

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԿՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԵՒՆՁ

Վ. Գ. Ազատյան (Խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալունջյան,
Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. Խմբագրի),
Վ. Մ. Քառասյան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Բրմոյան

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, 244



Сдано в производство 23/III 1964 г. Подписано к печати 22/V 1964 г.
ВФ 06625. Заказ.122, изд. 2417, тираж 800, объем 7 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян 24

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւիտա

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Հ. Հ. Չալրիկյան — Ամինների հետ հիգրոպերոզ- սիդների աեակցիաների կինեմատիկան: I: Կուսուլի հիգրոպերոզսիդ — արէէթանու- ամին աեակցիայի կինեմատիկան	245
Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Հ. Հ. Չալրիկյան — Ամինների հետ հիգրոպերոզ- սիդների աեակցիաների կինեմատիկան: II: Կուլիուսի հիգրոզսիդի ազդեցութիւնը կուսուլի հիգրոպերոզսիդ — արէէթանուամին աեակցիայի արազութիւն վրա	255

Անօրգանական և անալիտիկ բիւիտա

Ա. Վ. Աբրահամյան — Հալված, գերառեցված ապակենման և վերաբյուրեղացված բազալիտ ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները: VII: Ազաթթվի ազեաար- պային լուծույթի միջոցով ապակենման բազալիտի օքսիդների տարա- լվացումը	263
Ա. Վ. Աբրահամյան — Հալված, գերառեցված ապակենման և վերաբյուրեղացված բազալիտ ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները: IX: Խալցի ապակեբազալիտի 50%-ոց ազոտական թթվի լուծույթով տարալվացման պրոցեսը	272
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Խանամիրյան, Բ. Ա. Տալիաշվիլի, Բ. Վ. Նիկողոսյան, Լ. Հ. Օլորիկյան, Մ. Գ. Ստեփանյան — Նաաբիուս-կալիուսական ալյումինա- տային լուծույթների սիլիկազրկումը	283
Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Ս. Մուրադյան, Է. Բ. Հովնանցիյան — Նաաբիուսի և կալիուսի սիլիկատների լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները: II: Նաա- բիուսի սիլիկատի լուծույթների զուրջիների առանգականութիւնը	290
Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան, Մ. Գ. Հեքիմյան — Ռենիուս-առգանական կոմպ- լեքսային միացութիւն բազալիտի հարցի շուրջը: V: Ռենիուս-առգանա- կան կոմպլեքսային միացութիւն ուսումնասիրութիւնը ծծմբթթված լու- ծույթում	296
Ա. Ա. Աբրահամյան, Ա. Ա. Քոչարյան — Ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի միաժամա- նակա միջոցառումը օրգանական միացութիւններում	301

Օրգանական բիւիտա

Գ. Մ. Մկրտչյան, Շ. Լ. Մնջոյան — Չհագեցած ազդեցւած պարունակող եթերների աեակցիաները: II: Բուտին-2-ի ազդեցւած պարունակող եթերների 1,4-ճեղք- ման աեակցիայի հետազոտութիւնը	306
Հ. Լ. Մնջոյան, Գ. Մ. Պողոսյան — Ամինների ածանցյալների սինթեզը: XV: Մի քանի սեղակալված կարբամիլաթիւնների պոլիմեթիլենային զինկուլների էութերներ Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուլլյան — Հետազոտութիւնները ցիկլիկ պոլիմերացման և համասեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXIX: Ալիֆատիկ վինիլէթիլէթիլաբ- րինոլների ազդեցւած պոլիմերացումը	314
Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուլլյան — Հետազոտութիւնները ցիկլիկ պոլիմերացման և համասեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXX: Վինիլէթիլէթիլաբրինոլ- ների էթերները և էթերների ազդեցւած պոլիմերացումը	320
Հ. Տ. Սաւայան, Է. Ս. Հովնանցիյան, Է. Լ. Ասոյան — Դիսուլֆուրիդների փոխաբ- կումները: I: Ալիլազիդուլֆուրիդների փոխազդեցութիւնը հալոգեն և նիա- բոխումը պարունակող ֆենիլների և արոմատիկ ամինների հետ	329

Ա. Լ. Մճյոյան, Վ. Ա. Մնացականյան, Ի. Ս. Եղիազարյան — Goebelia alopecuroides բույսի ալկալոիդների մասին	345
--	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան Վ. Ն. Ժամագործյան — Վերնիացիների հանդիսանալիս ալկալոիդների և նրանց կրիստալների օքսիդացումը պերհլորալի ըստալաթթվային լուծույթում	348
Ա. Գ. Գեաբով (Նեկրոլով)	350

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. I. Реакция гидроперекиси кумола с триэтанол-амином	245
Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. II. Влияние едкого кали на скорость реакции гидроперекиси кумола—триэтанол-амин	255

Неорганическая и аналитическая химия

А. В. Абрамян — Физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного стекловидного и перекристаллизованного базальта. VIII. Выщелачивание стеклобазальта азеотропным раствором соляной кислоты	262
А. В. Абрамян — Физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного стекловидного и перекристаллизованного базальта. IX. Выщелачивание халаджского стеклобазальта 5%-ным раствором азотной кислоты	272
М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, Б. А. Талиашвили, Б. В. Никогосян, Л. Г. Оглобикян, М. Г. Степанян — Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов	283
Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян, Э. Б. Оганесян — Физико-химические свойства растворов силикатов натрия и калия. II. Упругость паров растворов силиката натрия	290
В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян — К вопросу о составе рений-родзидного комплексного соединения в сернохлорном растворе	296
А. А. Абрамян, А. А. Кочарян — Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях	301

Органическая химия

Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян — Реакция простых эфиров с ненасыщенными радикалами. II. Исследование реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом	306
О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян — Синтез производных аминов. XV. Некоторые алкилендиоловые эфиры замещенных карбаминных кислот	314
С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXIX. Радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов	319
С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXX. Радикальная полимеризация простых и сложных эфиров винилэтинилкарбинолов	329

- Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Э. Л. Асоян* — Превращения дисульфохлоридов.
I. Взаимодействие алкандисульфохлоридов с фенолами и ароматическими
аминами, содержащими галоид и нитрогруппу 339

Краткие сообщения

- А. Л. Минджоян, В. А. Мнацаканян, И. С. Егиазарян* — Об алкалоидах гебе-
лии лисохвостой 345

Письма в редакцию

- С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян* — Окисление винилаце-
тиленовых спиртов и их простых эфиров с помощью пергидроля в ра-
створе уксусной кислоты 348
- А. Д. Петров (некролог)* 350

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакций аминов с гидроперекисями

I. Реакция гидроперекиси кумола с триэтаноламином

Перекисные соединения, в том числе гидроперекиси, привлекают внимание из-за широкого применения их при инициировании радикальной полимеризации.

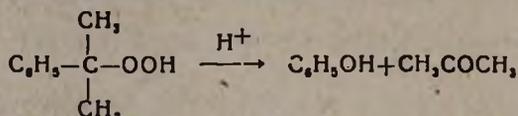
Работы нашей кафедры ограничивались ранее исследованием кинетики распада симметричных перекисей—перекиси бензоила и персульфата—в присутствии аминов [1;2]. Большой интерес к аминам обусловлен тем, что в ряде случаев их присутствие увеличивает возможность гомолитического распада перекисей, даже при низких температурах, с образованием соответствующих свободных радикалов. Практический интерес пероксаминных систем впервые был отмечен Уитби и сотрудниками [3]. В последнее время изучается кинетика взаимодействия аминов с гидроперекисями с целью изыскания путей устранения окислительной деструкции полимеров. Гидроперекиси вообще, гидроперекись кумола в частности, будучи производными перекиси водорода, интересны и тем, что, в отличие от перекиси бензоила и персульфата, обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Это обстоятельство дает возможность лучше понять природу промежуточных азотсодержащих веществ, образующихся при реакциях аминов с перекисями.

В литературе имеется немало работ, посвященных кинетике и механизму распада гидроперекиси кумола (ГПК).

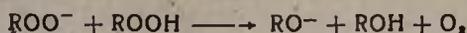
Перекисные соединения распадаются в основном по перекисной связи либо гетеролитически, либо гомолитически. Литературные данные свидетельствуют, что диалкил- и диацилперекиси, а также ГПК с большей вероятностью распадаются гомолитически [4]. Химизм распада ГПК детально изучен Карашем и сотрудниками. Ими установлено [5], что хорошо очищенная ГПК очень устойчива и ее распад в растворах углеводородов начинается при 130—140°. Образование многих продуктов реакции указывает, по мнению Караша, на наличие различных, одновременно протекающих актов распада ГПК. Термический распад ГПК исследован также Редошкиным и Шушуновым [6]. Ими установлено, что при начальных концентрациях $[ГПК]_0 = 0,28 - 46$ мол. % и в интервале температур 120—160° $E_{акт.} = 23,7$ ккал/моль. Шушуновым, Редошкиным и Козинцевой [7] исследовано влияние

растворителей на скорость термического распада ГПК. До $[ГПК]_0$ 0,1 моль/л и глубокого превращения (95%) реакция первого порядка. При $[ГПК]_0 > 50$ мол. % распад самоускоряется. Во всех растворителях значения энергии активации колеблются от 26 до 31 ккал/моль.

