содержал соляную кислоту в 4 н. концентрации. Во всех случаях добавлялся 1 мл 35%-ного раствора SnCl_2 * в HCl .

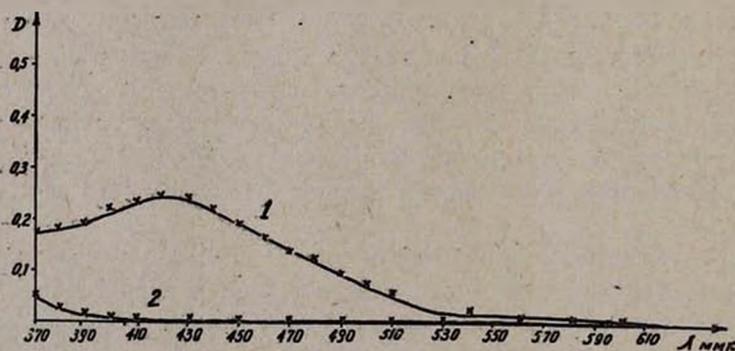


Рис. 3. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения при большом избытке роданида: 1—комплекс; 2—холостой. $C_{\text{ReO}_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

* Раствор двуххлористого олова готовился растворением 13 г гранулированного (или стружек) олова в 70—80 мл концентрированной HCl и дальнейшим нагреванием в присутствии платиновой пластинки или проволоки до полного растворения. Титр полученного раствора устанавливался иодометрически в атмосфере CO_2 .

Максимальная оптическая плотность в случае большого избытка роданида наблюдается в области спектра около 420 мкм. Для растворов, где соотношение реагирующих компонентов $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$ и т. д. до $1:10$, максимум оптической плотности слегка сдвигается в коротковолновую область спектра, к 410 мкм. Поэтому изучение серии растворов с постоянной концентрацией рения и переменной концентрацией роданида проводилось на спектрофотометре СФ-4 при 410 мкм. Полученные данные приведены на рисунке 4. Из него следует, что в растворах с концентрацией рения $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л образуется соединение, содержащее $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$ в соотношении $= 1:2$, поскольку перегиб на кривой рисунка 4 отмечается именно при указанном соотношении. Дальнейшее добавление раствора роданида повышает оптическую плотность в небольшой мере, вероятно вследствие подавления диссоциации рениевого комплекса.

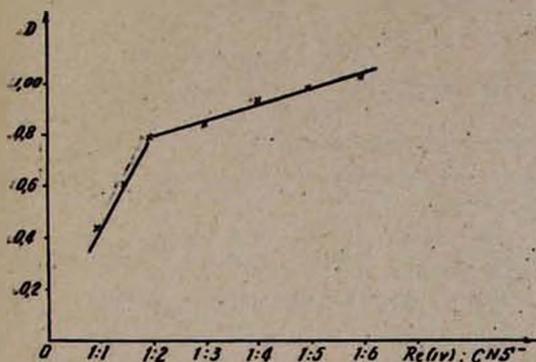


Рис. 4. Изучение системы $\text{ReO}_4^- - \text{SCN}^-$ при постоянной концентрации Re^{IV} ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и переменной концентрации роданида.

роданида. Максимальная интенсивность окраски достигается при концентрации роданида $6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При более высокой концентрации

роданида повышает оптическую плотность в небольшой мере, вероятно вследствие подавления диссоциации рениевого комплекса.

На рисунке 5 приведены результаты изучения серии растворов при постоянной концентрации Re^{IV} и большом переменном избытке

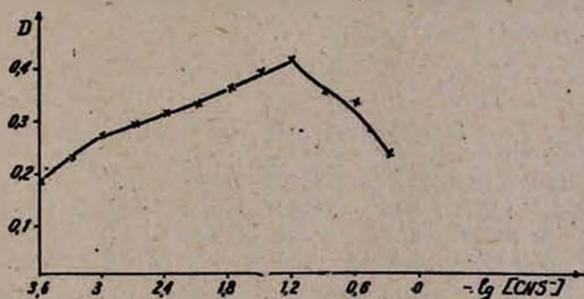


Рис. 5. Влияние концентрации роданида на образование рений-роданидного комплекса в 4 н. HCl .

$$C_{\text{ReO}_4^-} = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

роданида наблюдается ослабление окраски, очевидно в результате образования слабоокрашенного соединения, содержащего более двух грамм-ионов родан-иона на один грамм-ион Re^{IV} .

б) *Исследование системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ методом Остромысленского—Жоба.* Испытуемые растворы готовились аналогично тому, как это было указано выше. Измерение оптической плотности Известия XVII, 1—4.

проводилось на фотометре Пульфриха при длине волны 428 мкм (светофильтр № 1). Приведенные на рисунке 6 результаты указывают на то, что в растворах с общей концентрацией рения и роданида в $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 6, кривые 1—3) окрашенное соединение образуется при соотношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 2$.

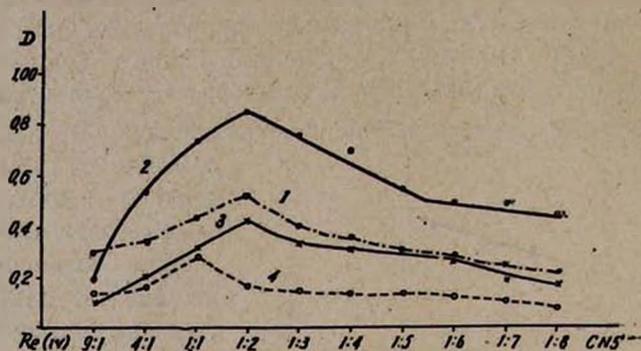


Рис. 6. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ при $\lambda = 428$ мкм. Общая концентрация $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ равна:
1. $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,1$ см; 2. $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см;
3. $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см; 4. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 5$ см.

К тем же выводам можно придти и при рассмотрении таблицы I, согласно данным которой изомолярная серия растворов имеет максимум светопоглощения при одном и том же соотношении реагирующих компонентов (Re^{IV} и SCN^-), независимо от того, в каком участке спектра измеряется оптическая плотность. Это говорит об образовании в системе одного комплекса при соотношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 2$ (столбцы 5, 6, 7 таблицы 1, рис. 7).

Таблица 1

№ сме- сей	Отношение $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$ в смеси	$2 \cdot 10^{-3}$ моль/л		D		
		Re^{IV} в мл	SCN^- в мл	при 428 мкм	при 465 мкм	при 496 мкм
1	9:1	9	1	0,29	0,14	0,05
2	4:1	8	2	0,34	0,17	0,07
3	1:1	5	5	0,43	0,24	0,12
4	1:2	3,33	6,66	0,50	0,29	0,16
5	1:3	2,5	7,5	0,41	0,25	0,13
6	1:4	2	8	0,34	0,22	0,11
7	1:5	1,67	8,35	0,30	0,18	0,08
8	1:6	1,43	8,57	0,26	0,16	0,06
9	1:7	1,25	8,75	0,25	0,14	0,05
10	1:8	1,11	8,88	0,23	0,12	0,04

При дальнейшем разбавлении раствора (в частности при общей концентрации указанных ионов в $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л*) это соотношение

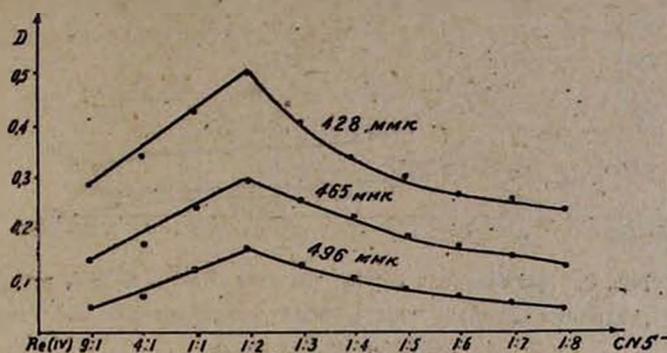


Рис. 7. Изомолярная серия системы $Re^{IV} - SCN^-$ при различных длинах волн; общая концентрация Re^{IV} и SCN^- $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

изменяется: на один грамм-ион четырёхвалентного рения приходится лишь один грамм-ион роданида (рис. 6, кривая 4). Это подтверждается также таблицей 2 и рисунком 8, на котором приведены кривые светопоглощения этой же изомолярной серии при трех различных длинах волн.

Таблица 2

Изомолярная серия $Re^{IV} - SCN^-$

№ смеси	Отношение $Re^{IV} : SCN^-$ в смеси	$4 \cdot 10^{-5}$ моль/л		D		
		Re^{IV} в мл	SCN^- в мл	при 428 мкм	при 465 мкм	при 496 мкм
1	9:1	9	1	0,14	0,07	0,02
2	4:1	8	2	0,17	0,08	0,04
3	1:1	5	5	0,29	0,14	0,10
4	1:2	3,33	6,66	0,17	0,08	0,07
5	1:3	2,5	7,5	0,15	0,07	0,04
6	1:4	2	8	0,14	0,06	0,04
7	1:5	1,67	8,35	0,14	0,06	0,04
8	1:6	1,43	8,57	0,13	0,05	0,04
9	1:7	1,25	8,75	0,12	0,05	0,03
10	1:8	1,11	8,88	0,08	0,04	0,02

Средний молярный коэффициент поглощения комплекса состава $Re^{IV} : SCN^- = 1:2$ равен $a_m = 16300$ (при длине волны в 420 мкм). Измерения проводились в присутствии значительного избытка роданида, т. е. в условиях, принятых для колориметрического определения рения.

* При общей концентрации реагирующих компонентов в $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л окраска исследуемых растворов развивалась медленно и потому измерения проводились через 24 часа. Опыты с более разбавленными растворами не проводились ввиду очень низкой их оптической плотности.

Ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что рений-роданидный комплекс, полученный при большом избытке

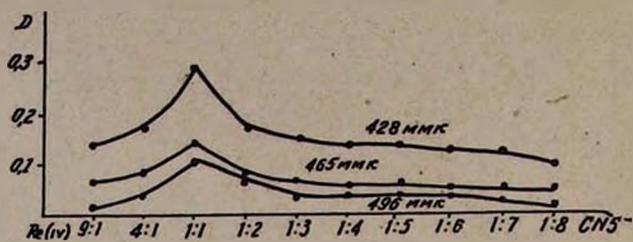


Рис. 8. Изомольная серия системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ при различных длинах волн; общая концентрация Re^{IV} и $\text{SCN}^- 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

роданида, имеет анионный характер. Аналогичные результаты были получены при качественном изучении заряда комплекса методом миграции при электролизе в у-образной трубке, а также на бумаге.

Следовательно, состав этого комплексного аниона рения (IV) можно выразить формулой $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$, а для сравнительно разбавленных растворов с концентрацией рения и роданида порядка $\mu \cdot 10^{-5}$ моль/л (где, по-видимому, указанный комплекс диссоциирует с отщеплением одного родан-иона) — $[\text{ReO}(\text{SCN})]^-$.

Известно, что при образовании комплекса по схеме:



значение константы нестойкости может быть рассчитано [12] по уравнению:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{C_1 C_2 \left(\frac{D_2}{D_1} - 1 \right)}{C_2 - \left(\frac{D_2}{D_1} \cdot C_1 \right)} \quad (3)$$

где C_1 и C_2 — общие концентрации координируемого иона для двух опытов; D_1 и D_2 соответствующие этим концентрациям оптические плотности растворов.

Среднее значение константы нестойкости, рассчитанное по уравнению (3), из данных серии опытов при некотором избытке роданида, равно $2,28 \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 3).

Таблица 3

Расчет константы нестойкости рений-роданидного комплекса
с отношением $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:2$

$[\text{Re}^{\text{IV}}]$ для опытов 1 и 2 $= 1,07 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см

Среда 4н·HCl

$[\text{Re}^{\text{IV}}]$ для опытов 3–5 $= 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 0,5$ см

	D_1	D_2	D_2/D_1	C_1 в моль/л	C_2 в моль/л	Кнест.
1	0,18	0,23	1,27	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$
2	0,27	0,30	1,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
3	0,62	0,74	1,19	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$
4	0,43	0,62	1,44	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$
5	0,43	0,74	1,72	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$

Среднее Кнест. $= 2,28 \cdot 10^{-4}$.

В ы в о д ы

1. Установлено, что валентность рения в его роданидном комплексном соединении равна четырем (при различных концентрациях роданида и соляной кислоты).

2. Максимум на кривой светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, независимо от соотношения $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$, наблюдается при длине волны 410 мкм. При очень большом избытке роданида максимум на кривой светопоглощения смещается в длинноволновую область спектра (к 420 мкм).

3. Средний коэффициент светопоглощения указанного комплексного соединения $\alpha_m = 16300$.

4. Физико-химическим анализом системы $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$ в соляно-кислом растворе установлено, что образование наиболее окрашенного рений-роданидного комплексного соединения происходит при соотношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:2$.

В разбавленных растворах ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) максимум светопоглощения на кривой изомолярной серии наблюдается при соотношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:1$.

5. Рассчитана константа нестойкости для рений-роданидного комплекса с соотношением $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:2$, среднее значение которой равно $2,28 \cdot 10^{-4}$.

6. Состав рений-роданидного комплексного аниона можно выразить формулой $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$.

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՌՈԴԱՆԱԿԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ
ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋՐ: IV

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հաստատված է, որ ռենիումի կոլորիմետրիկ որոշման համար կիրառվող ռենիում-նոդանական կոմպլեքսային միացություն մեջ ռենիումի արժեքակալությունը հավասար է չորսի (աղաթթվի և ռոդանիդի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում):

Ռենիում-նոդանական կոմպլեքսային միացության լուսակլանման կորի վրա մաքսիմումը անկախ $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$ հարաբերությունից դիտվում է 410 մկ ալիքի երկարության տակ: Ռոդանիդի շատ մեծ ավելցուկի դեպքում լուսակլանման կորի վրա մաքսիմումը տեղաշարժվում է սպեկտրի երկարալիքյա մարզը (մոտ 420 մկ-ին):

Նշված կոմպլեքսային միացության լուսակլանման միջին գործակիցը $a_m = 16300$:

Աղաթթվական լուծույթում $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ սիստեմի ֆիզիկո-քիմիական անալիզով հաստատված է, որ առավել զուեանվորված ռենիում-նոդանական կոմպլեքսային միացության առաջացումը տեղի է ունենում $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- 1:2$ հարաբերության դեպքում: Նոսր լուծույթներում ($4 \cdot 10^{-5}$ մոլ/լ) իզոմոլյար սերիայի կորի վրա լուսակլանման մաքսիմումը դիտվում է $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- 1:1$ հարաբերության դեպքում:

Հաշված է ռենիում-նոդանական կոմպլեքսի համար անկալունության հաստատունը $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- 1:2$ հարաբերության դեպքում, որի միջին արժեքը հավասար է $2,28 \cdot 10^{-4}$:

Ռենիում-նոդանական կոմպլեքսային անիոնի բաղադրությունը կարելի է արտահայտել հետևյալ բանաձևով $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gellmann, F. W. Wrigge, F. Welbke, Z. anorg. allg. Chem. 208, 217 (1932).
2. J. und W. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 181, 19 (1929).
3. H. Holemann, Z. anorg. allg. Chem. 217, 105 (1934).
4. J. G. F. Druce, Rev. trav. Chim. Pay-Bas 54, 334 (1935).
5. H. Holemann, Z. anorg. allg. Chem. 235, 1 (1937).
6. S. Tribalat, C. r. 223, 34 (1946).
7. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ 10, 228 (1955).
8. Д. И. Рябчиков, В. Н. Заринский, И. И. Назаренко, ЖНХ 8, 641 (1961).
9. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 1, 7 (1957).
10. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, ДАН АрмССР 27, 1, 33 (1958).
11. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Л. Г. Хачатрян, ДАН АрмССР 33, 4, 169 (1961).
12. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. АН УкрССР, Киев, 1955.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Акопян, В. С. Асламазян и И. М. Ростомян

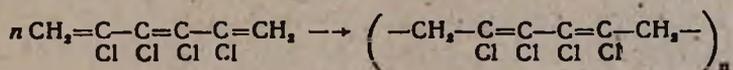
Химия дивинилацетилена и его галоидопроизводных

XVI. О строении политетрахлоргексатриена и некоторых его реакциях

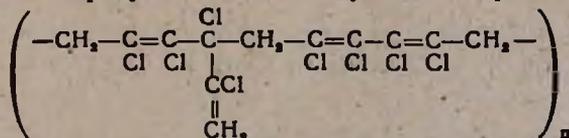
О синтезе геометрических изомеров 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена на базе дивинилацетилена [1], об их некоторых реакциях, в частности полимеризации, димеризации и поведении в реакциях диенового синтеза, сообщалось нами ранее [2].

Было показано, что при их синтезе преимущественно (90 и более %) образуется *транс*-модификация, которая, в отличие от *цис*-изомера, более склонна к полимеризации, чем к димеризации.

В результате полимеризации *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена получается растворяющаяся в обычных органических растворителях (кроме спиртов, ацетона и петролейного эфира) термопластическая пленкообразующая масса—политетрахлоргексатриен (ПТЭ). Вначале, исходя из механизма бромирования *транс*-тетрахлоргексатриена [1], было сделано предположение, что полимеризация этого вещества, подобно его бромированию, также протекает по механизму 1,6, согласно уравнению:

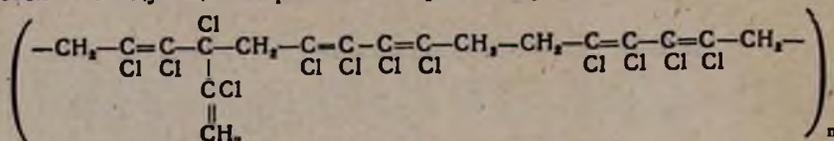


Однако детальное изучение различных реакций полимера показало, что при полимеризации *транс*-тетрахлоргексатриена, кроме механизма 1,6, примерно половина молекул мономера реагирует по механизму 1,4; в результате образуется ПТЭ следующего строения:



который, подобно полимерам диеновых мономеров, в линейной полимерной цепи содержит боковые винильные ответвления. Такое строение ПТЭ подтверждается продуктами его озонлиза, реакциями бромирования, хлорирования и дегидрохлорирования. В продуктах разложения озонида обнаружены формальдегид, щавелевая и янтарная кислоты, а также кислота, соответствующая по элементарному составу и кислотному эквиваленту ожидаемой α -хлор- α -карбоксиантарной кислоты. Окислением остатка от разложения озонида перманганатом калия получается дополнительное количество янтарной кислоты.