Карашем установлено, что ГПК под действием веществ типа кислот Льюиса и оснований легко распадается гетеролитически. Главные продукты реакции ацетон и фенол. Предполагается ионно-цепной механизм распада с промежуточным образованием кинетически активных ионов $(C_6H_5C(CH_3)_2O)^+$ и $(C_6H_5OC(CH_3)_2)^+$:



Разбавленные и концентрированные растворы щелочей катализируют распад ГПК иначе. По данным Караша и сотрудников [8], при щелочном катализе образуются соответствующий спирт и фенол и выделяется кислород. Скорость реакции больше, если $[\text{KOH}]_0 < [ГПК]_0$. Основываясь на этом факте, авторы предложили следующий механизм распада ГПК:



Когда в интервале температур 60—90° ГПК полностью превращается в анион (ROO^-), кислород не выделяется.

Одновременно с Карашем Корнблум и Деламар [9] отметили катализирующее действие гидроокиси калия, этилата натрия и пиперидина на распад 1-фенил-*трет*-бутиловой перекиси. Авторы полагают, что щелочь способствует отрыву протона от α -углерода при связи —O—O—.

Сибольдом и Фоганом [10] установлено, что каталитической активностью обладает также *n*-толуолсульфокислота в смешанном растворителе (вода + уксусная кислота). При ионной силе, равной 1, и в 5%-ном водном растворе уксусной кислоты скорость катализированного распада ГПК выражается уравнением: $W = k [ГПК] [H^+]$, а энергия активации равна 21,3 ккал/моль.

Беллом и Мак-Дугалом [11] исследована кинетика распада бензилизобутилперекиси в хлорбензоле в интервале температур 25—80° при каталитическом действии аминов. Из их данных следует, что по мере усиления основных свойств взятых аминов каталитическое действие усиливается.

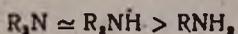
Шушуновым и сотрудниками [12,13] исследовано влияние растворителей на скорость распада ГПК, катализированного серной кислотой. Получены следующие данные:

Растворитель	Безводная уксусная кислота	Уксусная кислота + вода	Изопропиловый спирт + бензол	Диоксан
Е _{акт.} в ккал/моль	20	21	24,8	21

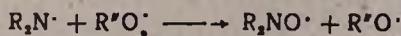
Скорость реакции—первого порядка относительно концентраций ГПК и серной кислоты. Прибавление воды приводит к замедлению, а ангидрида уксусной кислоты, наоборот, к ускорению распада. Основными продуктами распада являются ацетон и фенол. Цунода и Катô [14] указывают, что энергия активации распада ГПК в 40%-ном растворе серной кислоты равна 19 ккал/моль.

Кроме указанных, в литературе очень мало работ, посвященных реакциям гидроперекисей с аминами в отсутствие катионов переменной валентности. Общим в приводимых работах является то, что амины брались в качестве среды, растворителей для перекиси, а реакции проводились при высоких температурах (90—120°), с которых уже начинается гомолитический, термический распад гидроперекисей, т. е. фактически исследовались реакции между гидроперекисными радикалами $RO\cdot$ и молекулами амина A или $HO\cdot$ и A . Каппом и Хоуткинсом [15] установлено, что скорость распада гидроперекиси третичного бутила при температурах 90—120° больше в третичных аминах (R_3N), чем в пиперидине и диэтаноламине. В пиридине и амидах скорость распада мала. Ими установлено, что наряду с главным продуктом реакции—третичным бутиловым спиртом—образуется вода в количестве, эквивалентном количеству утраченного кислорода. В присутствии триэтанолamina (ТЭА) выход третичного бутилового спирта 95%, а ацетон не образуется. Количество образующейся воды незначительно.

Деламар [16] с помощью спектрального анализа установил образование водородной связи между водородом гидроперекиси и азотом амина. Кислород заметно замедляет распад гидроперекиси третичного бутила. Деламар предполагает радикально-цепной механизм распада гидроперекиси в среде аминов. Исследование скорости распада приводит к выводу, что по реакционной способности амины образуют ряд:



Чтобы проверить предположение Деламара относительно гомолитического распада гидроперекиси третичного бутила, Коннингером и Суолленом [17] методом ЭПР исследовались реакции этой гидроперекиси с одиннадцатью аминами. Авторами установлено наличие свободных радикалов $R_2NO\cdot$. Механизм образования азотоксирадикалов [18] вследствие диспропорционирования аминных радикалов с радикалом $R^{\prime}O_2\cdot$ при окислении аминов гидроперекисями можно считать установленным:



Все приведенные данные говорят о том, что амины могут облегчить распад гидроперекисей или как основания (катализатор), или как непосредственные реагенты, взаимодействующие с гидроперекисными радикалами. Возможно, эти две стороны действия аминов проявляются одновременно. Однако совокупность этих данных не позволяет сделать однозначный вывод о механизме распада ГПК в присутствии ами-

нов. Вопрос о механизме реакций аминов с гидроперекисями при температурах, ниже температуры термического распада последних, можно решить только систематическим исследованием кинетики этих реакций. Настоящая работа преследует эту цель.

Экспериментальная часть

Очистка реагентов. ГПК очищена двукратной перегонкой в вакууме (остаточное давление 3 мм ртутного столба) в атмосфере азота. Чистота препарата, проверенная измерением физико-химических постоянных, по йодометрическому анализу составляла 99,86%. Ошибка определения концентрации ГПК в воде не превышает 0,4% до [ГПК] $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Амины и растворители очищались по имеющимся прописям. При проведении реакции в водных растворах применялся бидистиллят. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. Ввиду необходимости следить за скоростью реакции также по убыли концентрации триэтанолamina во времени нами определена точность ацидиметрического титрования в воде в присутствии метилового красного. Полученные данные приведены в таблице 1. Для анализа брался амин особой чистоты. При анализе амина в пробах использовались данные таблицы 1.

Таблица 1

Взято триэтанолamina в моль/л	Найдено триэтанолamina в моль/л			
	ошибка при переходе окраски индикатора от желтой к оранжевой в %		ошибка при переходе окраски индикатора от желтой к красной в %	
0,0500	0,0504	+0,8	0,0512	+2,4
0,0250	0,0248	-0,8	0,0256	+2,4
0,0125	0,0123	-1,6	0,0128	+2,4
0,00625	0,00604	-3,3	0,0064	+2,4
0,003125	0,00296	-5,2	0,00314	+0,5

Описание опытов и обсуждение результатов

Брались диэтил-, триэтил-, триэтанол-, дифениламины, диэтиламиноэтанол, диметиланилин и меламин. Оказалось, что в бензоле, винилацетате, ацетоне и диоксане ГПК до 70° в присутствии указанных аминов, даже в атмосфере азота, не расходуется. При проведении реакции ГПК—триэтанолamin (ТЭА) в водных растворах наблюдается закономерный расход ГПК во времени, даже при 50° . В отсутствие ТЭА в течение 6 часов и при 80° ГПК не расходуется. Ввиду того, что в водных растворах всегда имеется равновесие:



могло возникнуть сомнение в том, что расход ГПК обусловлен каталитическим действием ионов R_3NH^+ и OH^- . Однако данные таблицы 2 дают основание пренебречь катализом ионами OH^- и R_3NH^+ .

Таблица 2

Для всех опытов $[ГПК]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 80^\circ$

Концентрация реагентов в моль/л	$[ТЭА] = 5 \cdot 10^{-2}$	$[ТЭА] = 0$ $[KOH] = 2 \cdot 10^{-5}$	$[ТЭА] = [H_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$	$[H_2SO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$
% конверсии ГПК после пяти часов	70	3,5	10	19

(в водных растворах ТЭА при $[ТЭА] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[OH]^- = 2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л)

Следовательно, единственной причиной расходования ГПК является наличие ТЭА, который либо действует как катализатор, либо вступает в непосредственное взаимодействие с ГПК.

Влияние температуры на скорость реакции ГПК—ТЭА. За ходом реакции следили йодометрически, определяя непрореагировавшую ГПК в пробах. Начальные концентрации реагентов: $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Константы скорости реакции вычислены по обычному уравнению второго порядка:

$$k = 1/[P] t \cdot [x]/[P - x] \quad (1)$$

До 70%-ной конверсии ГПК реакция второго порядка, так как полученные нами данные удовлетворяют уравнению (1); затем наблюдается ускорение процесса, которое, по-видимому, обусловлено автокатализом, о чем упоминалось в литературном обзоре. Относительная средняя ошибка в определенных по уравнению (1) константах скорости не превышает 2%.

Для лучшего понимания механизма реакции необходимо было определять скорость реакции по убыли концентрации амина во времени. Рассчитанные по формуле:

$$k_1 = 1/[A] t \cdot [x]/[A - x] \quad (2)$$

константы оказались меньше констант, вычисленных по уравнению (1). В этом случае не наблюдается ускорения. Данные приведены в таблице 3 и проиллюстрированы на рисунке 1. На основании данных таблицы 3 вычислена температурная зависимость констант скоростей по расходу перекиси (k) и по расходу амина (k_1) (см. рис. 2):

$$k = 2,2 \cdot 10^7 \exp(-16000 \pm 100/RT)$$

$$k_1 = 4,84 \cdot 10^8 \exp(-13700 \pm 400/RT)$$

Различия в значениях k и k_1 нельзя приписать аналитическим ошибкам, ибо, как указывалось, методы анализа ГПК и ТЭА дают удовлетворительные результаты, если даже реакция протекает глубже 80% (при начальных концентрациях реагентов 0,05 моль/л). Из кинетических данных следует, что ГПК расходуется быстрее, чем ТЭА.

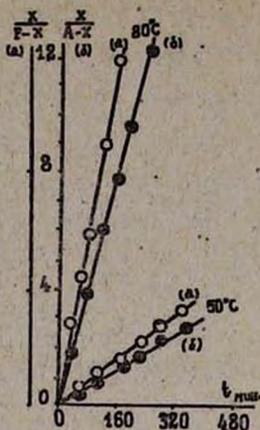


Рис. 1.

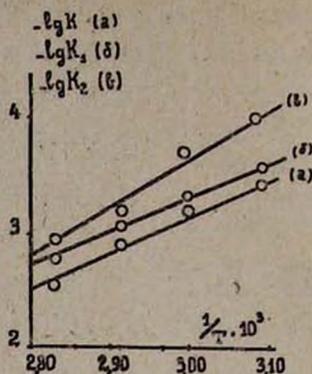


Рис. 2.

Таблица 3

Т. в °С	$k \cdot 10^{-4}$ в (л/моль) · сек $^{-1}$	
	k	k_1
	(анализ по ГПК)	(анализ по ТЭА)
50	3,58	2,63
60	6,75	4,83
70	14,67	8,67
80	27,57	16,60

Это указывает на то, что кроме реакции (ГПК + ТЭА) параллельно протекает вторая реакция, являющаяся вторым источником расхода перекиси. Ввиду того, что ГПК в отсутствие ТЭА не расходуется, участие ТЭА в протекании второй реакции необходимо. Вторая реакция может быть индуцирована каталитическим действием продуктов реакции (в этом случае надо было ожидать самоускорения с самого начала процесса, и реакция не описывалась бы уравнением второго порядка) или самой молекулой амина. В последнем случае самая медленная стадия, обуславливающая скорость второй реакции, не должна зависеть от концентрации амина. Для выяснения этого вопроса надо было исследовать влияние начальных концентраций реагентов на скорость процесса в большом интервале последних с целью установления порядка реакции по отдельным компонентам и оценки относительных скоростей двух параллельно протекающих реакций.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость распада ГПК. В первой серии опытов брался большой избыток амина и за скоростью реакции следили по убыли концентрации ГПК во времени. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

$[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 60^\circ$

$[ТЭА]_0$ в моль/л	0,3	0,4	0,5	0,6
$k' \cdot 10^{-4}$ в (л/моль)·сек ⁻¹	1,43	1,91	2,46	2,94

Рисунок 3 показывает, что при большом избытке амина порядок реакции является первым. Из рисунков 3 и 4 следует, что порядок

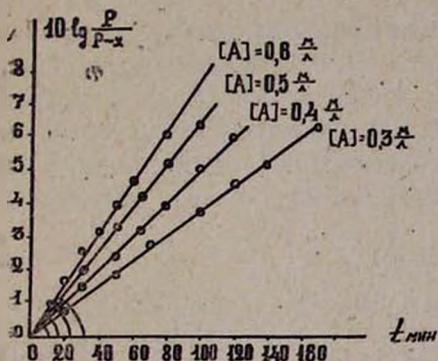


Рис. 3.

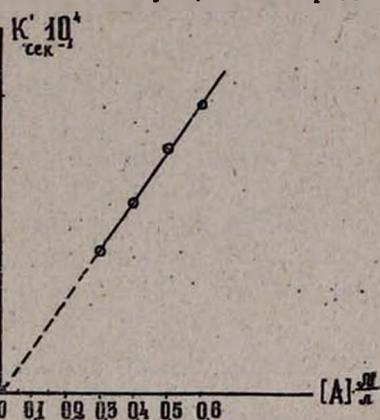


Рис. 4.

реакции по отдельным компонентам первый и суммарный порядок—второй. Интересно, что константа скорости $k_1 = k'/[ТЭА]_0$. Следовательно, при большом избытке амина вторая реакция либо полностью подавляется, либо ее удельный вес в сумме настолько уменьшается, что не влияет на величину суммарной скорости.

Во второй серии опытов брался большой избыток амина (0,3 моля), но начальные концентрации ГПК варьировались (табл. 5).

Таблица 5

$[ТЭА]_0 = 0,3$ моль/л, $t = 60^\circ$

$[ГПК]_0$ в моль/л	0,07	0,05	0,025	0,0082
время в минутах	$\lg [P]/[P-x]$			
40	0,15	0,15	0,14	0,16
80	0,30	0,30	0,30	0,30
120	0,45	0,45	0,44	0,44
160	0,60	0,59	0,60	0,58
200	—	—	0,72	0,74

Независимость значений $\lg [P]/[P-x]$ от начальных концентраций ГПК доказывает, что реакция первого порядка относительно ГПК.

Для окончательного установления суммарного порядка реакции одновременно варьировались начальные концентрации обоих реагентов. Данные приведены в таблице 6 (константы рассчитаны по уравнению 1).

Таблица 6

$t=80'$				
$[ГПК]_0 = [ТЭА]_0$ в моль/л	0,07	0,05	0,03	0,01
$k \cdot 10^{-4}$ в (л/моль)·сек ⁻¹	27,00	27,57	26,50	26,70

Все эти данные говорят о том, что суммарная скорость распада ГПК второго порядка и строго первого по отдельным компонентам. Первая реакция тоже строго второго порядка. Это даёт основание утверждать, что вторая реакция также должна быть второго порядка. Так как она не должна зависеть от концентрации амина, то порядок второй по перекиси; скорость второй реакции должна выражаться уравнением:

$$W_2 = k_2 [P - x]^2 \quad (3)$$

Следовательно, суммарная скорость:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2 \quad (4)$$

В случае, если $[P]_0 = [A]_0$, то:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x]^2 + k_2 [P - x]^2 = k [P - x]^2 \quad (5)$$

где $k = k_1 + k_2$ или $k_2 = k - k_1$

Этим путем удалось определить константу скорости второй, параллельно протекающей реакции, а также ее энергию активации (рис. 2, кр. в). Данные приведены в таблице 7 (k_2 рассчитаны по уравнению 5).

Таблица 7

Т. в °С	50	60	70	80
$k_2 \cdot 10^4$ в (л/моль)·сек ⁻¹	0,95	1,92	6,00	10,97

Получается, что $k_2 = 1,67 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$.

Интересно отметить, что значения предэкспонента и энергии активации совпадают с данными Шушунова и сотрудников [13а], полученными при исследовании катализированного распада ГПК, а также с данными других авторов. Основное различие в наших данных и данных упомянутых авторов заключается в порядке реакции: нами установлен второй порядок по ГПК, а ими—первый. Выяснению природы этой второй реакции будет посвящена наша следующая работа.

Зная значения k_1 и k_2 , легко вычислить отношение скоростей обеих реакций:

$$\text{при } 60^\circ \quad W_1/W_2 = k_1/k_2 \cdot [P][A]/[P]^2 = 2,51 [A]/[P]$$

Если $[A] = [P]$, то $W_1/W_2 = 2,51$. В этом случае величины скоростей обеих реакций соизмеримы. При условии $[A] = 0,3$ и $[P] = 0,05$ отношение начальных скоростей будет $[W_1]_0/[W_2]_0 = 2,51 \cdot 6 = 15$. По этой причине, когда брался большой избыток амина, измерялась только скорость первой реакции, не потому, что вторая реакция подавлялась, а потому, что $W_1 \gg W_2$ и $W_2 + W_1 \cong W_1$. Отношение W_1/W_2 еще более увеличивается по ходу реакции, так как концентрация ТЭА почти не меняется (взята в большом избытке), а концентрация ГПК закономерно уменьшается, т. е. по ходу реакции увеличивается отношение $[A]/[P]$.