Наличие в продуктах озонолиза и окисления янтарной кислоты указывает на то, что в молекуле ПТЭ 1,4- и 1,6-звенья мономера находятся не в строгом чередовании; образование янтарной кислоты указывает на наличие отдельных участков, состоящих из последовательно присоединенных 1,6-звеньев. В итоге структура ПТЭ отображается в следующем строении макромолекулы:

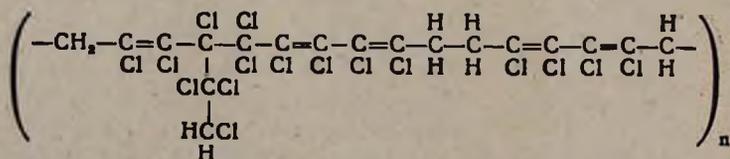


которое подтверждается также реакциями хлорирования и бромирования.

В отсутствии нагрева и освещения этим реакциям должны подвергаться только боковые винильные группы, остальные же двойные связи, будучи глубоко экранированными, подобно двойным связям 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 [3] или гексахлорбутадиена, недоступны для атакующего галоида. Действительно, количество молей присоединяемого галогена при хлорировании или бромировании в темноте соответствует половине мономерных звеньев.

Продукт галогенирования отличается от исходной макромолекулы тем, что взамен хлорвинильных отростков он содержит тригалогетильные ответвления. В хлорированном в таких условиях ПТЭ содержание хлора повышается от 65 до 70%.

При термическом хлорировании ПТЭ в растворе четыреххлористого углерода содержание хлора в нем достигает 74%. Это объясняется тем, что при повышенной температуре помимо присоединения хлора к винильным остаткам на участках макромолекулы, содержащих лабильный третичный атом хлора рядом с метиленовой группой, происходит последовательное дегидрохлорирование и хлорирование образующихся двойных связей, в результате чего получается хлорированный политетрахлоргексатриен (ХПТЭ) предположительно следующего строения:



Продукт термохлорирования также является пленкообразующим и отличается от исходного полимера более высокой химической и термической стойкостью.

Подобно тому, как это происходит с раствором поливинилхлорида, вязкость раствора ПТЭ после хлорирования значительно (на 50 и более %) снижается, очевидно, вследствие частичной деструкции макромолекулы в процессе хлорирования. Наличие в ПТЭ лабильного омыляемого хлора подтверждается реакцией дегидрохлорирования.

При дегидрохлорировании действием спиртового раствора едкого натра на бензольный раствор полимера (минимальное количество спирта) получается темно-красного цвета продукт, не растворимый в органических растворителях, вероятно, из-за протекающего одновременно структурирования, тогда как при осуществлении той же реакции с помощью ацетата натрия достигается такой же результат без структурирования и продукт дегидрохлорирования хорошо растворяется в растворителях исходного полимера.

Установленные химическими реакциями детали строения ПТЭ и продукта его хлорирования (ХПТЭ) находят подтверждение также в ИК-спектрах поглощения (рис. 1 и 2). Наличие сильно выраженной, ха-

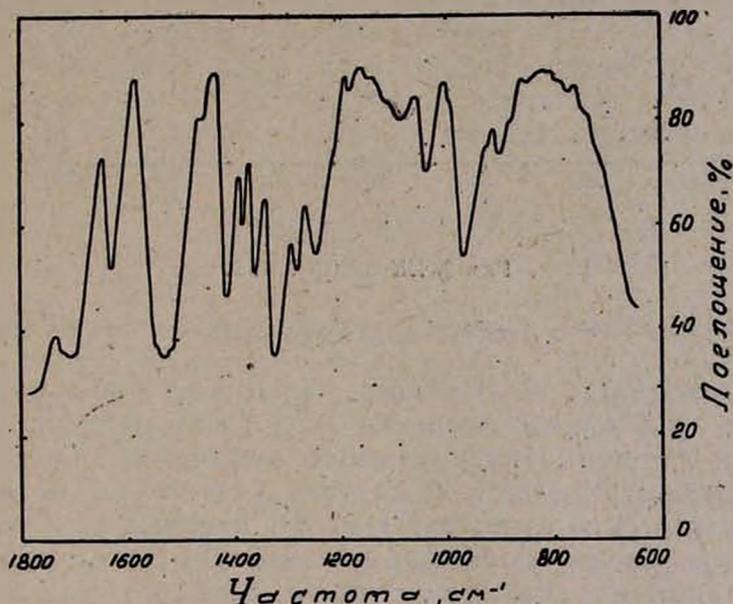


Рис. 1. ИК-спектр ПТЭ:

актерной для сопряженных двойных связей полосы поглощения при 1604 см^{-1} как в спектре ПТЭ, так и в спектре продукта его хлорирования — ХПТЭ показывает, что при хлорировании ПТЭ сопряженные двойные связи вследствие их экранированности не затрагиваются. С другой стороны, характерный для изолированных двойных связей максимум поглощения при 1653 см^{-1} , сильно выраженный в спектре исходного полимера, в спектре продукта его хлорирования проявляется с небольшой интенсивностью, что соответствует наличию только экранированных изолированных двойных связей. Характерный для группы $=\text{CH}_2$ максимум поглощения при 863 см^{-1} в спектре хлорированного продукта, как и следовало ожидать, совершенно отсутствует.

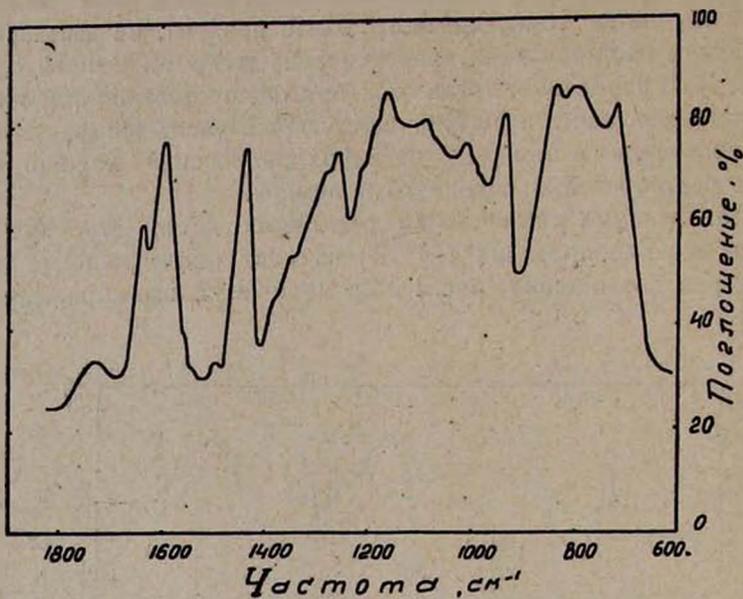


Рис. 2. ИК-спектр ХПТЭ.

Экспериментальная часть

Озонолиз ПТЭ. Через раствор 6 г полимера в 80 г хлороформа при -15 , -20° в продолжение 60 часов пропусклся кислород, содержащий 5% озона. После удаления растворителя озонид (6,5 г) гидролизован нагреванием с 40 мл воды в течение 2,5 часов. В водном слое (28,3 г) по известному методу с помощью сульфата натрия [4] определялось количество формальдегида (0,4 г), которое соответствовало одной винильной группе на два звена мономера в полимере. После удаления перегонкой большей части водного слоя из остатка в холодильнике последовательно выделились кислые продукты озонолиза: вначале желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 104° (из воды), которые, по данным элементарного анализа и кислотному эквиваленту, соответствовали ожидаемой α -хлор- α -карбоксиянтарной кислоте.

Найдено %: С 29,97; Н 3,03; Cl 19,00; экв. 64,96
 $C_2H_2ClO_6$. Вычислено %: С 30,50; Н 2,70; Cl 18,70; экв. 65,50.

В дальнейшем выпали чешуйчатые кристаллы (0,38 г), которые после перекристаллизации из диоксана плавилась при $181-182^\circ$ и, по данным элементарного анализа и кислотному эквиваленту, являются янтарной кислотой. Проба смешения с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: С 40,34; Н 5,34; экв. 57,56
 $C_4H_4O_4$. Вычислено %: С 40,67; Н 5,08; экв. 59,00.

Наконец из остатка водного слоя выделились плавящиеся при 99—100° (из воды) длинные палочные кристаллы гидрата щавелевой кислоты (0,28 г). Проба смешения с заведомым образцом последнего депрессии температуры плавления не дала.

Из части (3,5 г) полимера, не перешедшей при гидролизе озонида в воду, окислением перманганатом калия (12 г) при 10° в щелочном ацетоне после обычной обработки (перфорация эфиром) было получено 1,3 г кристаллов янтарной кислоты с т. пл. 181—182° (из диоксана).

Найдено %: С 40,65; Н 5,13; экв. 58,63
 $C_4H_6O_4$. Вычислено %: С 40,67; Н 5,08; экв. 59,00.

Хлорирование ПТЭ в темноте без нагревания. Раствор 49 г полимера в 490 г четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой насыщают хлором (привес 42 г) и оставляют в темноте на 24 часа. После удаления растворителя получают 54,9 г (96%) хлорированного продукта. Пробу для анализа очищают осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом.

Найдено %: С 29,60; Н 1,55; Cl 69,52
 Для сегмента $C_{12}H_6Cl_{10}$. Вычислено %: С 28,40; Н 1,59; Cl 70,00.

Бромирование ПТЭ в растворе четыреххлористого углерода. К раствору 0,5 г полимера в 5 г растворителя по каплям добавляют бром до появления окраски, не исчезающей в течение некоторого времени. Присоединяется 0,16 г брома, что соответствует одной винильной группе на два звена мономера в полимере.

Хлорирование ПТЭ при нагревании. В цилиндрическом реакторе с обратным холодильником и барботером из фильтра Шотта через раствор 260 г полимера в 3000 г четыреххлористого углерода при 75° в продолжение 12 часов пропускают хлор со скоростью 7—8 л/ч. После выдувания растворенного хлора воздухом растворитель удаляют выливанием раствора в кипящую воду. Выход 370 г (100%). Для анализа образец очищают осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом.

Найдено %: С 25,37; Н 1,15; Cl 74,05
 Для сегмента $C_{12}H_6Cl_{12}$. Вычислено %: С 24,90; Н 1,03; Cl 73,70.

Дегидрохлорирование ПТЭ. В трехтубусной колбе с механической мешалкой, термометром и обратным холодильником к раствору 1 г полимера в 10 г бензола добавляют раствор 1 г ацетата натрия в 10 г ледяной уксусной кислоты. Смесь при интенсивном перемешивании нагревают (75°) в течение 22 часов, после чего полимер осаждают метиловым спиртом, промывают водой, затем еще раз спиртом. После повторного осаждения из бензольного раствора метиловым спиртом получают 0,9 г (98,8%) продукта дегидрохлорирования.

Найдено %: С 34,59; Н 1,84; Cl 62,60
 Для сегмента C₁₂H₇Cl₇. Вычислено %: С 36,00; Н 1,75; Cl 62,20.

В тех же условиях при применении для дегидрохлорирования едкого натра с минимальным количеством спирта получается темно-красный продукт такого же элементарного состава, не растворимый в органических растворителях.

В ы в о д ы

Озонолизом, хлорированием, бромированием и дегидрохлорированием политетрахлоргексатриена показано, что в нем звенья *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена соединены не только по механизму 1,6; примерно на 50% звенья мономера входят в макромолекулу по механизму 1,4, вследствие чего линейная цепь полимера содержит боковые винильные ответвления.

Эти заключения подтверждаются и данными ИК спектроскопии.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 26 VII 1963

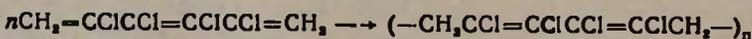
Ս. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան և Ի. Մ. Ռոստոմյան

ԳԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

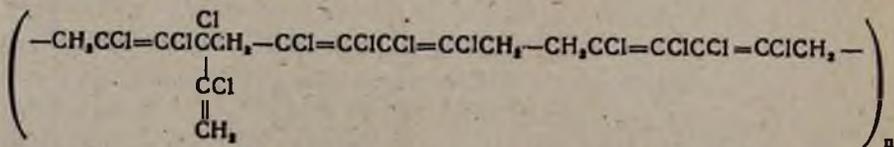
XVI: Գոլիտերաբրոմիդները և դրանց հալոգենների մասին.

Ա մ փ ն փ ու մ

Օգոնացման, քլորացման, բրոմացման և դեհիդրոքլորացման ուսումնասիրությամբ ցույց է տրված, որ պոլիտետրաքլորհեքսատրիենի մեջ, որը պատրաստված է մեր սինթեզած տրանս-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսատրիեն-1,3,5-ի պոլիմերացումով, մոնոմերի մոլեկուլներն իրար են միացած ոչ միայն 1,6-մեխանիզմով, ինչպես սկզբում ենթադրվում էր, կազմելով ուղիղ գծային շղթա՝

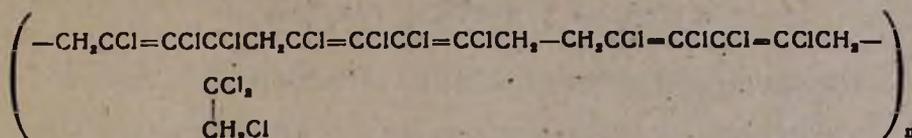


այլև միաժամանակ 1,4-մեխանիզմով (մոտ 50%-ը), որի հետևանքով պոլիմերի մեջ առաջանում են վինիլային ճյուղեր. 1,4 և 1,6-մեխանիզմներով իրար միացած մոլեկուլները կանոնավոր կերպով չեն հաջորդում միմյանց. առանձին հատվածներում գոյություն ունեն իրար հաջորդող 1,6-մեխանիզմով միացած մոլեկուլներ, որը պատկերացվում է այսպես՝

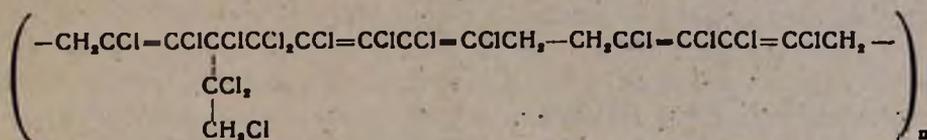


Այսպիսի կառուցվածքի պատճառով պոլիմերը CCl₄-ի լուծույթում քլորացնելիս, նախած պայմաններին, ստացվում են տարբեր քլորածանցյալներ:

Այսպես առանց լուսի առկալության, սենյակի ճերմաստիճանում քլորացնելիս, ինչպես և կարելի էր սպասել, քլորացման ենթարկվում են միայն վինիլային ճյուղավորությունների կրկնակի կապերը, տալով հետևյալ կառուցվածքի քլորածանցյալ՝



այնինչ պոլիմերի լուծույթը 75°-ում քլորացնելիս քլորը միանում է ոչ միայն վինիլային ճյուղերի կրկնակի կապերին, այլև անկալուն երրորդային քլորների առկալության պատճառով տեղի է ունենում քլորի և հարևան մեթիլենային խմբի ջրածնի անջատումը և գոյացած կրկնակի կապի քլորացում, որի հետևանքով ստացվում է քլորածանցյալ հետևյալ կառուցվածքով՝



Ինչպես պոլիտետրաքլորհեքսատրիենի, այնպես էլ նրա քլորածանցյալի կառուցվածքը հաստատվում է նրանց ինֆրակարմիր սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Аюпян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 155 (1960).
2. А. Н. Аюпян, В. С. Асламазян, ЖОХ 31, 1190 (1961); 32, 2443 (1962); 33, 1160 (1963).
3. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
4. J. Frederic Walker, Formaldehyd, New York, 1953, 362.

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян

Циклическая полимеризация и сополимеризация

XXVIII. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметаллиламина

Ранее нами было показано, что N-замещенные производные диаллиламина, содержащие у азота электроноакцепторные группы (CO_2 , SO_2 , CN и др.), в отличие от третичных N-алкилдиаллиламинов способны полимеризоваться в присутствии радикальных инициаторов с образованием линейно-циклических полимеров [1].

С целью дальнейшего изучения этой реакции и определения свойств полимеров нами исследованы синтез и полимеризация ряда новых азотсодержащих 1,6-диенов: диаллилформамида, этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты, N,N-диаллил-l-нитробензамида, N,N-диаллил-N'-фенилтиомочевины, диметаллилцианамида, N,N-диметаллилацетамида, этилового эфира диметаллилкарбаминовой кислоты, а также хлоргидратов диметаллиламина и триметаллиламина.

Опыты по полимеризации проводили в массе или в растворах (в случае хлоргидратов) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). В таблице 1 приведены результаты блочной полимеризации синтезированных нами N-замещенных производных диаллиламина и диметаллиламина. Выходы полимеров в зависимости от строения изученных мономеров составляют от 1,2 до 36,4%; при этом оказалось, что вследствие сильного аллильного обрыва цепи степень конверсии мономера сравнительно мало зависит от условий полимеризации: продолжительности полимеризации, природы и концентрации инициатора. Как видно из таблицы 1 и данных, приведенных ранее [1], способность N-замещенных диаллиламинов к радикальной полимеризации значительно больше, чем соответствующих диметаллилпроизводных. По-видимому, метильная группа, находящаяся в β -положении к азоту, пространственно препятствует полимеризации N-производных диметаллиламина.