Изученная нами реакция не радикального типа, так как кислород, стирол и винилацетат (брался насыщенный водный раствор последних) совершенно не влияют на скорость реакции.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в органических растворителях до 70° ГПК не распадается в присутствии различных аминов.

2. В водных растворах в присутствии ТЭА ГПК распадается с измеримой скоростью, причем параллельно протекают две реакции строго второго порядка:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2$$

3. Определены температурные зависимости обеих констант: $k_1 = 4,84 \cdot 10^8 \exp(-13700/RT)$ и $k_2 = 1,67 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$.

4. Реакция ГПК—ТЭА в водных растворах до 80° не радикального типа, так как кислород, стирол и винилацетат не оказывают влияния на скорость указанной реакции. В этом выражается отличие ГПК от перекиси бензоила и персульфата калия, которые распадаются преимущественно гомолитически в присутствии триэтанолamina.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 10 VII 1963

Ն. Մ. Անյւրեյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Հ. Հ. Զաւրիկյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

1. Կաւմոյի ճիդրոպերօքսիդ—տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկան

Ա մ փ ո փ ու մ

Հիդրոպերօքսիդները, լինելով ջրածնի պերօքսիդի ածանցյալներ, մի կողմից ցուցաբերում են ինչպես օքսիդացնող, այնպես էլ վերականգնող հատկություններ, մյուս կողմից՝ հանդես են գալիս որպես միջանկյալ ակտիվ:

միացութիւններ բարձր մոլեկուլային նյութերի կազմում, առաջ բերելով այս վերջինների օքսիդացիոն քայքայում: Այս երևույթը կանխելու ճանապարհներից մեկը ամինների ավելացումն է: Բացի սրանից հիդրոպերօքսիդ—ամին հաջող դուրսի ընտրութեան դեպքում կարելի է ունենալ վինիլային միացութիւնների ռադիկալային պոլիմերացման արդուենավետ հարուցիչ:

Մեր ուսումնասիրութիւնները ցույց տվեցին, որ օրգանական լուծիչներում տարբեր ամինների ներկայութեամբ մինչև 70° կումոլի հիդրոպերօքսիդը չի քայքայվում, իսկ ջրային լուծույթում, նուրիսկ 50° -ում քայքայումն ընթանում է բավականին սրագ: Ստացված տվյալների մշակումը ցույց տվեց, որ միաժամանակ ընթանում են երկու ռեակցիաներ, երկուսն էլ խստորեն երկրորդ կարգի (հավասարում 4). 50° -ում երբ $[A] = [P]$, $k_1/k_2 = 2,5$: Հնարավոր եղավ նաև որոշել այդ երկու ռեակցիաների արագութիւնների կասումը ջերմաստիճանից:

Ցույց է տրված նաև, որ տրիէթանոլամինի ներկայութեամբ կումոլի հիդրոպերօքսիդը ճեղքվում է բացառապես հետերոլիտիկորեն, քանի որ թթվածինը, ստիրոլը և վինիլացետատը բոլորովին չեն դանդաղեցնում հիշյալ ռեակցիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 2601 (1958).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР 31, 147 (1960).
3. G. Whitby, N. Wellman, V. Floutz, H. Stephens, Ind. Eng. Chem. 42, 445 (1950).
4. A. Tobolsky, R. Mesrobian, Organic Peroxides. N. Y., 1954, 107.
5. M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem. 15, 748, 753 (1950); 16, 113 (1951).
6. Б. Редошкин, В. Шушунов, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 1, 157 (1961).
7. В. Шушунов, Б. Редошкин, Л. Кодищева, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 3, 436 (1961).
8. M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, B. Blischof, J. Org. Chem. 17, 207 (1952).
9. N. Kornblum, H. DeLaMare, J. Am. Chem. Soc. 73, 880 (1951).
10. F. Seibold, W. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 75, 3790 (1953).
11. R. Bell, A. McDougall, J. Chem. Soc. 1958, 1697.
12. В. Шушунов, Ю. Шляпников, ДАН СССР 128, 341 (1959).
13. а. В. Шушунов, В. Яблоков, В. Дудоров, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 2, 239 (1959); б. И. Соколов, В. Шушунов, там же 1, 29 (1959); в. В. Шушунов, Ю. Шляпников, А. Квасов, там же 1, 18 (1959).
14. J. Tsunoda, T. Kato, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Ind. 80, 575 (1959) [РЖХ 10, 37989 (1960)].
15. C. Carr, E. Hawkins, J. Chem. Soc. 1955, 4106.
16. H. DeLaMare, J. Org. Chem. 25, 2114 (1960).
17. G. Coppinger, J. Swalen, J. Chem. Soc. 1961, 4900.
18. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 82, 5955 (1960).

Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакций аминов с гидроперекисями

II. Влияние едкого кали на скорость реакции гидроперекись кумола—триэтанолламин

Исследование влияния растворителя на кинетику реакций перекись бензоила—амины [1—3] показало, что по мере усиления протоноакцепторных свойств растворителей увеличивается скорость указанных реакций. Добавление щелочи (гидроокиси калия) также увеличивает скорость реакций персульфата калия с аминами в водных растворах [4—6]. Влияние оснований объяснялось тем, что они катализируют распад промежуточного комплекса амин—перекись, облегчая отход протона от молекулы амина [4], причем предполагалось, что элементарный акт отрыва протона является самой медленной стадией.

Нами [7] было показано, что экспериментально определенная скорость реакции гидроперекись кумола—триэтанолламин является суммой скоростей двух параллельно протекающих реакций, удовлетворяющих уравнению второго порядка:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2 \quad (1)$$

скорость 1 реакции скорость 2 реакции

где $[P - x]$ и $[A - x]$ текущие концентрации гидроперекиси кумола (ГПК) и триэтанолламина (ТЭА) соответственно, $k_1 = 0,1$ (л/моль)·мин⁻¹ и $k_2 = 0,06$ (л/моль)·мин⁻¹ при 80°C. Вторая реакция также не протекает в отсутствие ТЭА; кроме того, ее скорость не зависит от концентрации ТЭА до глубины реакции ~65%. Было показано также, что при $[A]_0 \gg [P]_0$ вторая реакция практически полностью подавляется.

Интересно было исследовать, влияет ли щелочь на скорость реакции ГПК—ТЭА и если влияет, то на какую из указанных двух реакций.

Описание опытов и обсуждение результатов

Методика очистки препаратов и определения скорости описана ранее [7].

В первую очередь определено влияние щелочи на скорость распада ГПК в водных растворах при 80° в отсутствие ТЭА; начальная концентрация гидроперекиси кумола $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, а концентрация гидроокиси калия варьировалась в интервале $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные данные показывают, что в отсутствие ТЭА до 80° ГПК не разлагается при наличии щелочи в течение четырех часов (табл. 1).

Таблица 1

[ГПК]₀ = 0,05, [КОН]₀ = 0,025 моль/л, t = 80°

Время в часах	0	1	2	3	4
Расход раствора тиосульфата в мл	10,26	10,26	10,24	10,26	10,22

Вторая серия опытов ставилась в присутствии большого избытка амина. Полученные данные приведены в таблице 2 и на рисунке 1 в координатах $\lg [P]/[P-x]$ — время.

Таблица 2

Время в минутах	0	10	20	30	40	50	60
$\lg [P]/[P-x]$	0	0,194	0,355	0,517	0,661	0,862	1,045

Графически рассчитанная константа скорости реакции с учетом концентрации ТЭА оказалась равной 0,10 (л/моль)·мин⁻¹ (см. уравнение 1). Это значит, что, когда $[ТЭА]_0 \gg [ГПК]_0$, вторая реакция практически не протекает даже в присутствии щелочи. Кроме того, щелочь

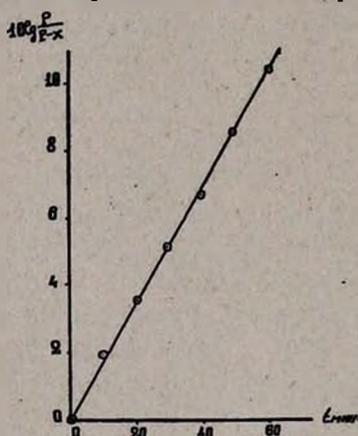


Рис. 1.

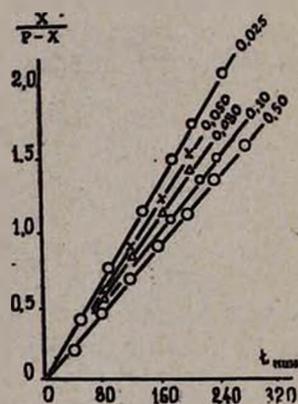


Рис. 2.