Полученные полимеры N-производных диаллил- и диметаллиламина представляют собой порошкообразные плавкие вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Молекулярный вес полидиметаллилцианамида, найденный эбулиоскопическим методом, равен 14500. Анализ очищенных образцов нескольких полученных полимеров (бромид-броматным методом) показал незначительное содержание (0,2—3%) остаточной ненасыщенности, что подтверждается данными ИК-спектроскопии в области двойной связи. Из данных следует, что в реакции полимеризации уча-

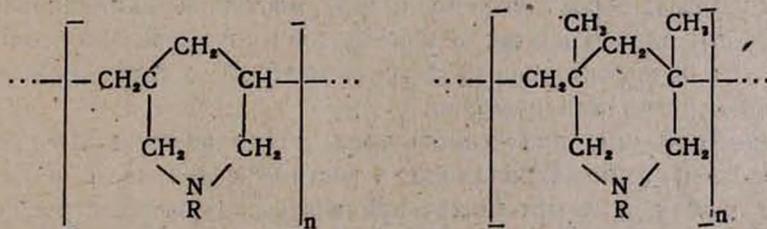
Таблица 1

Полимеризация N-замещенных производных диаллиламина и диметаллиламина

Мономер	Концентрация инициатора в мол. %		Т. полимеризации в °С	Продолжит. полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С
	ПБ	ДАК				
$(CH_2=CHCH_2)_2NCHO$	—	2	80	22	20,6	60—80
	—	2	80	34	24,7	
	—	2	80	40	24,8	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCOOC_2H_5$	—	2	80	19	16,7	65—75
	—	2	80	37	17,2	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCOC_2H_5NO_2$	2	—	105	142	20,8	—
	—	2	105	133	36,4	
$(CH_2=CHCH_2)_2NCSNHC_2H_5$	2	—	130	88	7,1	130—145
	—	2	105	88	13,1	
	—	2	80	88	13,9	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCN$	—	2	80	6	7,4	85—90
	—	2	80	9	8,5	
	—	2	80	12	9,6	
	—	2	80	24	9,9	
	—	3	80	9	10,9	
	2	—	80	30	9,3	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCOOCH_3$	—	2	80	37	3,5	70—80
	—	2	80	43	6,6	
	—	3	80	43	7,4	
$(CH_2=C(CH_3)CH_2)_2NCOOC_2H_5$	—	2	80	33	1,2	—
	—	2	80	55	1,3	

ствуют обе двойные связи диенового мономера с образованием линейно-циклических полимеров. Действительно, при исследовании ИК-спектров этих полимеров найдены полосы поглощения в области 2870, 2880, 2930, 2950 $см^{-1}$ *, что, по литературным данным [2], свидетельствует о наличии пиперидиновых колец в продуктах полимеризации.

Таким образом, изученные мономеры, аналогично ранее описанным N-замещенным диаллиламинам [1], полимеризуются по циклическому механизму, и следовательно, строение элементарных звеньев их полимеров может быть выражено в следующих структурных формулах:



где R = HCO, CH₃CO, C₂H₅OCO, CN и др.

* ИК-спектры сняты А. В. Мушегианом, которому авторы приносят глубокую благодарность.

В таблице 2 приведены результаты полимеризации хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах воды, диметилформамида и спирта при 80°. В изученных условиях образуются плавкие, растворимые полимеры, из водных растворов которых действием водного

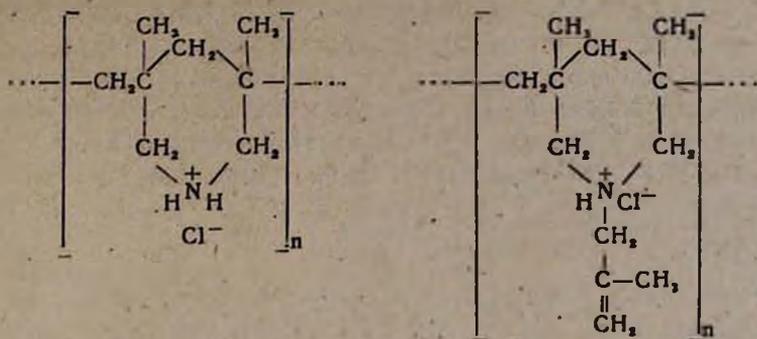
Таблица 2

Полимеризация хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах при 80°

Мономер	Растворитель	Весовое соотношение мономер: растворитель	К-во инициатора ДАК в мол. % (от мономера)	Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С		Остаточная ненасыщенность в %
						хлоргидрата	основания	
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$	диметилформамид	1:2	2	74	17,4	—	—	3—5,0
	вода	1:1	2	36	10,6	285—300	135—145	
	вода	1:1	3	36	11			
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{HCl}$	вода	1:2	2	41	3,5			37,6
	вода	1:1	3	48	8,3			
	спирт	1:2	2	42	2,2	120—130	55—65	
	диметилформамид	1:2	2	74	2,5			

аммиака были получены твердые, свободные основания продуктов полимеризации этих мономеров (табл. 2). Реакция образования насыщенного полимера хлористого диметаллиламмония (содержание непредельности не более 5%) протекает по циклическому механизму, аналогично полимеризации четвертичных аммониевых солей, описанной Батлером, Крошоу и Миллером [3]. Полимер хлоргидрата триметаллиламина содержал 37,6% двойных связей при возможности 66,6%, вычисленных для полимера обычной винильной полимеризации. Эти данные указывают, что циклополимеризация происходит в результате взаимодействия двух металлилных групп, без участия третьей двойной связи мономера. Следует отметить, что в этом случае можно было бы ожидать образования полимера с мостиковыми бициклическими звеньями [4], однако на таком направлении полимеризации, очевидно, сказывается пространственный эффект метильных групп мономерного хлористого триметаллиламмония.

Таким образом, при радикальной полимеризации хлоргидратов диметаллил- и триметаллиламина в растворах получены полимеры с циклами в цепи, которым можно приписать следующее строение:



Экспериментальная часть

Диаллилформамид. Смесь 5 г диаллиламина [5], 8 г этилового эфира муравьиной кислоты и 20 мл сухого бензола нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 90—100° 9 часов. После удаления бензола остаток перегнали в вакууме. Получено 5,1 г (выход 79,9%) диаллилформамида с т. кип. 82—83° при 10,5 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,9386. MR_D найдено 37,12, вычислено 37,41.

Найдено %: N 12,01

$C_7H_{11}NO$. Вычислено %: N 11,87.

Этиловый эфир диаллилкарбаминовой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 5 г диаллиламина, 25 мл 10%-ного раствора едкого натра и при работающей мешалке и охлаждении по каплям прилили 5,6 г этилового эфира хлормуравьиной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане (50—60°) 3 часа. Реакционную смесь промыли раствором поташа, дважды экстрагировали эфиром и высушенный продукт реакции перегнали в вакууме. Получено 7,1 г (выход 82,0%) этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты с т. кип. 80° при 11 мм; n_D^{20} 1,4430, d_4^{20} 0,9527. MR_D найдено 47,53, вычислено 48,29.

Найдено %: N 8,45

$C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 8,28.

N,N-Диаллил-*n*-нитробензамид. Смесь 3 г диаллиламина, 12 мл 10%-ного водного раствора едкого натра и 5,7 г хлорангидрида *n*-нитробензойной кислоты при перемешивании нагревали на кипящей водяной бане 3 часа. Продукт реакции после охлаждения обработали 30 мл 15%-ного водного раствора едкого натра и 50 мл эфира. Эфирный слой отделили, промыли водой и высушили сульфатом магния. Получено 4,9 г (выход 64,3%) N,N-диаллил-*n*-нитробензамида (т. кип. 163—164° при 1 мм), который очистили переосаждением из раствора в бензоле петролевым эфиром; т. пл. 32,5—34°.

Найдено %: N 11,37

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: N 11,38.

N,N-Диаллил-*N'*-фенилтиомочевина. К 1,5 г диаллиламина по каплям прилили 2,1 г фенилизотиоцианата и смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане 1,5 часа. При охлаждении содержимое колбы полностью закристаллизовывается. Продукт растворили в бензоле и осадили петролевым эфиром. Получено 2,8 г (выход 77,7%) *N,N*-диаллил-*N'*-фенилтиомочевина с т. пл. 51—53°.

Найдено %: S 13,67
 $C_{13}H_{16}NS$. Вычислено %: S 13,78.

Диметаллил- и триметаллиламины получили способом, указанным в американском патенте [6]. Смесь 120 г хлористого металлила и 1200 г водного аммиака (25%) поместили в стальной автоклав и нагревали на кипящей водяной бане 20—25 часов. Продукт реакции нейтрализовали соляной кислотой и экстрагировали эфиром для извлечения нейтральных продуктов. Водный раствор солей аминов насытили едким натром, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром, высушили едким кали и разогнали в вакууме. После двухкратного фракционирования продукта реакции получено:

I. 20,7 г диметаллиламина (выход 25%) с т. кип. 39—40°/11 мм, n_D^{20} 1,4452, d_4^{20} 0,8042. MR_D найдено 41,44, вычислено 41,81.

Найдено %: N 11,50; 11,30
 $C_9H_{15}N$. Вычислено %: N 11,10.

Хлоргидрат плавился при 142,5—143,5° (из спирта).

Найдено %: Cl 22,46
 $C_8H_{16}NCl$. Вычислено %: Cl 22,23.

II. 8,1 г триметаллиламина (выход 10,2%) с т. кип. 73—74°/11 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{20} 0,8032. MR_D найдено 60,67, вычислено 60,16.

Найдено %: N 7,62
 $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,81.

Хлоргидрат плавился при 175—176° (из спирта).

Найдено %: Cl 16,24; 16,44
 $C_{12}H_{22}NCl$. Вычислено %: Cl 16,45.

Диметаллилцианамид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместили 49,3 г цианамида кальция и 180 мл воды и при интенсивном перемешивании в течение часа внесли раствор 27,1 г едкого натра в 50 мл воды. К приготовленному натрийцианамиду постепенно добавили 70 г хлористого металлила и 163 мл спирта (95%). Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 3 часа. После отгонки спирта продукт реакции отфильтровали от осадка и затем фильтрат экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушили сульфатом магния и разогнали в вакууме. Получено 32 г диметаллилцианамида (выход 61%) с т. кип. 108—109° при 11 мм, n_D^{20} 1,4672, d_4^{20} 0,8986. MR_D найдено 46,33, вычислено 46,45.

Найдено %: N 18,31; 18,53
 $C_9H_{14}N_2$. Вычислено %: N 18,66.

N,N-Диметаллилацетамид. Смесь 3 г диметаллиламина и 5 г уксусного ангидрида нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 150° в течение 10 часов. После разгонки реакционной смеси в вакууме получено 3,8 г (выход 95%) *N,N*-диметаллилацетамид с т. кип. 70—72° при 1 мм, n_D^{20} 1,4688, d_4^{20} 0,9217. MR_D найдено 50,49, вычислено 51,27.

Найдено %: N 8,67; 8,69
 $C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: N 8,37.

Этиловый эфир диметаллилкарбаминовой кислоты получен аналогично синтезу этилового эфира диаллилкарбаминовой кислоты. Из 2,5 г диметаллиламина и 2,16 г этилового эфира хлормуравьиной кислоты в присутствии 15 мл 10%-ного водного раствора едкого натра получено 2,8 г (выход 89,1%) этилового эфира диметаллилкарбаминовой кислоты с т. кип. 93—94° при 10 мм, n_D^{20} 1,4512, d_4^{20} 0,9238. MR_D найдено 57,50, вычислено 57,53.

Найдено %: N 7,54; 7,27
 $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено %: N 7,11.

Полимеризацию полученных мономеров и выделение полимеров проводили как описано раньше [1,4]. Температуру размягчения полимеров определяли нагреванием порошкообразных образцов в запаянном капилляре.

В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы диаллилформамид, этиловый эфир диаллилкарбаминовой кислоты, *N,N*-диаллил-*p*-нитробензамид, *N,N*-диаллил-*N'*-фенилтиомочевина, диметаллилцианамид, *N,N*-диметаллилацетамид, этиловый эфир диметаллилкарбаминовой кислоты, а также хлоргидраты диметаллиламина и триметаллиламина.

2. Изучена способность указанных мономеров к циклической полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

3. Установлено, что склонность *N*-замещенных производных диаллиламина к полимеризации значительно больше, чем соответствующих *N*-замещенных диметаллилпроизводных.

4. Найдено, что радикальная полимеризация изученных мономеров протекает, главным образом, по циклическому механизму с образованием линейно-циклических полимеров, содержащих пиперидиновые кольца в главной цепи макромолекулы.

Ս. Գ. Մաջոյան, Գ. Մ. Պոզոսյան և Գ. Ա. Ժամկոյան

ՅԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՆ ԴՈՒՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

XXVIII: Դիալիլ- և դիմերալիլամինի մի քանի N-տեղակալված ածանցյալների սինթեզը և ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված են դիալիլամինի և դիմեթալիլամինի մի քանի N-տեղակալված ածանցյալներ՝ դիալիլֆորմամիդ, դիալիլարբամինաթթվի էթիլէսթեր, N,N-դիալիլ-պ-նիտրոբենզամիդ, N,N-դիալիլ-N'-ֆենիլթիոմիզանյուլթ, դիմեթալիլցիտանամիդ, N,N-դիմեթալիլացետամիդ, դիմեթալիլարբամինաթթվի էթիլէսթեր, ինչպես նաև դիմեթալիլամինի և տրիմեթալիլամինի քլորջրածնական աղերը և ուսումնասիրված է նրանց ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ուղիկալիլին ինիցիատորների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված պայմաններում դիալիլամինի N-տեղակալված ածանցյալներն ավելի են ընդունակ ցիկլիկ պոլիմերացման, քան դիմեթալիլամինի համապատասխան ածանցյալները:

Պարզված է, որ սինթեզված մոնոմերների ուղիկալիլին պոլիմերացումն ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով՝ առաջացնելով գծալին-ցիկլիկ պոլիմերներ, որոնց գլխավոր շղթան պարունակում է պիպերիդինալին օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 854 (1953).
2. W. H. Tallent, J. F. Stewers, Anal. Chem. 28, 953 (1956).
3. G. B. Butler, A. Grawshaw, W. Z. Miller, J. Am. Chem. Soc. 80, 3615 (1958).
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, М. А. Элизян, Высокомол. соед. 5, 777 (1963).
5. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 180.
6. M. W. Tamele, H. P. A. Groll, Патент США 2,172,822 [С. А. 34, 448 (1940)].

С. Г. Агбалян, Г. Т. Есяян, П. О. Магакян, А. О. Ишаниян

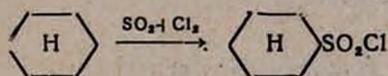
Эфиры сульфокислот

XIII. Синтез некоторых производных циклогексансульфокислоты

Одним из доступных исходных продуктов для синтеза производных циклогексансульфокислоты является циклогексансульfoxлорид, который может быть получен сульфохлорированием циклогексана. В литературе описаны лишь немногочисленные производные этой сульфокислоты. *n*-Хлог-фениловый эфир ранее был получен в нашей лаборатории хлорированием фенилового эфира [1]. Некоторые N-замещенные амиды циклогексансульфокислоты предложены в качестве пластификаторов, антиоксидантов и инсектицидов [2].

Цель настоящей работы—разработка удобного способа получения циклогексансульfoxлорида и синтез эфиров, амидов, гидразида и производных последнего. Эти соединения могут представить интерес как пестициды.

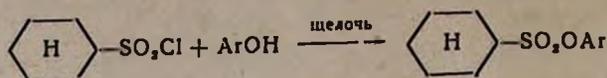
Как известно, при сульфохлорировании парафиновых углеводородов, даже в условиях, благоприятных для образования моносульфохлоридов, получаются трудноразделимые смеси последних с полисульfoxлоридами, галоид- и сульфогалоидпроизводными. Циклогексан, как и другие простые циклопарафины, тем и интересен, что при сульфохлорировании из него можно получить лишь один моносульфохлорид, который легко отделяется от остальных продуктов реакции:



Сульфохлорирование циклогексана в циклогексансульfoxлорид осуществлено как с помощью смеси сернистого ангидрида и хлора при освещении [3], так и действием хлористого сульфурита в присутствии катализатора [4]. Имеются и другие сведения о сульфохлорировании циклогексана, однако в них отсутствуют подробные экспериментальные данные [5].

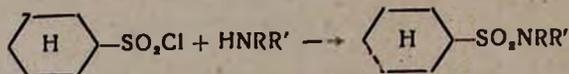
Мы сульфохлорировали циклогексан непрерывным методом, разработанным для парафиновых углеводородов [6], и получили чистый циклогексансульfoxлорид с удовлетворительным выходом.

Ранее нами было показано, что гексансульfoxлорид с трудом реагирует с *o*- и *p*-нитрофенолами [7]. Так же ведет себя циклогексансульfoxлорид. С лучшими выходами образуются хлор- и нитрохлорфениловые эфиры:



Ar = 2-NO₂C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-Cl-5-NO₂C₆H₃, 2-ClC₆H₄

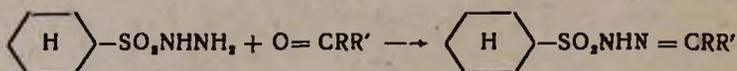
Синтез амидов осуществлен взаимодействием сульфохлорида с соответствующими аминами:



R = R' = H, CH₃, C₂H₅

R = H; R' = C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-CH₂OC₆H₅

Аналогично реакции бензолсульфохлорида с гидразином [8] при взаимодействии циклогексансульфохлорида с гидразином можно ожидать образования гидразида циклогексансульфоислоты и 1,2-ди-(циклогексилсульфо)-гидразина. При проведении реакции в эфирном растворе с эквимолекулярным соотношением реагентов удалось получить гидразид циклогексилсульфоислоты в виде хлоргидрата. Взаимодействие его с ароматическими альдегидами и циклогексаноном проходит нормально с образованием кристаллических гидразонов. Алифатические альдегиды и кетоны образуют маслообразные продукты, разлагающиеся при перегонке:



R = H; R' = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, 2-НОС₆H₄, 3-СН₂О-4-НОС₆H₄, 4-[(СН₂)₄N]С₆H₄

R = R' = CH₃; RR' = цикло-С₆H₁₁

Синтезированные соединения переданы на испытание в отдел защиты растений АрмНИИЗ.

Экспериментальная часть

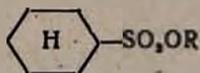
Сульфохлорирование циклогексана* велось в аппарате, примененном для сульфохлорирования жидких углеводородов нефти [6]. Очищенный от ароматических примесей циклогексан подавали со скоростью 6 мл/мин. в нижнюю часть реактора (из стекла Пирекс) емкостью в 120 мл. На расстоянии 30—40 см установили источник ультрафиолетового света (ртутно-кварцевую лампу ПРК-4). Вначале пропускали сернистый ангидрид, затем хлор в соотношении SO₂:Cl₂ 1,1:1 со скоростью 1,507 и 1,519 г/мин. (что соответствует 30%-ной конверсии циклогексана). Сульфохлорирование начиналось при 30—35° (исчезала желтая окраска хлора). В дальнейшем внешним охлаждением водой температура поддерживалась в пределах 25°. По мере поступления свежих порций циклогексана из верхнего отвода

* В работах по сульфохлорированию принимал участие Р. Г. Бабаян.

реактора переливалась в приемник просульфохлорированная реакционная смесь. Из нее выпало в осадок немного циклогександисульфохлорида*. Его отфильтровали, от фильтрата отогнали при уменьшенном давлении непрореагировавший циклогексан. Остаток перегнали в вакууме. Основную фракцию—чистый циклогексансульфохлорид собрали при 109°/5 мм. По литературным данным, т. кип. 122—123°/13 мм, n_D^{25} 1,4960 [9]. Выход 46—48% (считая на прореагировавший циклогексан), n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,2842.

Эфиры циклогексансульфокислоты. Из 0,1 моля соответствующего фенола и 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра готовили фенолят. К нему при постоянном перемешивании по каплям прибавляли 18,25 г (0,1 моля) циклогексансульфохлорида. Перемешивание реакционной смеси продолжали 10 часов (при комнатной температуре для хлор- и нитрохлорфенолов и при 60—70° для нитрофенолов). Продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 5%-ным водным раствором едкого натра и сушили над хлористым кальцием. В случае получения жидкого сульфэфира последний перегоняли в вакууме. Кристаллические сульфэфиры перекристаллизовывались (4-нитрофениловый эфир из петролейного эфира, 2-хлор-5-нитрофениловый эфир из этанола). Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %			
				S		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
:2-NO ₂ C ₆ H ₄	28,4	—	214—216/3	11,35	11,23	5,35	4,96
4-NO ₂ C ₆ H ₄	25,2	93	—	11,00	11,23	—	—
2-ClC ₆ H ₄	47,4	—	172—174/6	11,61	11,65	—	—
4-ClC ₆ H ₄	65,9	—	200—202/6*	—	—	—	—
2-Cl-5-NO ₂ C ₆ H ₃	35,0	82	—	10,50	10,02	4,36	4,37

* По литературным данным, т. кип. 199—201°/6 мм [1].

Амиды циклогексансульфокислоты. Для получения незамещенного амида смесь 18,25 г циклогексансульфохлорида и 200 мл водного аммиака (28%) нагревали на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 3 часов. На следующий день отфильтровали амид и перекристаллизовали его из воды. N,N-Диметиламид получили действием избытка газообразного диметиламина на эфирный раствор

* При проведении реакции при температуре выше 30° образуется значительное количество дисульфохлорида (в основном—1,4).

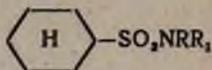
циклогексансульфохлорида. Реакционную смесь отфильтровали от образовавшегося осадка (соль амина). После удаления эфира остаток—диметиламид перекристаллизовали из петролейного эфира.

N, N-Диэтиламид получили кипячением в течение 10 часов раствора 18,25 г (0,1 моля) циклогексансульфохлорида и 29,2 г (0,4 моля) диэтиламина в 100 мл эфира. После охлаждения реакцию смесь обработали 10%-ным раствором бикарбоната натрия. Эфирный экстракт высушили сернокислым магнием. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме.

Анилиды получали непродолжительным нагреванием смеси 0,1 моля циклогексилсульфохлорида и 0,4 моля соответствующего ароматического амина в среде абсолютного бензола. Реакционную смесь отфильтровывали от осадка соли амина. Остаток после отгонки бензола обрабатывали водной щелочью; анилиды осаждали разбавленной серной кислотой.

Характеристика полученных амидов приведена в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	61,1	96*	—	8,53	8,58	—	—
CH ₃	CH ₃	65,5	60**	—	7,34	7,33	16,49	16,75
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66,2	—	136/2	6,22	6,39	14,41	14,61
H	C ₆ H ₅	74,5	83	—	6,03	5,85	—	—
H	4-BrC ₆ H ₄	53,6	118	—	4,30	4,41	—	—
H	4-ClC ₆ H ₄	48,1	113	—	5,23	5,12	—	—
H	4-CH ₂ OC ₆ H ₄	52,0	92	—	5,71	5,20	—	—

* По литературным данным, т. пл. 93—94° [10].

** По данным патента, т. пл. 58° [2].

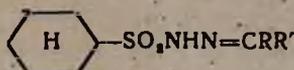
Гидразид циклогексансульфокислоты. В круглодонную колбу поместили 18,25 г (0,1 моля) циклогексансульфохлорида и 100 мл абсолютного эфира. При перемешивании прикапали 6 г гидразингидрата (0,1 моля, 80%). Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 6 часов. На следующий день отфильтровали белые кристаллы хлоргидрата гидразида. Выход 12 г (51,3%), т. пл. 60° (из эфира).

Найдено %: S 15,31; N 13,53
C₆H₁₃O₂SN₂Cl. Вычислено %: S 14,92; N 13,05.

Конденсация гидразида циклогексансульфокислоты с альдегидами и кетонами. Гидразоны получали кипячением эквимолекуляр-

ных количеств хлоргидрата гидразида с соответствующими альдегидами и кетонами (*л*-диметиламинобензальдегид взят с 100%-ным избытком). В случае ацетальдегида, пропионового и масляного альдегидов и ацетона были получены маслообразные продукты, разлагающиеся при перегонке. Выходы сырых гидразонов составляют 67,3; 63,3; 46,5; 35,6% соответственно. В остальных случаях получены кристаллические гидразоны, которые перекристаллизовывались из этилового спирта. Выходы и константы этих соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ N в %	
				найдено	вычислено
H	C ₆ H ₅	88,1	77	10,90	10,53
H	2-НОС ₂ H ₅	33,5	215	9,46	9,93
H	3,4-(СН ₃ О)(НО)С ₆ H ₃	30,3	132—135	9,27	8,97
H	4-[(СН ₃) ₂ N]С ₆ H ₄	24,5	125	14,13	13,59
	цикло-C ₆ H ₁₀	49,5	271	11,39	10,85

В ы в о д ы

1. Фотохимическим сульфохлорированием циклогексана непрерывным методом получен циклогексансульfoxлорид с 46—48%-ным выходом.

2. Взаимодействием циклогексансульfoxлорида с фенолами, амиаком, аминами и гидразином получены эфиры, амиды и гидразид циклогексансульfoxислоты.

3. Взаимодействием гидразида циклогексансульfoxислоты с альдегидами и кетонами синтезирован ряд сульфогидразонов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 VI 1963.

Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Ց. Եսայան, Պ. Օ. Մազաբյան և Ա. Հ. Նստանյան:

ՍՈՒԼՖՈՅՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

XIII: Յիկլոհեքսանսուլֆոքլի մի քանի ածանցյալների սինթեզը

Ա մ փ ո - փ ո լ մ

Յիկլոհեքսանսուլֆոքլի ածանցյալների սինթեզի համար ելանյութ է հանդիսանում այդ թթվի քլորանհիդրիդը, որը կարելի է ստանալ ցիկլոհեքսանի սուլֆոքլորումով:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել մշակել ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդի ստացման հարմար եղանակ և նրանից ստանալ էսթերներ, ամիդներ, հիդրազիդ և վերջինիս ածանցյալները: Այդ միացութունները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես բույսերի պաշտպանության միջոցներ:

Ցիկլոհեքսանի սուլֆոքլորումը կատարել ենք անընդհատ եղանակով: Միջը կազմում է 46—48%: Ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդը փոխազդելով օ- և պ-նիտրոֆենոլի, օ- և պ-քլորֆենոլի, 2-քլոր-5-նիտրոֆենոլի, ամոնիակի, դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի, անիլինի, պ-քլոր- ու պ-բրոմանիլինի հետ, ստացել ենք համապատասխան սուլֆոէսթերներ և սուլֆոամիդներ: Ֆենոլների հետ կոնդենսացիան կատարվել է կծու նատրիումի ջրալին լուծույթի միջավայրում, իսկ ամիդների հետ՝ եթերի կամ բենզոլի միջավայրում:

Ցիկլոհեքսանսուլֆոթթվի հիդրազիդը ստացվել է ցիկլոհեքսիլսուլֆոքլորիդը հիդրազին հիդրատի հետ եթերի միջավայրում փոխազդելով: Նա հեշտությամբ կոնդենսվում է ալդեհիդների և կետոնների հետ, առաջացնելով համապատասխան հիդրազոններ:

Սինթեզված միացությունները հանձնված են փորձարկման Ծրկրագործական ինստիտուտի բույսերի պաշտպանության բաժնին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 57 (1961).
2. Патенты США 2174506 и 2174509 [С. 1940, 1, 1748].
3. I. H. Helberger, *Chemie* 55, 172 (1942).
4. M. S. Khzrasch, A. T. Read, J. Am. Chem. Soc. 61, 3089 (1939).
5. Патент США 2174507 [С. 1940, 1, 315].
6. А. И. Гершенович, Е. С. Балакирева, В. В. Остроумова, Хим. пром. 10, 701, (1962).
7. Г. Т. Есаян, М. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 433 (1960).
8. K. Freudenberg, L. Markert, Ber. 60, 2447 (1927).
9. J. M. Spragus, T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1837 (1939).
10. J. Kolker, A. Lapworth, J. Chem. Soc. 127, 307 (1925).

В. В. Довлатян, З. З. Джереджян

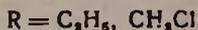
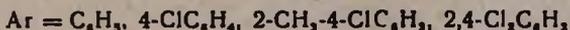
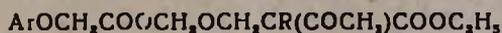
Синтез гербицидов

Х. Синтез этиловых эфиров α -этил-(хлорметил)- α -ацилосиметоксиметилацетоуксусных кислот

По литературным данным, некоторые представители кетокислот и их производные проявляют выраженную физиологическую активность по отношению к растениям. Так, например, согласно одному патенту [1], дециловый эфир ацетоуксусной кислоты является исключительно эффективным и селективно действующим гербицидом: в 0,2—1%-ной концентрации он уничтожает ряд сорняков, не повреждая культурных растений. В качестве стимуляторов роста растений запатентованы также оксимы, фенилгидразоны, семикарбазоны, кетали и бисульфитные соединения левулиновой кислоты, ее эфиров и солей [2].

Естественным продолжением работ по изысканию новых физиологически активных веществ из этой группы соединений можно было считать синтез таких производных кетокислот, которые содержали бы в своем составе остатки гербицидов типа ароксиуксусных кислот.

В связи с этим в качестве возможных гербицидов нами получены этиловые эфиры α -этил-(хлорметил)- α -ароксиацетилоксиметоксиметил-ацетоуксусных кислот следующей общей формулы:

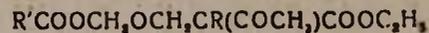


Полученные соединения являются также сложными эфирами ароксиуксусных кислот и, как таковые, в спиртовой части содержат несколько функций: кетонную, эфирную и сложноэфирную группы, наличие которых может повысить липофильность данных соединений и тем самым облегчить их проникновение через кутикулу растения, чем, до некоторой степени, обусловлена сила гербицидного действия препаратов.

С этой точки зрения, указанные эфиры являются аналогами ранее синтезированных нами высокоактивных гербицидов—алкиловых эфиров O -ароксиацетилгликолевых кислот, которые также содержат в спиртовой части липоидотропную карбалкоксильную группу [3].

Для синтеза намеченных соединений были применены хлориды, полученные действием хлорметилирующей смеси на ацетоуксусный эфир и его α -этилпроизводное. Как было показано ранее, в условиях реакции хлорметилования этиловый эфир α -этилацетоуксусной кислоты

Таблица



R'	R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %					
							найдено	вычислено	Cl		C		H	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	C ₂ H ₅	70		134—136/1	1,4430	1,0974	62,809	62,578	—	—	55,21	55,96	7,48	7,69
CH ₃	ClCH ₂	72		142—144/1	1,4532	1,2101	62,677	62,827	12,21	12,65	47,14	47,06	6,29	6,06
ClCH ₂	C ₂ H ₅	50		196—199/4	1,4595	1,2100	66,612	67,445	11,75	12,05		48,96		6,45
ClCH ₂	ClCH ₂	50		165—167/1	1,4540	1,2504	67,219	67,694	22,13	22,54		41,90		5,08
C ₄ H ₉ OCH ₂	C ₂ H ₅	51		186—199/1	1,4940	1,1782	87,00	88,328			60,87	61,36	6,55	6,82
C ₄ H ₉ OCH ₂	ClC ₂ H ₅	50		202—204/2	1,4800	1,2110	87,383	88,577	9,79	9,53		54,76		5,14
4-ClC ₂ H ₄ OCH ₂	C ₂ H ₅	60		226—228/0,5	1,5008	1,2305	92,509	93,195	9,42	9,18		55,89		5,95
4-ClC ₂ H ₄ OCH ₂	ClCH ₂	60		220—225/0,5	1,4961	1,2735	93,161	93,444	17,84	17,44		50,12		4,91
2-CH ₃ -4-ClC ₂ H ₄ OCH ₂	C ₂ H ₅	86		215—220/0,2	1,5064	1,2202	97,578	97,913	8,48	8,86		56,93		6,24
2-CH ₃ -4-ClC ₂ H ₄ OCH ₂	ClCH ₂	81		235—238/0,5	1,4930	1,2570	97,332	98,062	16,52	16,87		51,31		5,22
2,4-Cl ₂ C ₂ H ₃ OCH ₂	C ₂ H ₅	85	56—57						17,11	16,87	51,50	51,31	5,48	5,22
2,4-Cl ₂ C ₂ H ₃ OCH ₂	ClCH ₂	70	53—54						24,41	24,12	46,54	46,20	4,61	4,30

α-этил-(хлорметил)-*α*-галондароксиацетилоксиметоксиацетоуксусных кислот, между тем как ацетил- и хлорацетилпроизводные этих же эфиров оказались практически неактивными.

Любопытно отметить, что при одинаковой норме расхода этиловый эфир *α*-этил-*α*-2,4-дихлорфеноксиацетилоксиметоксиацетоуксусной кислоты и бутиловый эфир 2,4-Д показали почти одинаковую активность, в то время как кислотный эквивалент последнего в 1,5 раза больше, чем первого.

Экспериментальная часть

Необходимые хлориды были получены по описанной методике [4]. Константы этилового эфира *α*-этил-*α*-хлорметоксимилацетоуксусной кислоты: т. кип. 120—122°/1 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,1328; этилового эфира *α*-хлорметил-*α*-хлорметоксимилацетоуксусной кислоты—т. кип. 131—132°/1 мм, n_D^{20} 1,4654, d_4^{20} 1,2465.

Натриевые соли карбоновых кислот были получены действием спиртового едкого натра на кислоту, растворенную в абсолютном спирте. Полученная таким образом безводная соль отфильтровывается и тщательно высушивается; применение кристаллогидратов солей вызывает побочную реакцию гидролитического расщепления хлоридов, что заметно снижает выходы эфиров.

Этиловые эфиры α-этил-(хлорметил)-α-ацилоксиметоксимилацетоуксусных кислот. К 0,1 моля хлорида, растворенного в 30—40 мл абсолютного бензола, прибавляют 1 г сухого пиридина и после десятиминутного перемешивания добавляют 0,1 моля безводной натриевой соли кислоты. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов, затем приливают 50 мл воды и столько же бензола. Бензольный слой отделяют от водного, несколько раз промывают раствором бикарбоната натрия, затем водой и высушивают над прокаленным хлористым кальцием. После удаления растворителя этиловые эфиры *α*-этил-(хлорметил)-*α*-2,4-дихлорфеноксиацетилоксиметоксимилацетоуксусных кислот при стоянии закристаллизовывались. Очистка их производилась перекристаллизацией из эфира. Остальные эфиры были выделены перегонкой в вакууме.