вовсе не влияет на скорость первой реакции. Следовательно, в отличие от реакций симметричные перекиси—амины скорость реакции гидроперекиси кумола с триэтаноломином не определяется стадией отрыва протона.

Чтобы установить возможность действия щелочи на скорость второй реакции, брались эквимолекулярные количества гидроперекиси кумола и триэтаноломина: $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л, а концентрация гидроокиси калия варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакция проводилась при 80°. Рисунок 2* в координатах $[x]/[P-x]$ —

* Данные при $[КОН]_0 < 0,025$ моль/л на рис. 2. не приведены, так как соответствующие прямые ложатся между приведенными прямыми.

время показывает, что когда амин взят не в избытке, то щелочь влияет на скорость упомянутой реакции. Так как скорость первой реакции не зависит от концентрации щелочи, то естественно, что щелочь меняет скорость второй реакции (глубина реакции $\sim 65\%$).

Из тангенсов наклона прямых $[x]/[P-x]$ — время нами вычислены суммарные константы скорости второго порядка $(k_1 + k_2)$. Так как $k_1 = 0,1$ (л/моль)·мин⁻¹ = const, то легко вычислить и k_2 при разных концентрациях КОН. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,01	0,02	0,025	0,03	0,05	0,08
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,165	0,175	0,192	0,188	0,178	0,163
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,06	0,065	0,075	0,092	0,088	0,078	0,063

Интересно, что, по данным таблицы 3, скорость второй реакции проходит через максимум при $[\text{КОН}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$. Для проверки общности этой закономерности мы ставили опыты с разными начальными концентрациями ГПК и ТЭА. Полученные данные приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,035 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,01	0,015	0,0175	0,0185	0,020	0,0375
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,167	0,177	0,188	0,183	0,176	0,172
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,060	0,067	0,077	0,088	0,083	0,076	0,072

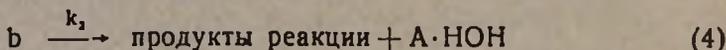
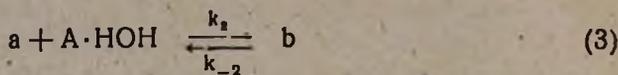
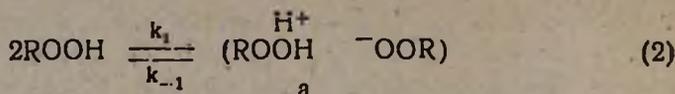
Таблица 5

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,02 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,0075	0,01	0,02	0,03
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,178	0,189	0,177	0,165
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,060	0,078	0,089	0,077	0,065

Приведенные данные (см. также рис. 3) показывают, что независимо от начальных концентраций реагентов максимальная скорость действительно получается при условии $[\text{КОН}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$.

Для объяснения этой закономерности можно предположить следующий механизм второй реакции:



где a — димер гидроперекиси кумола, b — промежуточный комплекс димера с молекулой $\text{A} \cdot \text{NOH}$, a $\text{A} \cdot \text{NOH}$ — гидроокись три- β -оксиэтиламиния.

Применяя условие квазистационарности к промежуточным комплексам a и b , получаем:

$$\begin{aligned} d[\text{b}]/dt &= k_2[\text{a}][\text{A}] - \\ &- (k_{-2} + k_3)[\text{b}] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} d[\text{a}]/dt &= k_1(\text{ROOH})^2 - k_{-1}[\text{a}] \cdot - \\ &- k_2[\text{a}][\text{A}] + k_{-2}[\text{b}] = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Из уравнения (5) получаем:

$$[\text{a}] = \frac{(k_{-2} + k_3)}{k_2[\text{A}]} [\text{b}] \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), получаем:

$$[\text{b}] = \frac{k_1 \cdot k_2 [\text{A}]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3 [\text{A}]} (\text{ROOH})^2 \quad (8)$$

а скорость второй реакции:

$$W_2 = k_3 [\text{b}] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 [\text{A}]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3 [\text{A}]} (\text{ROOH})^2 \quad (9)$$

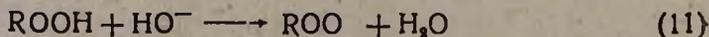
Если $k_2 \cdot k_3 [\text{A}] \gg k_{-1}(k_{-2} + k_3)$, то:

$$W_2 = k_1 (\text{ROOH})^2 \quad (10)$$

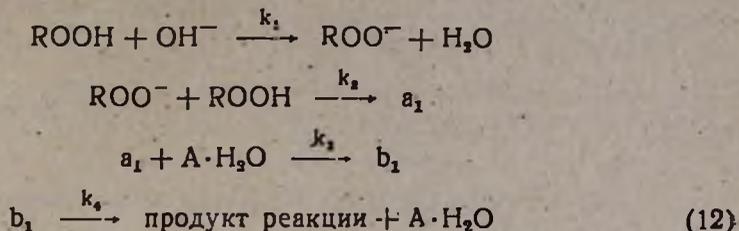
По схеме, скорость второй реакции до некоторой глубины не зависит от концентрации триэтанолamina; последний является катализатором, кроме того, эта реакция второго порядка по гидроперекиси кумола.

В указанном механизме предполагается взаимодействие молекулы ГПК (ROOH) с ее анионом ROO^- . Такое предположение обосновывается тем, что под действием нуклеофильных агентов (HCOO^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Γ^- , в том числе и ROO^-) перекисные соединения легко восстанавливаются [8].

Гидроперекиси обладают кислотными свойствами, и под действием щелочи протекает реакция:



В этом случае кинетическая схема будет:



Применяя метод квазистационарных концентраций, получим:

$$d[b_1]/dt = k_3[a_1][\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}] - k_4[b_1] = 0 \quad (13)$$

$$d[a_1]/dt = k_2[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] - k_3[a_1][\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (14)$$

$$d[\text{ROO}^-]/dt = k_1[\text{ROOH}][\text{OH}^-] - k_2[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] = 0 \quad (15)$$

Из (13), (14) и (15) получается:

$$[b_1] = k_3/k_4[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] \quad \text{и} \quad [\text{ROO}^-] = k_1/k_2[\text{OH}^-]$$

Следовательно:

$$[b_1] = k_1/k_4[\text{OH}^-][\text{ROOH}] \quad (16)$$

а скорость реакции:

$$W = k_4[b_1] \quad \text{и} \quad W = k_1[\text{OH}^-][\text{ROOH}] \quad (17)$$

Если начальную концентрацию ROOH обозначим через $[P]_0$, а $[\text{KOH}]_0$ —через $[x]$, то по реакции (11) (при протекании реакции до конца) концентрация оставшейся гидроперекиси кумола будет $[P - x]$ и образовавшегося аниона — $[x]$. В этом случае скорость второй реакции будет выражаться уравнением:

$$W_2 = k[x][P - x] \quad (18)$$

По условию максимума:

$$dW_2/dx = k[P] - 2k[x] = 0$$

откуда:

$$[x]_{\text{макс.}} = [\text{KOH}]_{\text{макс.}} = [P]_0/2 \quad (19)$$

Соотношение (18) было установлено экспериментально. Так как в отсутствие ТЭА гидроперекись кумола не разлагается даже при наличии едкого кали, то можно предполагать, что реакция ($\text{ROOH} + \text{KOC}^-$) катализируется амином. Действие амина, по-видимому, обусловлено не только его основностью. В тройном комплексе „b“ амин способствует распаду комплекса на конечные продукты.

В ы в о ы

1. Установлено, что щелочь не влияет на скорость первой, бимолекулярной реакции гидроперекись кумола—триэтанолламин.

2. Щелочь меняет скорость реакции катализованного триэтанолламинном распада гидроперекиси кумола, причем скорость максимальна при $[\text{KOH}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$.