Омыление этилового эфира α-этил-α-феноксиацетилоксиметоксимилацетоуксусной кислоты. К 6,5 г этилового эфира *α*-этил-*α*-феноксиацетилоксиметоксимилацетоуксусной кислоты, растворенного в 15 мл абсолютного спирта, при охлаждении смесью поваренной соли и льда и перемешивании медленно, по каплям, приливают 1,1 г едкого кали, растворенного в 10 мл абсолютного спирта. По окончании прибавления перемешивание смеси продолжают при комнатной температуре в течение 1 часа, затем отфильтровывают выпавший осадок, растворяют в воде, подкисляют и выделяют 1,45 г кристаллической массы с т. пл. 98°. Выход 51% теории. Для феноксиуксусной кислоты в литературе указана т. пл. 98—99° [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США 2,533,015 [С. А. 45, 1289 (1951)].
2. Патент США 2,416,198 [С. А. 41, 3251 (1947)].
3. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 475 (1963).
4. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 47 (1957); 15, 77 (1962).
5. Словарь орг. соединений Э. ИЛ, Москв., 1949, 373.
6. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 357 (1961).

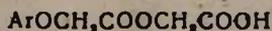
В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Синтез гербицидов

XI. Синтез О-ароксиацетилгликолевых кислот и их некоторых производных

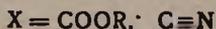
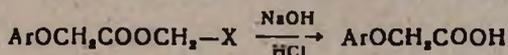
Ранее был описан синтез алкиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот, некоторые представители которых, особенно метиловый и этиловый эфиры О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты, оказались высокоактивными гербицидами [1,2].

В аспекте связи между химическим строением и гербицидной активностью соединений представлял определенный интерес также синтез соответствующих О-ароксиацетилгликолевых кислот общей формулы:

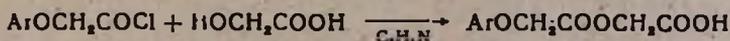


Наличие в этих эфирокислотах свободной карбоксильной группы дает возможность получить из них растворимые в воде соли, например натриевые, и установить влияние сочетания лиофильной сложноэфирной (COOCH_2) и гидрофильной (COONa) групп на гербицидную активность синтезированных соединений.

Некоторые возможные пути синтеза этих соединений не привели к желаемой цели. Так, например, при омылении алкиловых эфиров или нитрилов О-ароксиацетилгликолевых кислот, как было показано [3], вместо ожидаемых эфирокислот получают ароксикусусные:

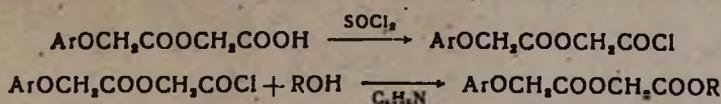


Представлялось возможным получение О-ароксиацетилгликолевых кислот ароксиацетилированием гликолевой кислоты посредством соответствующих хлорангидридов:

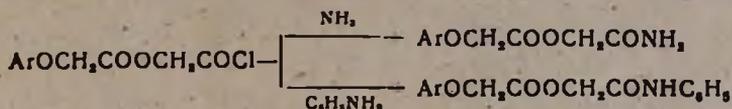


Однако оказалось, что при этом образуются густые, сиропообразные вещества с большим интервалом температур кипения, которые, по-видимому, являются смесью ангидридоподобных продуктов, так как они, под действием воды и особенно щелочи, даже на холоду, расщепляются с образованием исходных ароксикусусных кислот.

Поскольку некоторые ароксихлорбутены под действием перманганата, окисляясь за счет хлоркродилового радикала по месту двойной связи, превращаются в ароксикусусные кислоты [4], можно было ожидать, что О-ароксиацетилгликолевые кислоты могут получаться окис-



Из тех же хлорангидридов с целью идентификации кислот получены соответствующие амиды и анилиды:



Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа синтезированных хлоргидратов иминоэфиров, О-ароксиацетилгликолевых кислот, их хлорангидридов, амидов и анилидов приведены в таблицах 3—6.

Результаты испытания гербицидной активности описываемых в настоящей статье соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Амиды ароксиуксусных кислот. К 0,1 моля этилового эфира ароксиуксусной кислоты приливают 150 мл хорошо охлажденного 25%-ного водного раствора аммиака. Смесь при перемешивании охлаждают льдом и солью до -5° , через пятнадцать минут прибавляют еще 150 мл водного раствора аммиака. Продолжают перемешивание в этих условиях еще тридцать минут, а затем нагревают на водяной бане при $40-45^\circ$ в течение 1,5 часа. После двух-трехдневного стояния при комнатной температуре выделившийся амид отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выходы амидов приведены в таблице 1. Их температуры плавления соответствуют литературным данным [6,7].

Нитрилы ароксиуксусных кислот.

0,1 моля амида ароксиуксусной кислоты тщательно смешивают с 14,2 г (0,1 моля) фосфорного ангидрида и при сильном нагревании перегоняют в

вакууме образовавшийся нитрил. Выходы и некоторые физико-химические данные приведены в таблице 2. Константы полученных нитрилов соответствуют данным литературы [6,8,9].

Хлоргидраты иминоэфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот. Раствор 0,1 моля ароксиацетонитрила и 7,8 г (0,1 моля) гликолевой кислоты в 350 мл абсолютного эфира охлаждают смесью льда и соли до -10° и при этой температуре пропускают ток сухого хлористого водорода до полного насыщения, при этом начинается выделение кристаллов хлоргидрата иминоэфира. Для завершения реакции

Таблица 1
ArOCH₂CONH₂

Ar	Выход в %	Т. пл. в °С
C ₂ H ₅	82	105
4-ClC ₆ H ₄	88	142
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₄	82	144
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	95	155
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	92	175

Ag	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D	
						найдено	вычислено
4-ClC ₆ H ₄	86,7	118/1	45	—	—	—	—
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	92,2	130/1	—	1,5440	1,2540	45,94	46,44
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	91,5	138—140/2	50	—	—	—	—
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	87,0	156/1	92	—	—	—	—

смесь оставляют на ночь, на следующий день осадок отфильтровывают, промывают три раза абсолютным эфиром (по 25 мл) и высушивают в эксикаторе. Выходы и свойства полученных солей приведены в таблице 3.

О-ароксиацетилгликолевые кислоты. 0,1 моля хлоргидрата иминоэфира О-ароксиацетилгликолевой кислоты растворяют в 60 мл воды и смесь перемешивают при комнатной температуре; при этом взятый хлоргидрат иминоэфира полностью растворяется и выделяется О-ароксиацетилгликолевая кислота. Перемешивание продолжают в течение получаса, после чего отсасывают кристаллы О-ароксиацетилгликолевой кислоты и перекристаллизовывают. Свойства полученных кислот приведены в таблице 5.

При кипячении с водным раствором щелочи из полученных кислот выделены соответствующие ароксиуксусные и гликолевая кислоты.

Таблица 3

Ag	Выход в %	Т. пл. в °С	N в %	
			найдено	вычислено
4-ClC ₆ H ₄	86,5	111	4,90	5,00
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	78,3	103	4,55	4,76
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	92,7	115	4,18	4,45
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	91,0	123	3,92	4,01

Натриевые соли О-ароксиацетилгликолевых кислот получают взаимодействием кислоты с эквимолекулярным количеством соды.

Хлорангидриды О-ароксиацетилгликолевых кислот. 0,05 моля О-ароксиацетилгликолевой кислоты нагревают на водяной бане с 7,14 г (0,06 моля) хлористого тионила в 50 мл абсолютного бензола в течение 8—12 часов. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 4

Аг	Выход в %	Т. пл. в °С	N в %	
			найдено	вычислено
$C_6H_5^*$	68,5	105	6,57	6,69
4-Cl $C_6H_4^{**}$	85,0	104	5,65	5,74
2-CH $_3$ -4 Cl $C_6H_3^*$	68,3	109	5,53	5,43
2,4-Cl $_2C_6H_3^*$	71,5	121	4,95	5,03
2,4,5-Cl $_3C_6H_2^{**}$	72,4	149	4,34	4,48

* Перекристаллизована из 40%-ного этанола.

** Перекристаллизован из 96%-ного этанола.

Этиловые эфиры О-ароксинацетилгликолевых кислот. К 3,95 г (0,05 моля) пиридина при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют по каплям 0,05 моля хлорангидрида О-ароксинацетилгликолевой кислоты, растворенного в 60 мл абсолютного эфира, после чего прибавляют по каплям 3 г (0,065 моля) абсолютного этилового спирта и продолжают перемешивание, нагревая реакционную смесь на водяной бане в течение трех часов. По окончании реакции к содержимому колбы прибавляют воду, эфирный слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. После высушивания соединенного эфирного экстракта над безводным хлористым кальцием отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Этим способом были получены этиловые эфиры О-феноксинацетилгликолевой кислоты: т. кип. 159—161°/1 мм, выход 55%, d_4^{20} 1,1888, n_D^{20} 1,5018 и О-2,4-дихлорфеноксинацетилгликолевой кислоты: т. кип. 194—195°/2 мм, т. пл. 37° (из 60%-ного спирта), выход 55,8% [2].

Амиды О-ароксинацетилгликолевых кислот. К раствору 0,01 моля хлорангидрида О-ароксинацетилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом прибавляют насыщенный сухим аммиаком абсолютный бензол до прекращения выделения кристаллов амида. Полученный амид отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают. Свойства полученных амидов приведены в таблице 4.

Анилиды О-ароксинацетилгликолевых кислот. К раствору 0,01 моля хлорангидрида О-ароксинацетилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного эфира при охлаждении льдом прибавляют 1,86 г (0,02 моля) анилина в 25 мл того же растворителя. После нагревания смеси на водяной бане в течение часа отгоняют эфир и прибавляют 15 мл воды. Кристаллы анилида отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают. Свойства полученных анилидов приведены в таблице 6.

Таблица 5

AgOCH₂COOCH₂COOH

Ag	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %						Т. кип. хлор-ангидридов в °С/мм	Выход в %	Cl в %	
			C		H		Cl				найдено	вычислено
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
C ₆ H ₆ *	75,0	65	56,92	57,14	4,70	4,76	—	—	143—144/1	77,3	15,76	15,53
4-ClC ₆ H ₄ **	97,8	100	49,34	49,07	3,55	3,68	14,83	14,51	165—166/2	64,5	27,34	27,00
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ **	98,0	94	51,47	51,06	4,01	4,25	13,98	13,73	164—165/3	64,7	25,98	25,63
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ **	97,2	116	43,19	43,01	3,42	2,86	26,01	25,44	182—184/4	61,0	35,93	35,79
2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ ***	96,6	162	37,88	38,27	2,58	2,23	34,27	33,97	182—184/2 (т. пл. 78°)	64,5	43,00	42,77

* Кислота закристаллизовывалась после перегонки (178—180°/1 мм), перекристаллизована из смеси бензола и петролейного эфира (1:2).

** Перекристаллизована из бензола.

*** Перекристаллизована из 40%-ного этанола.

Таблица 6



Ag	Выход в %	Т. пл. в °С	N в %	
			найдено	вычислено
$C_6H_5^*$	88,5	105	4,82	4,91
$4-ClC_6H_4^*$	99,5	103	4,22	4,38
$2-CH_3-4-ClC_6H_3^{**}$	88,3	108	4,20	4,19
$2,4-Cl_2C_6H_3^{**}$	87,2	96	3,62	3,95
$2,4,5-Cl_3C_6H_2^{***}$	89,0	139	3,33	3,59

* Перекристаллизован из 60%-ного этанола.

** Перекристаллизован из 80%-ного этанола.

*** Перекристаллизован из 96%-ного этанола.

В ы в о д ы

1. Получен и охарактеризован ряд не описанных в литературе О-ароксинацетилгликолевых кислот. Испытание растворимых в воде натриевых солей этих кислот даст возможность установить влияние сочетания лиофильной и гидрофильной групп на гербицидную активность указанных соединений.

2. О-Ароксинацетилгликолевые кислоты получены разложением хлоргидратов соответствующих иминоэфиров, синтезированных в свою очередь конденсацией ароксинацетонитрилов с гликолевой кислотой под действием хлористого водорода.

3. Получены также некоторые производные О-ароксинацетилгликолевых кислот: натриевые соли, хлорангидриды, этиловые эфиры, амиды и анилиды.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 4 VI 1963

Վ. Վ. Դավթարյան և Ռ. Օ. Զաֆրյան

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶԸ

XI: О-Արօքսիացետիլգլիկօլաթրուսների և ցրանց մի քանի ածանցյալների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Որպես հնարավոր հերբիցիդներ սինթեզված և ընութագրված են մի շարք О-արօքսիացետիլգլիկօլաթրուսներ: Արդ թթուների շրտւմ լուծելի նատրիումական աղերի ստացումը հնարավորութիւն կտա պարզելու նշված միացութիւնների հերբիցիդալին ակտիվութիւն վրա լիոֆիլալին և հիդրոֆիլալին խմբերի առկալութիւն ազդեցութիւնը:

Օ-Արօքսիացետիլզլիկոլաթթուներն ստացվել են համապատասխան իմի-
նաէսթերների քլորհիդրատների տարալուծումով, իսկ վերջիններս իրենց հեր-
թին սինթեզվել են քլորջրածնի ազդեցութամբ արօքսիացետոնիտրիլների և
զլիկոլաթթուների կոնդենսումով:

Ստացված են նաև Օ-արօքսիացետիլզլիկոլաթթուների քլորանհիդրիդ-
ները, էթիլալին էսթերները, ամիդները և անիլիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

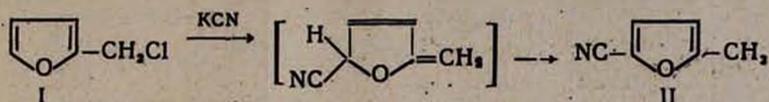
1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авторские свидетельства 755023/23—4 от 11/XII 1961 и 755029/28—4 от 13/VI 1962.
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 475 (1963).
3. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 465 (1963).
4. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, ДАН АрмССР 7, 21 (1947); Изв. АН АрмССР, Ф.МЕТ 8, 697 (1953).
5. И. Губен, Методы орг. химии 4. Госхимиздат, Москва, 1949, 541.
6. Словарь орг. соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 373.
7. Н. И. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимулято-
ров роста растений. Госхимиздат, Москва, 1954, 200, 210, 217, 220, 226.
8. H. J. Barber, R. F. Fuller, M. B. Creen, H. T. Zwartouw, J. Appl. Chem. 3, 419
(1953).
9. J. M. McManus, R. M. Herbst, J. Org. Chem. 24, 1464 (1959).

А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, А. Е. Калайджян

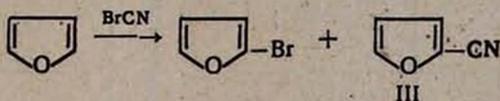
Производные фурана

XXX. Синтез и некоторые превращения замещенных α -цианфуранов

Синтез цианфуранов при непосредственном воздействии цианидов на производные фурана возможен только в некоторых случаях. Так, при обработке α -фурфурилхлорида цианистым калием образуется 2-метил-5-цианфуран (II) [1]:



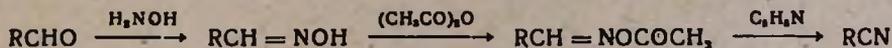
Как побочный продукт α -цианфуран (III) образуется при взаимодействии фурана с бромцианом [2]:



Реакция же бис-хлорметилфуранов с цианидами металлов сопровождается побочными процессами [3].

Замещенные α -цианфураны нами получены с хорошими выходами из соответствующих 5- и 4,5-замещенных фурфуралей (IV) [4].

Непосредственное превращение ароматических альдегидов в нитрилы было осуществлено Хунтом [5] кипячением в токе азота смеси альдегида, хлоргидрата гидроксиламина и уксуснокислого натрия в уксусной кислоте. Мы использовали более простой метод, описанный Трабергом [6]. По этому способу нитрилы получают обработкой уксусным ангидридом раствора альдегида и хлоргидрата гидроксиламина в безводном пиридине. Образование нитрила, по-видимому, протекает по следующей схеме:



Нами синтезированы 5- и 4,5-замещенные 2-цианфураны с общей формулой (V) (таблица 1). ИК-спектры нитрилов обнаруживают характерные полосы поглощения циан-группы, сопряженной с ненасыщенным кольцом (2235 см^{-1}), и фуранового ядра (761 см^{-1} , 1489 см^{-1} , 1567 см^{-1}). Омылением нитрилов (V) избыточным количеством 10%-ной щелочи получены соответствующие кислоты (VI) [7]:

Таблица 1

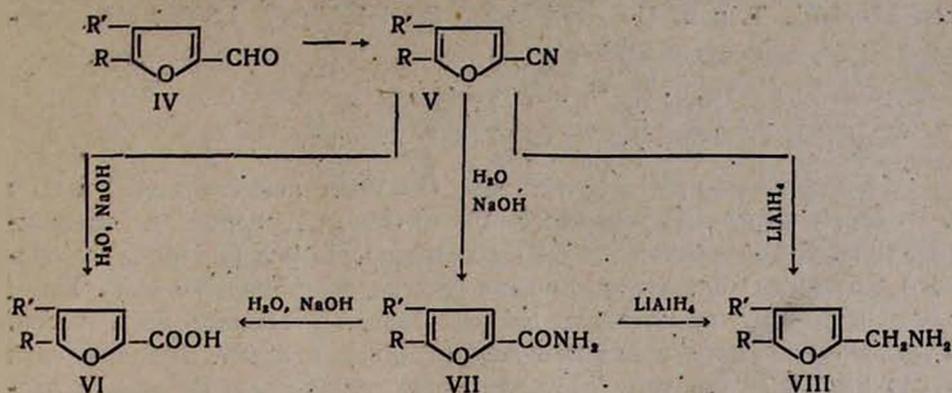
Замещенные цианфураны (V)

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %					
							найдено	вычислено	C		H		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅ CH ₂	H	83,8	137—139/2	—	1,1041	1,5612	53,75	52,27	78,74	78,66	4,93	4,95	7,77	7,54
n-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	H	86,2	147—148/2	—	1,0841	1,5600	58,82	56,89	78,91	79,16	5,77	5,62	7,21	7,09
n-CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	85,4	156—158/2	42—44	1,1469	1,5615	60,20	58,53	73,04	73,22	5,31	5,19	6,36	6,56
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	89,3	—	35—36	—	—	—	—	79,39	79,16	5,28	5,62	7,07	7,09

Таблица 2

Замещенные фурфуриламины (VIII)

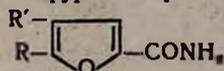
R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. в °C	
						найдено	вычислено	C		H		N		хлор- гидратов	карбо- натов
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
C ₆ H ₅ CH ₂	H	82,4	137—139/2	1,0816	1,5614	56,09	55,94	77,40	76,97	6,97	7,02	7,69	7,48	183—184	92—93
n-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	H	76,5	145—147/2	1,0734	1,5582	60,47	60,56	77,79	77,57	7,18	7,51	7,01	6,95	116—117	82—84
n-CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	90,0	160—163/2	1,1395	1,5630	61,92	62,20	72,07	71,86	6,85	6,95	6,77	6,44	165—166	92—93
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	76,6	144—146/2	1,0697	1,5562	60,50	60,56	77,58	77,57	7,29	7,51	7,37	6,95	120—121	—



При омылении нитрилов (V) разбавленным раствором эквимолекулярного количества щелочи получены амиды 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII). Кристаллические амиды были перекристаллизованы из бензола (таблица 3).