3. Предполагается, что катализируемый распад гидроперекиси кумола протекает между молекулой и анионом гидроперекиси в тройном комплексе с молекулой амина.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 25 XI 1963

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Ն. Ն. Չալտիկյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

II. Կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությանը կումոլի հիդրօպերօքսիդ—տրիէքսանուլախից
ռեակցիայի քառագույրան վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Զրախին լուծույթում կումոլի հիդրօպերօքսիդ-տրիէթանուլամին ռեակցիայի արագության որոշումը մեզ հանգեցրեց այն եզրակացության, որ միաժամանակ ընթանում են երկու զուգահեռ ռեակցիաներ և գումարային արագությունն արտահայտվում է (I) հավասարումով:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել հիմքի ազդեցությունը այս ռեակցիայի արագության վրա պարզելու համար այն հարցը, թե սիմետրիկ պերօքսիդներ—ամիններ ռեակցիայի նման արդյուք այս դեպքում ևս տեղի ունի՝ ամինի մոլեկուլից պրոտոնի պոկում ռեակցիայի գումարային արագությունը պայմանավորվող ամինադանդաղ փուլում:

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ տրիէթանուլամինի բացակայությամբ 80° -ում և ջրային լուծույթում կալիումի հիդրօքսիդը առաջ չի բերում կումոլի հիդրօպերօքսիդի քայքայում: Պարզվեց նույնպես, որ հիդրօպերօքսիդի նկատմամբ ամինի մեծ ավելցուկ վերցնելու դեպքում հիմքը նույնպես չի ազդում ռեակցիայի արագության վրա: Նախորդ աշխատանքում ցույց էր արված, որ երբ $[A]_0 \gg [P]_0$, ապա զուգահեռ ընթացող երկրորդ ռեակցիան ճնշվում է և գործնականորեն տեղի չի ունենում, ընթանում է միայն առաջին ռեակցիան: Հետևաբար հիմքը չի ազդում առաջին ռեակցիայի արագության վրա:

Ամինի և հիդրօպերօքսիդի ելային էկվիմոլեկուլային կոնցենտրացիաներ վերցնելու դեպքում նկատվում է, որ հիմքն ազդում է ռեակցիայի արագության վրա: Քանի որ առաջին ռեակցիայի արագությունը չի կախված հիմքի կոնցենտրացիայից, ապա բնական է ենթադրել: որ հիմքն ազդում է երկրորդ ռեակցիայի արագության վրա: Հետաքրքիրն այն է, որ հիմքի կոնցենտրացիայից երկրորդ ռեակցիայի արագության կախումն արտահայտվում է մաքսիմումով անցնող կորով, ըստ որում անկախ ռեագենտների ելային կոնցենտրացիաներից արագությունն առավելագույնն է, երբ վերցրած հիմքի քանակը հավասար է հիդրօպերօքսիդի ելային կոնցենտրացիայի կեսին:

Փորձով ստացված օրինաչափությունը պարզելու համար ենթադրում ենք, որ կումոլի հիդրօպերօքսիդը, լինելով թթվային ընուլթի նյութ հիմքի ազդեցության տակ, մասամբ դիսոցվում է և երկրորդ ռեակցիան ընթանում է $(ROO^- + ROOH)$ մասնիկների միջև ամինի կատալիտիկ ազդեցության տակ:

Եթե հիդրոպերօքսիդի և հիմքի կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար նշանակենք $[P]$ և $[X]$ մ/լ-ով, ապա այդ երկուսի փոխադրեցույթյան հետևանքով կմնա $[P - x]$ մ/լ հիդրոպերօքսիդ և կառաջանա $[x]$ մ/լ ROO^- Արագույթունը կարտահանվի (18) հավասարումով:

Կիրառելով մաքսիմումի պայմանը և լուծելով ըստ X -ի կտացվի, որ իրոք երկրորդ ռեակցիայի արագույթունը առավելագույն է, երբ $[KOH] = [P]_0/2$: Հետևաբար երկրորդ ռեակցիային մասնակցող մասնիկների բնույթի մասին վերն արված ենթադրությունը հանգեցնում է փորձով ստացված օրինաչափությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Апанесян, Г. А. Мармарян, А. А. Саркисян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 2601 (1958).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР 34, 201 (1962).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 21 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
5. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 387 (1960).
6. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 7 (1961).
7. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 245 (1964).
8. Н. М. Бейлерян, Ф. А. Карапетян, Т. Т. Гукасян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 7 (1964).



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. Абрамян

Физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальта

VIII. Выщелачивание стеклобазальта азеотропным раствором соляной кислоты*

В предыдущих сообщениях [1, 2] освещался процесс выщелачивания ереванского стеклобазальта 10%-ной соляной кислотой в зависимости от его структурного и поверхностного состояния, продолжительности и температуры нагревания, а также определялись скорость и коэффициент диффузии в условиях почти постоянного объема раствора. Для определения стадийности разложения стеклобазальта изучение процесса выщелачивания проводилось циклически азеотропным раствором соляной кислоты; при этом каждый раз брались новые количества раствора.

Методика исследования. Извлечение окислов из базальта проводилось при температурах 90—100° в видоизмененном аппарате Сокслета, снабженном регулируемым нагревателем и термометром. Выщелачивание образца проводилось перегнанным азеотропным раствором соляной кислоты. Через каждые 90 минут перегнанный реагент сифонировался в измерительную колбу. Раствор в приемнике время от времени перемешивался продуванием воздуха через сифонную трубку аппарата, что устраняло возможность образования изоконцентрационного барьера между активным реагентом и поверхностью прореагировавшего твердого стекловидного базальта.

Перегонка регулировалась так, что в течение 105 минут перегонялось 150 мл азеотропного раствора соляной кислоты. По достижении указанного объема и соответствующего уровня раствора последний автоматически сифонировался в измерительную мензурку.

Для изучения кинетики и механизма выщелачивания один и тот же образец базальта подвергался выщелачиванию одиннадцать раз.

В первой серии опытов образец базальта промывался только после окончания всего процесса выщелачивания. В другой серии опытов образец промывался после каждого цикла выщелачивания. Промывка образца всегда производилась водой (бидистиллятом). Температура, продолжительность промывки образцов и объем бидистиллята

* Экспериментальная часть работы начата в НИИХ Совнархоза АрмССР.

были постоянными. По окончании промывки промывной раствор сифонировался в другую измерительную колбу и исследовался.

Экспериментальные данные

Результаты химического анализа полученных растворов приведены в таблицах 1 и 2. Из данных таблиц видно, что выщелачивание стеклобазальта с промывкой после каждого цикла (табл. 1) происходит

Таблица 1

Результаты выщелачивания стеклобазальта азеотропным раствором соляной кислоты с промывкой образцов после каждого цикла выщелачивания

Циклы выщелачивания	Компоненты в г							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O по разности	ΣRO	HCl сво- бодный
I выщелачивание промывка	0,012 0,001	0,110 0,038	0,268 0,004	0,084 0,010	0,134 0,014	0,072 0,014	0,700 0,004	0,53
II выщелачивание промывка	0,003 0,001	0,252 0,038	0,240 0,008	0,105 0,015	0,170 0,020	0,060 0,001	0,830 0,083	0,57
III выщелачивание промывка	0,002 0,001	0,252 0,007	0,132 0,055	0,083 0,019	0,125 0,023	0,156 —	0,750 0,105	0,63
IV выщелачивание промывка	0,018 0,001	0,186 0,034	0,105 0,030	0,068 0,021	0,085 0,025	0,048 —	0,510 0,111	0,67
V выщелачивание промывка	0,012 0,004	0,143 0,059	0,102 0,013	0,034 0,018	0,073 0,025	0,031 —	0,395 0,119	0,70
VI выщелачивание промывка	0,002 0,002	0,130 0,043	0,070 0,042	0,048 0,028	0,067 0,039	0,042 —	0,359 0,154	0,72
VII выщелачивание промывка	0,002 0,006	0,115 0,076	0,056 0,039	0,044 0,017	0,055 0,032	0,040 —	0,312 0,170	0,75
VIII выщелачивание промывка	0,001 0,002	0,124 0,043	0,062 0,046	0,016 0,012	0,046 0,020	0,020 —	0,269 0,123	0,77
IX выщелачивание промывка	0,002 0,002	0,086 0,056	0,072 0,038	0,017 0,015	0,032 0,029	0,015 —	0,224 0,140	0,80
X выщелачивание промывка	0,002 0,002	0,066 0,060	0,060 0,035	0,013 0,012	0,036 0,026	0,015 —	0,192 0,135	0,83
XI выщелачивание промывка	0,004 0,006	0,070 0,061	0,054 0,026	0,022 0,015	0,038 0,031	0,024 0,012	0,212 0,151	0,30
XII выщелачивание промывка	0,002 0,006	0,057 0,063	0,048 0,015	0,022 0,018	0,034 0,025	0,016 0,012	0,179 0,139	0,07
XIII выщелачивание промывка	0,007 0,002	0,066 0,070	0,036 0,020	0,020 0,013	0,030 0,026	0,015 0,008	0,174 0,139	0,39

закономерно; при выщелачивании же базальта без последовательной промывки образца после каждого цикла (табл. 2) эта закономерность не всегда сохраняется. При первых циклах выщелачивания в основной раствор переходит до 90% окислов, подвергшихся разложению, остальное количество окислов извлекается при водной вытяжке; в дальнейшем количество переходящих в основной раствор окислов уменьшается, а извлекаемых при водной вытяжке—увеличивается. При последних циклах выщелачивания их количества почти равны.