Таблица 3

Амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII)



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %					
				C		H		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	76,4	129—130	71,68	71,62	5,78	5,51	6,74	6,97
<i>n</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	H	78,6	103—106	72,52	72,53	6,15	6,09	6,88	6,58
<i>n</i> - $(\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2$	H	74,2	149—150	67,70	67,53	5,74	5,66	5,86	6,05
CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	81,6	109—110	72,26	72,53	6,28	6,09	6,79	6,50

Дальнейшее омыление амидов (VII) избыточным количеством щелочи также приводит к кислотам (VI).

Восстановлением нитрилов (V) алюмогидридом лития в абсолютном эфире получены 5- и 4,5-замещенные фурфуриламины (VIII), легко карбонизирующиеся на воздухе с образованием кристаллических карбонатов (таблица 2). Хлоргидраты получены смешением эфирных растворов аминов (VIII) и хлористого водорода. Фурфуриламины (VIII) получают также восстановлением алюмогидридом лития амидов (VII) в безводном тетрагидрофуране. Восстановление амидов в эфирном растворе протекает неудовлетворительно ввиду их плохой растворимости в нем.

Экспериментальная часть

5-n-Метоксибензилфурфураль-2 получен по методике, описанной для синтеза других замещенных альдегидов фуранового ряда [4]. Вы-

ход 77—80%. Т. кип. 174—175°/2 мм; d_4^{20} 1,1856; n_D^{20} 1,5900. M_{RD} найдено 61,54, вычислено 58,79.

Найдено %: С 72,35; Н 5,72
 $C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 72,20; Н 5,59.

Цианфураны (V). К раствору 0,1 моля альдегида (IV) в 80 г безводного пиридина прибавляют 12 г (0,17 моля) хлоргидрата гидроксиламина. К полученной смеси прикапывают 51,0 г (0,5 моля) уксусного ангидрида так, чтобы температура не превышала 90—95°. Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение двух часов. Охлажденную смесь вливают в 700 мл ледяной воды. Выделившееся масло извлекают эфиром. Экстракт сушат серноокислым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Если при смешении реакционной смеси с водой продукт выделяется в кристаллическом виде, то кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из лигроина или спирта.

Амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII). Смесь, состоящую из 0,1 моля цианфурана (V), 2 г (0,05 моля) едкого натра и 80—90 мл воды, нагревают на кипящей водяной бане 4,5—5 часов. После охлаждения выделившийся белый осадок отделяют, промывают 50 мл воды и, высушив в вакуум-эксикаторе, перекристаллизовывают из бензола или из смеси бензол—лигроин (1:1).

Обработкой водного раствора разбавленной соляной кислотой (1:1) выделяют незначительное количество кислоты (VI).

Замещенные фуран-2-карбоновые кислоты (VI) из нитрилов (V). К раствору 16 г (0,4 моля) едкого натра в 150 мл воды прибавляют 0,1 моля нитрила (V) и при перемешивании смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении неомылившийся нигрил извлекают эфиром. Водный слой обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1:1). Белый кристаллический осадок отделяют и очищают [7].

Получение кислот (VI) из амидов (VII). По методике, описанной в предыдущем эксперименте, амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII) превращают в кислоты (VI).

Фурфуриламины (VIII) из нитрилов (V). К 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 120 мл абсолютного эфира при перемешивании по каплям прибавляют раствор 0,1 моля нитрила (V) в 100 мл абсолютного эфира так, чтобы эфир равномерно кипел. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, а затем нагревают на водяной бане при умеренном кипении эфира еще в течение 1,5 часов. По охлаждении смесь осторожно разлагают 20 мл воды; осадок отделяют, промывают эфиром. Эфирный раствор сушат серноокислым натрием, и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты (VIII) получают смешением эфирных растворов аминов и хлористого водорода. Выделившиеся кристаллы отделяют, про-

мывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из безводного спирта.

Фурфуриламины (VIII) из амидов (VII). К раствору 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана при перемешивании прибавляют 0,05 моля амида (VII) в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. По прекращении саморазогревания смесь нагревают на водяной бане 1,5 часа. Разлагают 5 мл воды, фильтруют, осадок промывают 50 мл эфира. Соединенные растворы эфира и тетрагидрофурана сушат сернокислым натрием, и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

В ы в о д ы

1. Разработан метод превращения альдегидов 5- и 4,5-замещенных фуранов (IV) в нитрилы (V).

2. Ступеньчатым омылением нитрилов получены соответствующие амиды (VII) и кислоты (VI).

3. Восстановлением алюмогидридом лития замещенных цианфуранов (V) и амидов замещенных фуран-2-карбоновых кислот получены 5- и 4,5-замещенные фурфуриламины.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 22 VI 1963

Ս. Լ. Մեջոյան, Է. Ս. Մարգարյան, Լ. Պ. Սուլմիրեա և Ս. Ե. Կալայշյան

ՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ

XXX: Տեղակաված α -ցիանֆուրանների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ ֆ ո ֆ ո ւ մ

Ֆուրանի շարքի 5- և 4,5-տեղակաված ալդեհիդները անջուր պիրիդինի միջավայրում փոխազդեցության մեջ մտնելով քաղախաթթվական անհիդրիդի և հիդրօքսիլամինի հետ, հեշտությամբ վեր են ածվում համապատասխան նիտրիլներին:

Հիմքի 10⁰/₀-անոց լուծույթով նիտրիլների աստիճանական սապոնացմամբ ստացված են սկզբում ամիդներ, ապա թթուներ: Վերջիններս ստացվում են նույն նիտրիլների անմիջական սապոնացմամբ:

Լիթիումի ալլումահիդրիդի միջոցով, անջուր եթերի միջավայրում նիտրիլները վերականգնված են մինչև ֆուրանի շարքի 4- և 4,5-տեղակաված ամիդներ: Ամիդներն ստացված են նաև տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում լիթիումի ալլումահիդրիդի միջոցով ամիդների վերականգնումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. M. Runde, E. W. Scott, J. R. Jonson, J. Am. Chem. Soc. 52, 1284 (1930); T. Reichstein, Ber. 83, 749 (1930).
2. A. H. Klopp, G. F. Wright, J. Org. Chem. 4, 142 (1939).

3. К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев, В. Н. Жингарева, ЖОХ 32, 3304 (1962).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 27, 301 (1958); Синтезы гетероциклических соединений 3. АН АрмССР, Ереван, 1958, 13, 17.
5. J. H. Hunt, Chem. and Ind. 1981, 1873.
6. С. Н. Trabert, Arch. Pharm. 294, 246 (1961).
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Қалайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 175 (1963).

С. А. Вартанян и Ш. Л. Шагбатян

Химия винилацетиленов

XLVI. Синтез и превращения новых винилацетиленовых спиртов с дигидропирановым кольцом

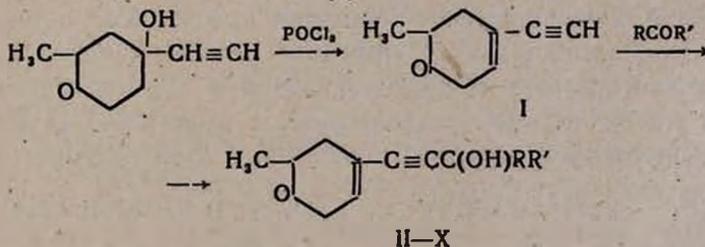
В предыдущих сообщениях был описан способ получения винилацетиленовых спиртов с двузамещенной винильной группой, где винильная группа находилась в шестичленном гетероциклическом кольце [1]. Целью дальнейшего исследования мы поставили изучение синтеза и превращений таких винилацетиленовых спиртов, в которых винильная группа находилась бы в метилдигидропирановом кольце. Изомеризация таких карбинолов даст возможность синтезировать неизвестные дивинилкетоны, из которых можно получить новые бициклические соединения.

Исходное ениновое соединение—6-метил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидропиренил-ацетилен (I) синтезировалось конденсацией ацетиленов с 2-метилтетрагидропиран-4-оном под давлением ацетиленов [2] с последующей дегидратацией с помощью хлорокиси фосфора в растворе пиридина [1].

Положение двойной связи в енине установлено по аналогии с 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олом [3,4].

Оказалось, что енин (I) аналогично ранее полученным нами енинам [1] не конденсируется с кетонами по методу Назарова—Фаворского.

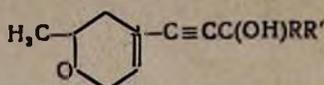
Однако эта реакция протекает гладко в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя и приводит к получению ожидаемых карбинолов (II—X) (табл. 1):

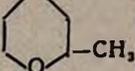
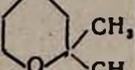
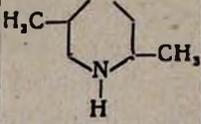
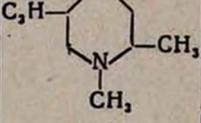
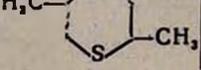


Таким путем енин (I) конденсировался с ацетоном, метилэтилкетонами, диэтилкетонами, циклогексаноном, 2-метилтетрагидропиран-4-оном, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном, 2,5-диметил-4-пиперидоном, 1,2,5-триметил-4-пиперидоном и 2,5-диметилтетрагидротриопиран-4-оном.

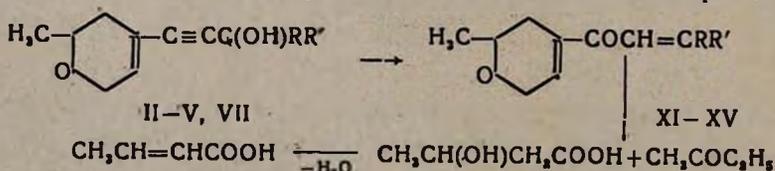
Под влиянием серноокислой ртути в растворе метанола карбинолы (II—V, VII) подобно другим винилэтинилкарбинолам [5] легко изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны (XI—XV) (табл. 2).

Таблица 1



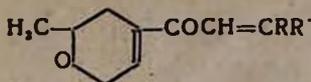
№№	R	R'	выход в %	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %							
					най д е н о				в ы ч и с л е н о			
					C	H	N	S	C	H	N	S
II	CH ₃	CH ₃	50	110/3,5	73,61	8,99	—	—	73,33	8,88	—	—
III	CH ₃	C ₂ H ₅	80	104—105/2	74,20	9,39	—	—	74,22	9,27	—	—
IV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	81	113—114/2	75,00	9,50	—	—	75,00	9,61	—	—
V		—	77	145—146/2,5	75,91	9,06	—	—	76,36	9,09	—	—
VI		—	38	165/2	71,58	8,22	—	—	71,18	8,47	—	—
VII		—	32	158—159/2	72,15	8,50	—	—	72,00	8,80	—	—
VIII		—	52	164—165/4	—	—	6,11	—	—	—	5,62	—
IX		—	72	170/3	—	—	5,28	—	—	—	5,32	—
X		—	45	175/2	—	—	—	11,68	—	—	—	12,03

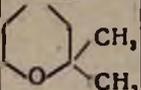
Строение дивинилкетонов доказано окислением кетона (XII) с помощью перманганата калия. При этом выделены метилэтилкетон и β-оксималяная кислота, которая под влиянием 5%-ной серной кислоты отщепляет молекулы воды и превращается в кротоновую кислоту, не давшую депрессии температуры плавления с известным образцом:

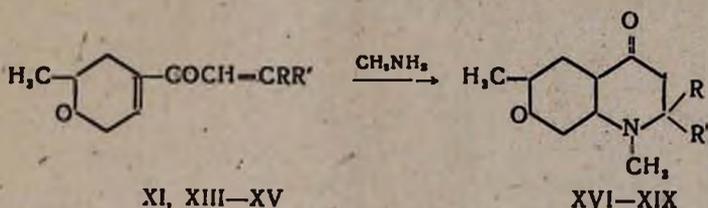


При нагревании дивинилкетонов (XI, XIII—XV) с водным раствором метиламина с высоким выходом образуются бициклические 4-пиперидоны (XVI—XIX) (табл. 3), содержащие наряду с пиперидоновым также и тетрагидропирановый цикл:

Таблица 2



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %			
							найдено	вычислено	найдено		вычислено	
									C	H	C	H
XI	CH ₃	CH ₃	85,7	93—94/2	1,5060	1,0104	52,97	51,51	72,79	9,21	73,33	8,88
XII	CH ₃	C ₂ H ₅	80	120—121/7	1,5050	0,9999	57,55	56,13	74,52	9,41	74,22	9,27
XIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	90	119—120/2	1,5035	0,9789	62,80	60,70	75,25	9,81	75,00	9,61
XIV		—	50	150—151/3	1,5228	1,0384	64,72	63,20	75,90	9,98	76,36	9,09
XV		—	66	145—146/1,5	—	—	—	—	71,34	8,71	72,00	8,80



Интересно отметить, что бициклические 4-пиперидоны (XVI, XVII) имеют две формы стереоизомеров (кристаллические и жидкие), которые отделены и охарактеризованы.

С целью получения из одной стереоформы другой формы из пикрата кристаллической формы пиперидона (XVII) обратно получен амин, который оказался жидким; его пикрат не был идентичен с пикратом уже известных обеих форм, что свидетельствует о существовании третьей изомерной формы пиперидона (XVIII).

В случае пиперидонов (XVIII и XIX) нам не удалось выделить отдельных стереоформ.

При нагревании карбинола (IX) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути происходит гидратация тройной связи с образованием α -кетола (XX):

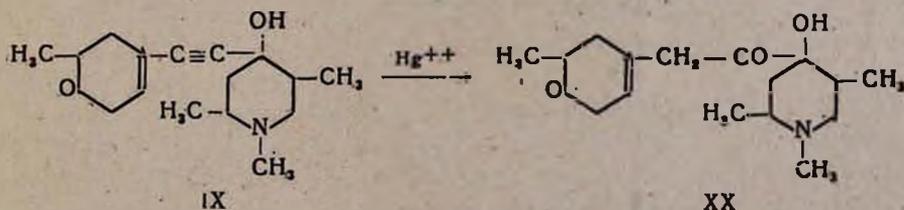
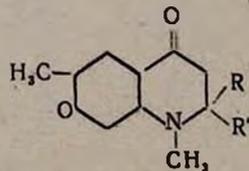


Таблица 3



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %		Пикрат		Т. пл. в °С
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
XVI	CH ₃ * **	CH ₃	52,65 35	110/2	1,4960	1,0152	60,72	58,81	6,18	6,63	13,22	12,73	170
									7,21	6,64	12,60	12,73	162
XVII	C ₆ H ₅ * **	C ₆ H ₅	66,6 30	144/4	1,4955	1,0252	66,99	67,57	5,84	5,85	11,49	11,94	212
									5,94	5,85	12,17	11,54	148
XVIII		—	44	145—146/1,5	—	—	—	—	6,05	5,57	11,87	11,66	178
XIX		—	47	155/2	—	—	—	—	3,23	3,78	—	—	—

* Жидкий изомер.

** Кристаллический изомер XVI, т. пл. 76°; XVII, т. пл. 91—92°.

Экспериментальная часть

Все опыты проводились в трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Исходный ацетиленовый карбинол синтезировался известным способом под давлением ацетилена [2] с 80%-ным выходом. Т. кип. 70° при 1 мм; n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 1,0425. MR_D найдено 37,98; вычислено 38,11.

Найдено %: С 68,21; Н 8,22.

$C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

Дегидратация 2-метил-4-этилтетрагидро-4-пиранола. В круглодонную колбу помещалось 80 г (0,57 моля) ацетиленового карбинола, растворенного в 103 мл пиридина. Затем через капельную воронку добавлялся раствор 40 мл $POCl_3$ в 40 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 105—110°. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 40 минут, затем охлаждалась до комнатной температуры, после чего в нее погружались куски льда и пиридин нейтрализовался 17%-ной (231 мл) серной кислотой. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром, экстракт нейтрализовался содой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получен 41 г (выход 59%) енина (I). Т. кип. 75—76°/25 мм; n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 0,9766. MR_D найдено 36,05; вычислено 36,11.

Найдено %: С 78,22; Н 8,01

$C_8H_{10}O$. Вычислено %: С 78,79; Н 8,27.

Синтез винилацетиленовых спиртов. В колбу помещалось 3 г едкого кали и при интенсивном перемешивании добавлялось по каплям 4,5 г енина (I) при 0—2°. Затем при комнатной температуре смесь перемешивалась 1,5 часа, после чего медленно нагревалась до 70° и постепенно охлаждалась; при этом реакционная смесь загустевала. К содержимому колбы добавлялось по каплям 5 г ацетона при —8°; смесь оставлялась на ночь, затем гидролизовалась водой, экстрагировалась эфиром, экстракт нейтрализовался разбавленной серной кислотой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 5 г карбинола (II).

Остальные карбинолы получались тем же способом (константы см. в табл. 1). Все они представляют собой густые жидкости, не кристаллизующиеся при стоянии.

Изомеризация карбинолов. В колбу помещались 5 г карбинола (III), 20 мл метилового спирта, 0,2 г сульфата ртути, и смесь перемешивалась при 50° в течение 2 часов. За час до окончания реакции добавлялось еще 0,1 г сульфата ртути. Основная часть метилового спирта отгонялась в легком вакууме. Затем добавлялось немного

воды. Смесь эксгратировалась эфиром, экстракт нейтрализованся поташом и высушивался сульфатом магния.

После удаления эфира осгатак перегонялся в вакууме. Получено 4 г дивинилкетона (XII). Остальные дивинилкетоны получены тем же способом (константы см. в табл. 2).

Гидратация карбинола (IX). В колбу помещалось 4,5 г карбинола, 100 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сульфата ртути. Смесь перемешивалась в течение 4 часов при 65—70°. Затем перемешивание продолжалось еще 4 часа при 85°.

Реакционная смесь высаливалась поташом, эксгратировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 3 г (выход 62,9%) α -кетола (XX) который представляет собой густую светло-желтую жидкость с аммиачным запахом. Т. кип. 166° при 2,5 мм.

Найдено %: N 5,23
 $C_{16}H_{27}NO_3$. Вычислено %: N 4,94.

Пикрат, т. пл. 181° (из спирта).
 Найдено %: N 11,04
 $C_{23}H_{30}N_4O_{10}$. Вычислено %: N 10,98.

1,6-Диметил-2,2-диэтил-7-окса-4-кетодекагидрохиолин (XVII). К 4 г дивинилкетона (XIII) добавлялось 30 мл воды, смесь при охлаждении насыщалась 20 г мегиламина. Колба герметически закрывалась и при 80° нагревалась в течение 12 часов; при этом кетон полностью растворялся. Смесь охлаждалась до комнатной температуры и подкислялась соляной кислотой до кислой реакции.

После соотвествующей обработки установлено отсутствие нейтральных продуктов. Водный раствор органических оснований высаливался поташом, эксгратировался эфиром и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира осгатак перегонялся в вакууме. 1,6-Диметил-2,2-диэтил-7-окса-4-кетохинолины (XVI, XVII) при стоянии частично кристаллизуются; путем отжатия кристаллов и промывания эфиром выделялись кристаллические изомеры. Жидкие изомеры перегонялись в вакууме. Константы стереоизомерных пиперидонов приведены в таблице 3.

К 0,5 г пикрата кристаллического изомера пиперидона (XVII) с т. кип. 148° добавлено 5 мл насыщенного раствора поташа, и смесь нагревалась при 80° 15 минут. Затем реакционная смесь охлаждена и многократно эксгратирована эфиром. После отгонки эфира в колбе осталось около 0,3 г жидкого амина, пикрат которого при 150° чернеет, а при 258° сильно взрывается.

Найдено %: N 11,94
 $C_{20}H_{23}N_4O_8$. Вычислено %: N 12,03.

Окисление дивинилкетона (XII). 3,5 г дивинилкетона (XII) смешано с 30 мл воды, при перемешивании в течение одного часа до-

бавлено 5 г измельченного перманганата калия при 5—7°. На следующий день двуокись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой.

Водный раствор экстрагирован эфиром для извлечения нейтральных продуктов. Водный раствор солей органических кислот упарен на водяной бане досуха. Остаток солей подкислен 4 мл концентрированной соляной кислоты и тщательно экстрагирован эфиром. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 0,2 г оксимасляной кислоты с т. кип. 105°/5 мм. К последней прибавлено 5 мл 5%-ной серной кислоты. После перегонки сначала при нормальном давлении, а затем в вакууме получена кротоновая кислота с т. пл. 70°.

Из нейтральных продуктов реакции выделен метилэтилкетон; динитрофенилгидразон, т. пл. 115°.

В ы в о д ы

1. Показано, что енин (I) конденсируется с алифатическими, алициклическими и гетероциклическим кетонами с образованием соответствующих винилацетиленовых карбинолов (II—X).

2. Установлено, что эти карбинолы аналогично другим винилацетиленовым спиртам в растворе метанола в присутствии сернокислоты прутти подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых дивинилкетонов (XI—XV).

3. Действием водного раствора метиламина на дивинилкетоны (XI, XIII—XV) получены с хорошими выходами бициклические пиперидоны (XVI—XIX).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Լ. Շաղբարյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

XLVI: Դիմիդրոպիրանային օդակ պարունակող վիժիլացեմիլենային նոր սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք դրել ուսումնասիրել ալիպտի վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները, որոնցում վինիլային խումբը գտնվի մեթիլդիհիդրոպիրանային օդակում: Նման կարրինոլների իզոմերացումը հնարավորություն է ընձեռնում սինթեզելու մինչև այժմ անհայտ դիվինիլկետոններ, որոնցից կարելի է ստանալ բիցիկլիկ միացություններ:

Ելանյութ ենինային միացությունը՝ 6-մեթիլ- $\Delta^{3,4}$ -տետրահիդրոպիրենիլացետիլենը սինթեզված է ացետիլենը 2-մեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի հետ

ճնշման տակ կոնդենսելով և վերջինիս դեհիդրատացմամբ ֆոսֆորօքսիքլորիդի օգնութեամբ, պիրիդինի միջավայրում:

Իդեպ, կետոնների հետ ենինի կոնդենսումը հարթ ընթանում է KOH-ի ներկայութեամբ, առանց լուծիչի և ստացվում է սպասվող սպիրտուր: Այս եղանակով ենինը կոնդենսված է ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի, դիէթիլկետոնի, ցիկլոհեքսանոնի, 2-մեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի, 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի, 2,5-դիմեթիլ-4-պիպերիդոնի, 1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիպերիդոնի և 2,5-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4-ոնի հետ:

Ստացված սպիրտները մեթանոլային լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ մյուս վինիլացետիլենային սպիրտների նման հեշտութեամբ իզոմերանում են համապատասխան դիվինիլկետոնների: Դիվինիլկետոնների կառուցվածքը հաստատված է կալիումի պերմանգանատով նրանց օքսիդացմամբ:

Դիվինիլկետոնները մեթիլամինի ջրային լուծույթում տաքացնելիս բարձր ելքերով ստացվում են բիցիկլիկ 4-պիպերիդոններ, որոնք պարունակում են ինչպես պիպերիդինային, այնպես էլ տետրահիդրոպիրանային օղակ:

Ցուլց է տրված, որ բիցիկլիկ 4-պիպերիդոնները հանդես են դալիս երկու տարածական ձևերով (բյուրեղային և հեղուկ), որոնք անջատված են և բնորոշված:

Պիպերիդոն (XVIII և XIX)-ի դեպքում մեզ չհաջողվեց անջատել աուանձին տարածական ձևերը:

(IX) կարբինոլը 10% -անոց ծծմբական թթվի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս տեղի է ունենում եռակի կապի հիդրատացիա, առաջացնելով α-կետոլ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатын, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
2. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).
4. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951).
5. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян и Г. М. Беляева

Нитрование поливинилового спирта

В литературе указано лишь несколько работ по нитрованию поливинилового спирта. В качестве нитрующих реагентов испробованы как концентрированная азотная кислота, так и ее смеси с серной или уксусной кислотами, уксусным ангидридом или уксусным ангидридом в среде четыреххлористого углерода [1, 2]. Лишь одна азотная кислота и ее смеси с серной или уксусной кислотами считаются менее подходящими реагентами, так как они не позволяют вести процесс до полного нитрования поливинилового спирта.

Результаты наших опытов показали, что заключение относительно смеси серной и азотной кислот справедливо лишь при больших содержаниях серной кислоты. Смеси же с содержанием 1—10% серной кислоты являются более подходящими реагентами, чем только азотная кислота или указанные выше другие смеси.

При использовании дымящей азотной кислоты [3] рекомендуются следующие условия процесса: опыт начинается при -5° и после добавки поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте температура повышается до 10° , процесс ведется в течение двух часов. Проверка этих условий показала, что полное нитрование поливинилового спирта заканчивается при -5° через час и нет надобности в нагреве и ведении реакции в течение двух часов, что приводит к снижению выхода продукта реакции.

В другой работе [4] рекомендуется проводить нитрование поливинилового спирта дымящей азотной кислотой при $10-20^{\circ}$, хотя известно, что с понижением температуры нитрующая способность азотной кислоты ослабляется в меньшей степени, чем эффективность ее окислительного действия.

Это подтверждается также результатами наших опытов: при добавлении поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте при 10° и выше часть поливинилового спирта, не успевшая вступить в реакцию, стораует, т. е. имеет место его окисление азотной кислотой.

Представляло определенный интерес изучение нитрования поливинилового спирта с целью выявления оптимальных условий процесса, обеспечивающих его безопасное проведение и получение продукта реакции с высоким выходом. В этих условиях использовались два образца поливинилового спирта со степенью полимеризации 925 и 1275, поведение которых в процессе нитрования было одинаково.

Экспериментальная часть

Опыты по нитрованию поливинилового спирта проводились в атмосфере азота в полулитровой колбе, снабженной газопроводящей и отводящей трубками и механической мешалкой. После окончания нитрования реакционная смесь вливалась в ледяную воду для осаждения поливинилнитрата, осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой до отсутствия следов азотной кислоты и сушился при комнатной температуре. Температура размягчения 45—55°.

Первая серия опытов проводилась с целью определения выхода продукта реакции в зависимости от соотношения нитрующего агента (азотная кислота) и исходного полимера. Полученные результаты показывают (табл. 1, оп. 1—4), что с увеличением соотношения азотной кислоты и поливинилового спирта выход поливинилнитрата увеличивается и достигает максимума, когда это соотношение составляет 1:25+1:30. Во второй серии опытов изучалось влияние температуры на выход продукта реакции.

Таблица 1

№ оп	Соотношение поливинилового спирта и азотной кислоты в весовых частях	Продолжительность подачи поливинилового спирта в минутах	Температура нитрования в °С	Продолжительность нитрования в минутах	Выход в % от теоретического количества
1	1:17,5	15	-5	60	64,8
2	1:20	15	-5	60	80,2
3	1:25	15	-5	60	89,5
4	1:30	15	-5	60	89,5
5	1:30	15	-5	60	89,5
6	1:30	15	0	60	89,5
7	1:30	15	+5	60	77,1
8	1:30	15	+10	60	62,3
9	1:30	15	+15	60	50
10	1:30	5	-5	60	89,5
11	1:30	10	-5	60	89,5
12	1:30	15	-5	60	89,5
13	1:30	20	-5	60	89,5
14	1:30	25	-5	60	89,5
15	1:30	15	-5	30	55,1
16	1:30	15	-5	45	72,4
17	1:30	15	-5	60	89,5
18	1:30	15	-5	75	89,5
19	1:30	15	-5	90	89,5
20	1:30	15	-5	105	89,5
21	1:30	15	-5	120	89,5

Из полученных результатов видно (табл. 1, оп. 5—9), что выход поливинилнитрата снижается с повышением температуры, так как при этом имеет место сгорание части поливинилового спирта. Поэтому с точки зрения повышения выхода продукта и безопасности процесса целесообразно нитрование поливинилового спирта проводить в температурном интервале -5, 0° при постепенном добавлении порошко-

образного поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте и при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

При достаточно интенсивном перемешивании реакционной смеси (180 об/мин) продолжительность подачи порошкообразного поливинилового спирта какого-либо влияния на выход поливинилнитрата не имеет (табл. 1, оп. 10—14).

В указанных выше условиях продолжительность нитрования порошкообразного поливинилового спирта составляет около 60 минут, а дальнейшее перемешивание реакционной смеси не приводит к уменьшению выхода продукта реакции (табл. 1, оп. 15—21), если температура не превышает 0°.

Как видно из приведенных данных, при применении только дымящей азотной кислоты (табл. 2, оп. 1—2) содержание азота в получаемом поливинилнитрате не превышает 13,8% (по теории 15,72%). Аналогичные результаты отмечены также в других работах [5]. Пониженное содержание азота в получаемом продукте, по-видимому, может быть объяснено течением побочных окислительных процессов.

Далее проводились опыты с целью изучения влияния зависимости: глубины нитрования поливинилового спирта от содержания серной кислоты в нитрующей смеси.

Нитрование проводилось в течение 1 часа при —5° и соотношении поливинилового спирта и нитрующего агента 1:30.

Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав нитрующей смеси в %		Выход в % от теоретического количества	Содержание азота в поливинилнитрате в %
HNO ₃	H ₂ SO ₄		
100	—	89,5	13,83
100	—	89,6	13,80
99,4	0,6	90,4	14,36
99	1	92,2	16,3
90	10	92,2	16,1

Таблица 3:

Соотношение реакционной смеси и воды	Выход в % от теоретического количества
1:0,5	91,2
1:0,75	92,5
1:1	91,2
1:2	91,8

Как видно из полученных данных, в случае применения в качестве нитрующего реагента дымящей азотной кислоты, содержащей 1—10% серной кислоты, выход продукта реакции несколько увеличивается, а содержание азота в нем доходит до 16—16,3%, что указывает на отсутствие побочных окислительных процессов. Незначительное же завышение содержания азота в получаемом продукте, по-видимому, может быть объяснено тем, что происходит нитрование не только гидроксильных, но также концевых и других групп, имеющих в цепи макромолекул поливинилового спирта.

В вышеуказанных условиях проводились также опыты по определению влияния соотношения реакционной смеси и воды при осаждении

дении поливинилнитрата из реакционной смеси. Результаты приведены в таблице 3.

Данные показывают, что изменение соотношения реакционной смеси и воды в пределах от 1:0,5 до 1:2 не оказывает какого-либо влияния на выход продукта реакции.

В ы в о д ы

1. Изучен процесс нитрования поливинилового спирта. Установлено, что наличие серной кислоты и нитрующей смеси (1—10%), подавляя течение окислительных процессов, позволяет увеличить выход продукта реакции.

2. Установлены оптимальные условия нитрования поливинилового спирта: а) соотношение поливинилового спирта и нитрующей смеси—1:25; б) продолжительность нитрования—60 минут; в) температура ведения процесса от —5 до 10°; г) соотношение реакционной смеси и воды для осаждения поливинилнитрата—1:0,5.

Лаборатория полимеризационных процессов
Армянхимпроекта

Поступило 9 III 1963

Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ս. Պ. Էփմեդյան և Գ. Մ. Բելյաևա

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ՆԻՏՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի նիտրումը, ցույց է տրված, որ ալդ պրոցեսը կարելի է տանել ինչպես միայն ծխացող ազոտական թթվի, այնպես էլ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդի օգնությամբ:

Ցույց է տրված, որ միայն ծխացող ազոտական թթու օգտագործելու դեպքում ստացված պոլիվինիլնիտրատում ազոտի պարունակությունը կազմում է 13,8%, իսկ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդ օգտագործելիս՝ 16,3%:

Նիտրման պրոցեսի համար օպտիմալ պայմաններ են հանդիսանում ջերմաստիճանը—5,10°C, պոլիվինիլսպիրտի և նիտրող խառնուրդի հարաբերությունը—1:25, պրոցեսի տևողությունը—60 րոպե: Ալդ պայմաններում ստացվող պրոդուկտի ելքը հասնում է 92—93%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Noma, Sh. Oya, K. Nakamura, Chem. High. polymers 4, 112 (1947) [С. А. 45, 2851 (1951)].
2. Французский патент 924.114, см. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
3. P. Auberteln, P. Lafond, Mém. poudres 35, 133 (1953) [С. А. 50, 4509 (1956)].
4. Патент США 2,118,487 (1937) [С. А. 32, 5413 (1938)].
5. S. A. V. Deans, R. V. V. Nicholls, Can. J. Research. 27 B, 704 (1949) [С. А. 44, 2277 (1950)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

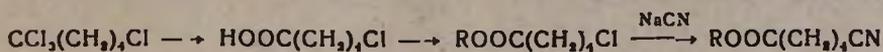
С. Г. Агбальян и Л. А. Нерсисян

Лабораторный метод получения
 δ-цианвалериановой кислоты и ее эфиров

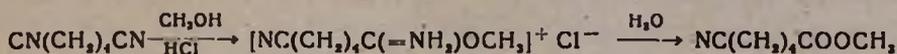
В качестве промежуточных продуктов в синтезе 3,4-дигидроизо-
 хинолин-1-полиметилкарбонновых кислот необходимо было иметь
 эфиры ω-цианкарбонновых кислот [1]:

$$\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$$

Эфиры δ-цианвалериановой кислоты мы синтезировали, исходя из про-
 дукта теломеризации этилена, α,α,α,ω-тетрахлорпентана [2]:



Был известен также метод, разработанный Зильберманом с сотрудни-
 ками и заключающийся в переводе адипонитрила через солянокис-
 лый иминоэфир в метиловый эфир δ-цианвалериановой кислоты [3]:

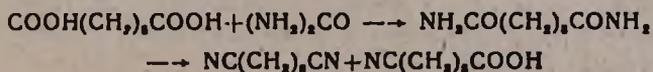


Второй метод казался предпочтительнее, так как исключал применение
 цианистого натрия. Исходный адипонитрил, необходимый для синтеза
 δ-цианвалериановой кислоты по этому методу, мы хотели получить
 взаимодействием мочевины с адипиновой кислотой и последующей
 дегидратацией образовавшегося диамида адипиновой кислоты до ади-
 понитрила. Обе стадии этой реакции были изучены в отдельности. Так,
 Рахман получил диамид адипиновой кислоты взаимодействием ее с
 мочевиной [4]. Дегидратация амидов в присутствии пятиоксида и
 хлороксида фосфора является общепринятым методом.