Таблица 2

Результаты выщелачивания стеклобазальта азотропным раствором соляной кислоты без промывки образцов после каждого цикла выщелачивания

Циклы выщелачивания	Компоненты в з						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O по разности	ΣRO
I	0,0093	0,301	0,312	0,118	0,267	0,100	1,107
II	0,0155	0,682	0,223	0,104	0,214	0,096	1,334
III	0,0031	0,261	0,139	0,042	0,109	0,038	0,592
IV	0,0093	0,314	0,137	0,025	0,117	0,020	0,624
V	0,0052	0,189	0,134	0,077	0,130	0,060	0,595
VI	0,0031	0,299	0,124	0,050	0,075	0,044	0,595
VII	0,0063	0,277	0,134	0,052	0,109	0,047	0,635
VIII	0,0077	0,293	0,090	0,045	0,107	0,035	0,577
IX	0,0077	0,273	0,099	0,041	0,104	0,036	0,557
X	0,0097	0,241	0,063	0,020	0,095	0,115	0,449
XI	0,0150	0,230	0,050	0,067	0,146	0,058	0,591
промывные воды	0,0080	0,142	0,080	0,026	0,059	0,020	0,335
количество окислов, из- влеченных при каждом цикле выщелачивания	0,1000	3,532	1,591	0,667	1,532	0,569	7,991

На рисунке 1 показаны скорость роста толщины слоя кремнеземистого скелета и скорость растворения базальта в $г/см^2 \cdot час$ и в $см^3/час$ в зависимости от кратности выщелачивания или времени.

Обсуждение результатов

Объем извлеченного базальта выражается формулой:

$$\Delta V = \Delta G / \gamma \quad (1)$$

где ΔV объем, а ΔG вес разложившегося базальта, γ удельный вес стеклобазальта, равный $2,54 г/см^3$ [3]. Одновременно имеем:

$$\Delta G_{\text{общ.}} = \Delta G_1 SiO_2 + \Delta G_2 \Sigma RO \quad (2)$$

где ΔG_1 весовое значение количества извлекаемых окислов, ΔG_2 вес кремнеземистой макропенки, подвергшейся выщелачиванию. Так как извлечение окислов из стекловидного базальта происходит почти эквивипропорционально, то их весовое содержание для ереванского базальта с химическим составом: SiO₂ 49,28; TiO₂ 1,01; Al₂O₃ 18,11; Fe₂O₃ 2,25; FeO 8,25; MgO 5,68; CaO 9,82 и R₂O 5,33%—будет:

$$\Delta G_1 / \Delta G_2 = K = 0,96 \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{общ.}} = K_2 \Delta G_2 \quad (3)$$

Принимая γ равной $2,54 г/см^3$ [3], из (1) и (2) получим:

$$\Delta V = 1,96 \Delta G_2 / \gamma = K_2 \Delta G_2 \approx 0,8 \Delta G_2$$

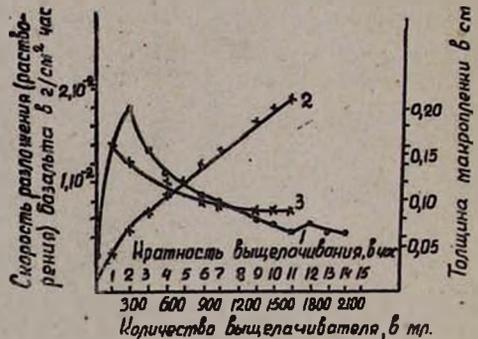


Рис. 1. Зависимость скорости разложения стеклобазальта от кратности выщелачивания. 1. Скорость растворения базальта в $г/см^2 \cdot час$. 2. Развитие толщины макропенки в $см$. 3. Скорость разгига макропенки в $см^3/час$.

Подставляя значение ΔG_1 из первого цикла выщелачивания (из табл. 1), получим:

$$\Delta V_1 = 0,616 \cong 0,62 \text{ см}^3$$

В таблице 3 приведены подсчеты кислородных единиц соответствующих окислов, находящихся в указанном ΔV_1 объеме базальта.

Таблица 3

Кислородные единицы в разлагаемом базальте
(по данным таблицы 1, первый цикл выщелачивания)

Компоненты	Количество в г	Количество в молях	Количество кислорода	Количество катионов
SiO ₂	0,726	0,0121	0,0242	0,0121
Al ₂ O ₃	0,110	0,0010	0,0030	0,0020
Fe ₂ O ₃	0,288	0,0007	0,0021	0,0014
MgO	0,084	0,0021	0,0021	0,0021
CaO	0,134	0,0024	0,0024	0,0024
R ₂ O	0,072	0,0011	0,0011	0,0022

Исходя из данных таблицы 3, объем одной кислородной единицы в базальтовой стекломассе будет:

$$v_0 = \Delta V / aN = 0,616 \cdot 10^{24} / 0,035 \cdot 0,606 \cdot 10^{24} = 28,87 \text{ \AA}^3$$

где ΔV объем базальта, подвергшегося разложению, a — кислородные единицы, соответствующие указанному объему базальта, N число Авогадро, v_0 кислородный объем стеклобазальта. В указанном объеме базальта на каждую кислородную единицу приходится 0,642 катиона (см. данные таблицы 4).

Таблица 4

Соотношение кислородных единиц и катионов
в стеклобазальте

Компоненты	Содержание компонентов		Количество кислорода	Количество кислородных единиц	Количество катионов
	в %	в молях			
SiO ₂	49,28	0,821	1,642	0,610	0,305
TiO ₂	1,01	0,012	0,024	0,008	0,004
Al ₂ O ₃	18,11	0,178	0,534	0,200	0,132
Fe ₂ O ₃	2,25	0,014	0,042	0,016	0,011
FeO	8,25	0,116	0,116	0,043	0,043
MgO	5,68	0,142	0,142	0,052	0,052
CaO	9,82	0,160	0,160	0,059	0,059
R ₂ O	5,33	0,050	0,050	0,018	0,036
			2,710	1,007	0,642

Объем вышеуказанных катионов, приходящихся на каждую кислородную единицу, будет:

$$\Delta v_{\text{элементов}} = 4\pi/3 (\alpha_1 R_{\text{Si}}^3 + \alpha_2 R_{\text{O}}^3 + \alpha_3 R_{\text{Al}}^3 + \alpha_4 R_{\text{Fe}}^3 + \alpha_5 R_{\text{Mg}}^3 + \alpha_6 R_{\text{Ca}}^3 + \alpha_7 R_{\text{(KNa)}}^3) = 12,23 \text{ \AA}^3 \quad (4)$$

Объем пустоты в стеклобазальте:

$v_{\text{пустот}} = v_{\text{баз.}} - v_{\text{ионов}} = 28,87 - 12,23 = 16,64 \text{ \AA}^3$, или 57,6% объема базальта. SiO₂ занимает всего:

$v_{\text{SiO}_2} = 4\pi/3 (1,3 \times 0,61 + 0,43 \cdot 0,31) = 7,12 \text{ \AA}^3$, а остальные катионы занимают всего $12,23 - 7,12 = 5,11 \text{ \AA}^3$, или 17,70% от общего объема стеклобазальта, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными [2]. Следовательно, после извлечения вышеуказанных катионов из стеклобазальта общие пустоты его составят уже не 16,64, а $28,87 - 7,12 = 21,75 \text{ \AA}^3$. Указанные пустоты не являются структурно-равновесными и поэтому сразу же компенсируются ионами оксония и водорода; при этом получается чистый гидрокремнезем состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Количественный спектральный анализ полученного продукта приведен в таблице 5.

Таблица 5

Спектральный анализ продукта, полученного после выщелачивания стеклобазальта*

Si	Ti	Zr	Al	Fe	Mg	Ca
очень много	есть	есть	мало	следы	следы	мало

Объем изокислородных ионов** ($\text{Si} = 0,33$; $\text{H} = 0,66$; $\text{O} = 1$) равен:

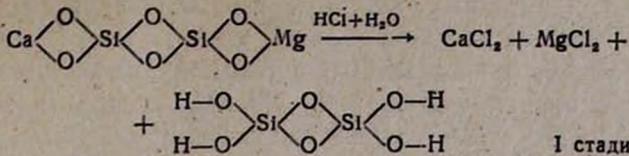
$$v = 4\pi/3 (\alpha_1 R_{\text{Si}}^3 + \alpha_2 R_{\text{O}}^3 + \alpha_3 R_{\text{H}}^3) = 20,9 \text{ \AA}^3 \quad (5)$$

т. е. меньше общего исходного объема базальта. В указанном явлении нужно искать причину того, что кремнеземистый скелет не распадается и не образуется ионообразный гидрат кремнезема. Как было показано в одном из наших сообщений [2], во время выщелачивания стеклобазальта при недостатке соответствующего количества активного реагента, особенно в замкнутой системе, образующиеся соли (хлориды или нитраты) малых катионов—алюминия, железа, титана или циркония—частично вступают в реакцию с неразложившейся частью скелета базальта. При этом образуются гидраты соответствующих окислов. Все эти катионы имеют малый радиус, большой заряд и могут заменить катион Si в стеклобазальте. Благодаря этому они легко присоединяются к отрицательно заряженному гидрату кремнезема и в некоторой степени загрязняют полученный продукт.