Однако наши опыты показали, что в присутствии пятиоксида фос-
 фора часто происходит осмоление сырого диамида адипиновой кислоты.
 Поэтому мы решили дегидратировать диамид пиролизом в вакууме.

В ходе работ было установлено, что при пиролизе сырого диамида
 адипиновой кислоты в определенных условиях образуются лишь следы
 адипонитрила; в основном образуется δ-цианвалериановая кислота.

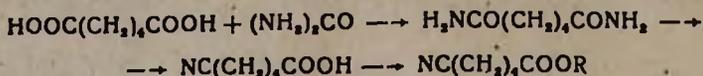
Эти данные хорошо согласуются с данными Биггса и Бишопа,
 которые нашли, что пиролиз диамида себаценовой кислоты в отсут-
 ствии избытка аммиака дает кроме динитрила себаценовой кислоты
 также и мононитрил [5]:



Аналогичный результат получен ими и при пиролизе чистого диамида и диаммониевой соли.

Мононитрил себаценовой кислоты не может быть перегнан даже в вакууме, так как происходит диспропорционирование в динитрил и себаценовую кислоту.

При проведении пиролиза в мягких условиях (температура металлической бани 250—260°, отгонка в вакууме водоструйного насоса) в основном образовывалась δ -цианвалериановая кислота, которую мы сразу же переводили в соответствующие эфиры кипячением со спиртами в присутствии серной кислоты*:



Возможно, что такое течение реакции, приводящее к образованию лишь δ -цианвалериановой кислоты, зависит не только от экспериментальных условий, но также и от специфической молекулярной конфигурации производных адипиновой кислоты; нелинейным строением адипиновой кислоты объясняют избирательную реакционную способность одной из двух функциональных групп ее производных [7].

Экспериментальная часть**

δ -Цианвалериановая кислота. В 250 мл колбу Вюрца, снабженную капилляром и нисходящим холодильником, поместили 146 г (1 моль) адипиновой кислоты и 72 г (1,2 моля) мочевины. Смесь нагрели на металлической бане до получения однородного расплава, причем выделились пары воды и углекислый газ. Затем включили водоструйный насос и перегнали при температуре бани 250—260°. Дестиллят перенесен в делительную воронку вместе с 200 мл эфира и экстрагирован трижды 3%-ным водным аммиаком (250 мл). В эфире после отгонки растворителя найдены лишь следы адипонитрила.

Водный раствор подкислили концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго, затем упарили на водяной бане до общего объема в 200 мл. Образовавшийся масляный слой экстрагировали многократно эфиром, экстракты высушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки эфира получили 49,7—52 г сырой δ -цианвалериановой кислоты (39,1—40,9) в виде желтого масла.

Метилловый эфир δ -цианвалериановой кислоты. 49,7 г сырой δ -цианвалериановой кислоты нагревали с 250 мл абсолютного метилового спирта и 1 мл серной кислоты. После обычной обработки получили 34 г (61,7%) метилового эфира δ -цианвалериановой кислоты в виде бесцветной подвижной жидкости; т. кип. 118—120°/9 мм

* Карозерс показал, что при нагревании δ -цианвалериановой кислоты идут две обратимые реакции—образуются адипимид, адипиновая кислота и адипонитрил [6].

** При участии Р. Г. Бабаяна.

(лит. данные: $119-120^\circ/9$ мм [3]), n_D^{20} 1,4295 (лит. данные: n_D^{15} 1,4315 [3]), d_4^{20} 1,0205. MR_D найдено 35,70, вычислено 35,99.

Найдено %: N 9,68
 $C_7H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 9,92.

Этиловый эфир δ -цианвалериановой кислоты. Из 49 г сырой δ -цианвалериановой кислоты и 200 мл метилового спирта в присутствии 1 мл серной кислоты получили 37 г (61,8%) метилового эфира δ -цианвалериановой кислоты с т. кип. $119-120^\circ/5$ мм (лит. данные: $135^\circ/15$ мм [3]), n_D^{20} 1,4330 (лит. данные: n_D^{20} 1,4350 [3]).

Найдено %: - N 9,32
 $C_8H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 9,03.

Гидразид δ -цианвалериановой кислоты. Нагревали 15,5 г (0,1 моля) этилового эфира δ -цианвалериановой кислоты с 9 г (0,15 моля) 80%-ного гидразин-гидрата в 20 мл абсолютного этилового спирта. Через 10 часов отфильтровали белые чешуйчатые кристаллы гидразида с т. пл. 178° . Выход 11,7 г.

Найдено %: N 30,31
 $C_8H_{11}N_3O$. Вычислено %: N 29,80.

В ы в о д

Разработан лабораторный метод получения δ -цианвалериановой кислоты, заключающийся в перегонке адипиновой кислоты с мочевиной (1:1,2) при температуре бани $250-260^\circ$ в вакууме водоструйного насоса (30-40 мм).

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 16 IV 1963

Ս. Գ. Սարգսյան և Լ. Ս. Կեռոբոյան

ՃԻՆՎԱԿԱԼԵՐԻԱՆԱԹՅՎԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ ադիպինաթթվի և միզանյութի փոխազդմամբ ստացված ադիպինաթթվի դիամիդի պիրոլիզոզ, նախած պալմաններից, կարող է գոյանալ ադիպինաթթվի դինիտրիլը կամ մոնոնիտրիլը, այսինքն δ -ցիանվալերիանաթթու:

Գիրոլիզի մեղմ պալմաններում (մետաղական բաղնիքի ջերմաստիճանը $250-260^\circ$ և ջրային պոմպով 30-40 մմ-ում թորելիս) հիմնականում գոյանում է δ -ցիանվալերիանաթթու:

Սինթեզված թթվից ստացել ենք համապատասխան մեթիլ- և էթիլէսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсесян, А. О. Ншанян, Изв. АН Арм ССР, ХН 18, 77 (1963).
2. А. Н. Несмеянов, П. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1855, 227.
3. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, ЖОХ 29, 3039 (1959).
4. *Aziz-Ur-Rahman*, Rec. trav. chim. 75, 164 (1956).
5. B. S. Biggs, W. S. Bishop, J. Am. Chem. Soc. 63, 944 (1941); Патент США 2,322,914 [С. А. 38, 118 (1944)]; Org. Synth., Coll. vol. III, 768.
6. W. H. Carothers, J. F. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).
7. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. А. Рыбакова, К. Л. Фишер, ЖОХ 31, 2040 (1961); Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, ЖОХ 29, 334/ (1959).

ХРОНИКА

Совещание, посвященное препарату кватерон и опыту его клинического применения

С 1 по 5 ноября 1963 г. в Ереване в Академии наук Армянской ССР проходило совещание, организованное Институтом тонкой органической химии АН АрмССР, посвященное новому препарату—кватерону и опыту его клинического применения.

В совещании принимали участие ученые Москвы, Ленинграда, Еревана, Харькова, Свердловска, Ташкента, Тбилиси, Минска, Боржоми, Донецка и других городов. Было заслушано 35 докладов, посвященных химии, фармакологии, биохимии и клиническому применению кватерона.

Совещание, которое открыл директор ИТОХ АН АрмССР академик А. Л. Мнджоян, началось с доклада академика АН АрмССР и действительного члена АМН СССР Л. А. Оганесяна о патогенезе и лечении коронарной недостаточности. В докладе А. Л. Мнджояна были освещены работы ИТОХ в ряду различных классов органических соединений с целью поисков эффективных препаратов холинолитического, ганглиоблокирующего действия, способных снимать патологические состояния нервной системы и являющихся лекарственными средствами для лечения стенокардии, аритмии, гипертонии и прочих сердечно-сосудистых заболеваний.

Изучение фармакологических свойств синтезированных препаратов и анализ полученных данных в аспекте зависимости влияния вещества от его строения позволили выявить ряд закономерностей для каждого класса соединений, что дало возможность выяснить механизм их действия и наметить пути целенаправленного синтеза лечебных препаратов.

Доклад В. Г. Африкян (Ереван) был посвящен изысканию новых биологически активных соединений в ряду производных *п*-алкоксибензойных кислот и синтезу кватерона. Как показали приведенные данные, кватерон отобран из большого числа синтезированных аминозфиром *п*-алкоксибензойных кислот и их четвертичных солей как наиболее эффективно действующее лекарственное средство.

Н. Е. Акопян (Ереван) представила обширный экспериментальный материал по фармакологической характеристике кватерона, устанавливающий, что кватерон обладает выраженным действием на холинореактивные структуры вегетативной нервной системы. Он избирательно блокирует Н-холинореактивные системы вегетативных ганглиев, мозгового вещества надпочечника и каротидных клубочков. Его блокирующее действие распространяется на Н-холинорецепторы поперечно-полосатых

мышц. Он обладает также нерезко выраженным кураризирующим действием. Кватерон оказывает выраженное гипотензивное действие. В эксперименте на крысах он предупреждает образование язвы желудка. Препарат обладает большой шириной терапевтического действия.

Р. А. Алексанян (Ереван) изучал некоторые стороны механизма коронарорасширяющего действия кватерона. Анализируя эту сторону действия, он исследовал влияние кватерона на нервную регуляцию, способствующую изменению просвета венечных сосудов, на симпатoadренальную систему, а также непосредственное влияние препарата на мышечные элементы венечных сосудов. Проведенные исследования позволили автору сделать заключение, что кватерон способствует выделению норадреналина из мозгового слоя надпочечника, чем, видимо, и обуславливается его коронарорасширяющее действие.

С. А. Мирзоян и Э. С. Габриелян (Ереван) привели данные, показывающие, что кватерон обнаруживает способность блокировать или значительно подавлять рефлекторные реакции с коронарных артерий на аппарат кровообращения. На основании приведенных данных установлено, что кватерон обладает многогранным и глубоким действием на нервную регуляцию вазомоторных функций, благодаря чему он угнетает рефлексы с сердца и других рефлексогенных зон, уменьшает сопротивление коронарных артерий, нормализует патологические сдвиги электрокардиограммы, возникающие вследствие нарушения питания миокарда. Эти свойства кватерона и играют определенную роль в механизме лечебного действия при коронарной болезни.

В докладе Л. Т. Малая и Т. К. Белановой (Харьков) приводились результаты наблюдений над 40 больными атеросклерозом. По данным авторов, кватерон является эффективным средством при лечении хронической коронарной недостаточности. Положительное действие препарата обнаруживается на 6—8 день лечения. Оно выражается в прекращении или уменьшении интенсивности и частоты приступов стенокардии, уменьшении сердцебиения, одышки, снижении повышенного систолического и диастолического давления, отсутствии выраженного гипотензивного эффекта при нормальном исходном артериальном давлении, в улучшении сна и общего самочувствия больного. В результате лечения кватероном наблюдается тенденция к увеличению выделения связанных катехоламинов, что может быть расценено как результат усиленного инактивирования катехоламинов в организме путем увеличения связанных эфирсерных и эфироглюкороновых соединений. Под влиянием кватерона у большинства больных наступали снижение и нормализация протромбина. После лечения кватероном у части больных наблюдалось уменьшение гиперхолестеринемии и снижение уровня холестерина до нормальных показателей. Побочные явления от кватерона мало выражены.

Н. М. Давыдовский (Ленинград) представил результаты своих наблюдений над 140 больными грудной жабой, в том числе 105 человек в условиях стационара и 35—амбулаторно. Результаты лечения: отличные—20%, хорошие—37,9%, улучшение—36,4%, без эффекта—5,7%. Кватерон

эффективен при самых тяжелых формах грудной жабы, с частыми и сильными приступами стенокардии и менее эффективен при лечении форм стенокардии, где к основным патогенетическим механизмам (атеросклероз коронарных артерий, гипертоническая болезнь) присоединяются добавочные очаги раздражения на периферии (хронический холецистит и др.). Кватерон может быть рекомендован для лечения стенокардии у больных инфарктом миокарда. Кватерон обладает незначительным гипотензивным действием в отношении артериального давления. Ему свойственно противоритмическое действие. По наблюдениям автора, он не влияет существенно на уровень протромбина и холестерина крови. Кватерон проявляет действие с 3—5 дня, иногда со 2. Кватерон вызывает «синдром передозировки».

А. Н. Кокосов и С. С. Барац (Свердловск) применяли кватерон преимущественно у больных с висцерорефлекторной стенокардией при наличии активных очагов раздражения со стороны внутренних органов (язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки, перидуодениты, холециститы, кишечные дискинезии и др.). С начала приема на протяжении двух недель авторы наблюдали обезболивающий эффект, не всегда сопровождавшийся у гипертоников нормализацией артериального давления.

В докладах А. С. Фоминой (Ленинград), А. А. Катанян и Г. А. Наргизян (Ереван), З. А. Чаликян (Ереван), К. Г. Гриненко (Минск), З. Л. Долабчяна, Т. Ш. Шаранбеян, (Ереван), К. Т. Гаспарян (Ереван), Л. К. Лакшина (Москва) и Л. М. Апинян (Ереван) приводились убедительные данные, подтверждающие эффективность лечения кватероном стенокардии при ее тяжелых и упорных формах, обусловленных функциональным расстройством и органическим поражением коронарных сосудов. Кватерон обладает выраженным терапевтическим действием у больных гипертонической болезнью с частыми приступами стенокардии и инфарктом миокарда. Кватерон обладает определенным гипотензивным действием при первой и второй стадии гипертонической болезни; при этом исчезают субъективные явления, характерные для гипертонической болезни. В большинстве случаев максимальные и минимальные цифры артериального давления снижаются в среднем на 30—40 мм рт. ст.

Ш. К. Парджанадзе, Т. Н. Какабадзе, Ф. Д. Тавамаишвили (Тбилиси) и А. Д. Цибадзе представили результаты лечения больных гипертонической болезнью кватероном в комплексе с тбилискими термальными ваннами в условиях санатория «Ликани» с положительным эффектом.

Р. П. Стамболцян и Л. М. Апинян (Ереван), изучая с помощью серийных электрокардиографических исследований влияние кватерона на нарушенное коронарное кровообращение, приходят к выводу, что кватерон может быть рекомендован для функциональной пробы при коронарной недостаточности, что поможет выявить латентную недостаточность в ранних стадиях болезни, определить степень функциональных и органических изменений в случае коронарной недостаточности и, наконец, вы-

яснить состояние коллатерального кровообращения при инфаркте миокарда.

Н. Л. Асланян (Ереван) изучал влияние кватерона на белковые функции, электролиты сыворотки крови и почечный плазмоток у больных гипертонической болезнью, а М. О. Хачатрян (Ереван) — влияние кватерона на трансминазы сыворотки крови. Результаты исследований показали, что понижение артериального давления от кватерона происходит непосредственно через почечный гуморальный механизм. Улучшение белковых показателей крови и почечного плазмотока является не следствием понижения артериального давления, а прямым эффектом кватерона.

Ряд докладов был посвящен применению кватерона при лечении язвенной болезни. Доклады С. А. Мирзоян, Т. С. Татевосян, Р. С. Назаретян, И. Л. Вирабян, А. М. Саркисян (Ереван) были посвящены механизму влияния кватерона на моторную функцию желудка в норме и патологии и на секреторную функцию различных долей желудка. С. М. Липовский (Ленинград) в приведенном материале о влиянии кватерона на развитие экспериментальной язвы и выделение пепсиногена мочой показал, что кватерон предотвращает развитие дистрофических процессов в желудке.

В докладе С. М. Рысс (Ленинград) был приведен материал по применению кватерона в гастроэнтерологической клинике. Лечение кватероном было проведено у 94 больных с язвой желудка, у 54 больных с язвой 12-перстной кишки. Результаты терапии кватероном у больных язвой желудка можно оценить как удовлетворительные, а в случае язвы 12-перстной кишки — хорошими. Кватерон может быть рекомендован также для лечения хронических гастритов. Такой же положительный эффект при лечении кватероном язвенной болезни наблюдали А. Т. Симонян, В. П. Бунатян, В. А. Шахназарян, Э. З. Овсепян (Ереван), Э. И. Атаханов, А. М. Харатьян, К. Ю. Юлдашев (Ташкент), Г. А. Табидзе (санаторий «Ликани»), О. С. Сакварелидзе и В. И. Джаши (Тбилиси), Т. С. Мнацакянян и Р. Мамиконян (Ереван). Интересные данные о воздействии кватерона на минералкортикоидную функцию надпочечников представила О. Т. Спринцсон (Ленинград), о влиянии кватерона на содержание ацетилхолина мозга и некоторые стороны углеводного обмена мозга и ганглий — Г. Х. Бунатян и Ц. М. Суржян (Ереван), о моторной реакции матки и изменении содержания тканевых сульфгидрильных групп под влиянием кватерона — Т. С. Татевосян (Ереван).

В заключение совещание констатировало, что кватерон может быть широко рекомендован для лечения больных грудной жабой во всех стадиях коронарного атеросклероза. Изучение действия кватерона на периферические сосуды при эндоартерите и облитерирующем атеросклерозе сосудов нижних конечностей показало положительное действие его при указанных заболеваниях. Отсутствие средств, конкурирующих с кватероном при этих заболеваниях, еще более повышает его практическую

ценность и расширяет объем его применения. Учитывая частое сочетание гипертонической болезни и грудной жабы, а также умеренное гипотензивное действие кватерона, следует рекомендовать его в этих случаях. Применение препаратов раувольфии и других гипотензивных средств может сочетаться с назначением кватерона.

Совещание сочло необходимым безотлагательно организовать промышленное производство кватерона как необходимого препарата для внедрения в практику здравоохранения.

Г. А. МЕДНИКЯН