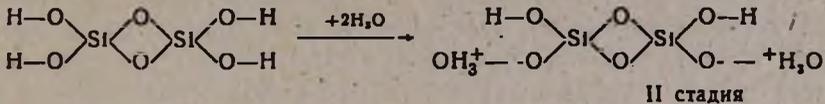
Если предположить, что в стеклобазальте имеются только простые силикаты или алюмосиликаты деформированной структуры, то вышеуказанные процессы выщелачивания: выделение кремнегидрата и осаждение окислов катионов с малыми радиусами—на примере одного из основных компонентов базальта—диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, будут происходить по схемам:

* Анализ произведен в спектральной лаборатории Управления геологии и охраны недр Совета Министров АрмССР (С. Тер-Маркосян).

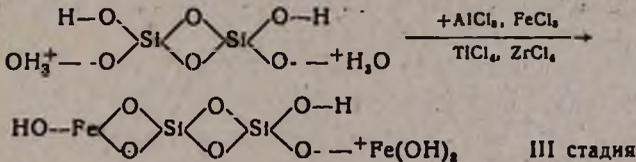
** Так мы называем объем, занимаемый катионами, приходящимися на каждую кислородную единицу.



Данная схема объясняет выщелачивание всех компонентов из стеклобазальта с образованием кремнегидрата и растворимых солей катионов, находящихся в базальте. В дальнейшем кремнегидратный остаток, реагируя с водой, протекающей через этот слой, образует заряженное кремне-гидро-оксониевое соединение:



Образующийся при выщелачивании кремнегидрат в отмеченных выше условиях притягивает ряд катионов и образует новые силикатные соединения типа:



Эти схемы выщелачивания и выделения кремнеземистого скелета хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными и, по нашему мнению, объясняют процессы выщелачивания горных пород в природе и образование ряда соединений.

Соотношение экстрагированных из стеклобазальта окислов приведено в таблице 6.

Таблица 6

Соотношение экстрагированных из стеклобазальта окислов (подсчитано по формуле Барта, где кислород = 1600 кислородных единиц)

Циклы выщелачивания	Атомное количество элементов						
	KNa	Ca	Mg	Fe	Al, Ti	Si	O
неразл. базальт	80	100	98	66	214	478	1600
неразл. без кремн.	124	260	211	213	550	—	1600
I	215	273	238	200	440	12	1600
II	234	262	243	241	390	10	1600
III	130	218	136	186	586	11	1600
IV	184	313	197	260	392	11	1600
V	114	187	126	142	652	12	1600
VI	116	230	114	196	654	16	1600
VII	110	230	66	198	614	12	1600
VIII	120	237	130	152	618	12	1600
IX	120	238	120	152	618	12	1600
X	120	254	74	126	686	12	1600
XI	182	295	203	70	566	28	1600
промывные воды	192	202	122	202	566	30	1600

Как видно из данных таблицы, при выщелачивании стеклобазальта в азеотропном растворе соляной кислоты магний не всегда извлекается эквипропорционально. В последних циклах выщелачивания его извлечение понижается до 120—174 единиц против 238—250 условных. Извлечение железа также не эквипропорционально: например, в пятом, десятом и одиннадцатом циклах извлечение значительно меньше, чем в других. Как было отмечено ранее [2, 4], здесь играет роль изменчивость валентности железа и его координационного числа. Извлечение же алюминия с самого начала процесса не эквипропорционально: часть алюминия сначала же остается в кремнеземистом скелете. По мере углубления процесса выщелачивания эта часть алюминия также извлекается. Это явление показывает, что алюминий, железо и отчасти магний находятся в стеклобазальте в двух различных структурных условиях и имеют неодинаковое положение и координационные числа. Один из типов этих ионов, прочно связанных с алюмосиликатным ядром, трудно извлекается, другой—легко. Наступает момент, когда под действием реагента начинает разлагаться также алюмосиликатное ядро и при этом извлекаются катионы, находящиеся в указанном связанном ядре.

Из экспериментальных данных вытекает, что убыль в весе окислов или удельная растворимость стеклобазальта зависит в основном от размеров и состояния поверхности. При допущении шарообразности частиц базальта она выражается формулой:

$$\Delta G = 4\pi/3\gamma\delta (3r_0^2 - 3r\delta - \delta^2) \quad (6)$$

где ΔG убыль в весе стеклобазальта, γ удельный вес стеклобазальта, δ толщина слоя макропленки, r_0 начальный радиус частицы базальта. Выражая начальную поверхность стеклобазальта указанной формулой, получим:

$$\Delta G = 4\pi/3\gamma\delta \left(s_0 - \delta \sqrt{4\pi s_0} + \frac{4\pi}{3} \delta^2 \right) \quad (7)$$

Из зависимости значение δ будет:

$$\delta = \sqrt{\frac{s_0}{4\pi}} \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{3\Delta G}{4\pi r_0^3 \gamma}} \right] \quad (8)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{s_0}{4\pi}} \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{3dv}{4\pi r_0^3}} \right] \quad (8a)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{s_0}{4\pi}} \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{dv}{v_0}} \right] \quad (8б)$$

Так как $s_0 = 4\pi r_0^2$, то, подставляя это значение в указанные зависимости, получим:

$$\delta = r_0 \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{dv}{v_0}} \right] \quad (8в)$$

Толщина слоя макропенки, подвергшейся разложению, выразится:

$$\delta = dr = r_0 - r_t = 0,2825 [\sqrt{s_0} - \sqrt{s_t}] \quad (9)$$

Проверка правильности формулы (9), выражающей убыль в весе стеклобазальта при выщелачивании, показала хорошее совпадение с экспериментальными данными, полученными на образцах, не имеющих определенной геометрической формы. Так, например, кусок базальта с поверхностью 30 см^2 после частичного выщелачивания и снятия ножом слоя макропенки имел конечную поверхность 21 см^2 . Слой макропенки после измерения инструментальным измерительным микроскопом имел толщину $0,25 \text{ мм}$.

Подставляя соответствующие значения s_0 и s_t из эксперимента в (9), получим:

$$\delta = 0,2825 (\sqrt{s_0} - \sqrt{s_t}) = 0,2825 (\sqrt{30} - \sqrt{21}) = 0,254 \text{ мм}$$

Из изложенного видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются и наше допущение о шарообразности частиц базальта не сказывается на результатах подсчета.

Геохимическое значение полученных результатов заключается в том, что образование в земной коре ряда минералов типа боксита, латерита, андалузита, даже циркона, и других происходило, вероятно, в результате выщелачивания ряда стекловидных горных пород, а затем вследствие старения, под давлением и под влиянием температурных изменений происходила перекристаллизация и минерализация [5, 6].

В ы в о д ы

Извлечение окислов из стекловидного базальта и развитие слоя кремнеземистой макропенки в азеотропном растворе соляной кислоты происходят в соответствии с той же закономерностью, что и при обработке образца базальта 10%-ным раствором соляной кислоты при 45, 60, 75 и 90°C. Параметры изменяются от времени t параболически по равенству $\delta = kt^{0.7}$. В зависимости от начальной поверхности и радиуса образца это равенство выражается формулами:

$$\delta = \sqrt{\frac{s_0}{4\pi}} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{dv}{v_0}} \right] \quad \text{или} \quad \delta = r_0 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{dv}{v_0}} \right]$$

Извлечение окислов из стекловидного базальта в отдельных стадиях не всегда эквивалентно. Некоторые катионы (Al, Ti, частично Fe и Mg) в первые часы выщелачивания извлекаются медленнее, чем катионы с большим радиусом и малыми зарядами. В последних же стадиях извлечение этих катионов увеличивается и в конечном счете извлечение окислов становится эквивалентным. После экстрагирования окислов из кремнеземистого скелета базальта остается продукт состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В этом продукте часть H-ионов замещается оксониевыми, H_3O^+ или катионами, являющимися изоморфными Si^{4+} .

При этом образуется продукт состава $n\text{SiO}_2 \cdot \text{RO}(\text{OH}) \cdot \text{R}(\text{OH})_3$ или $n\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где R — один из указанных катионов.

Геохимическое значение полученных результатов заключается в том, что образование ряда минералов (типа боксита, пирофилита, латерита, даже циркона и т. д.) в земной коре происходило, вероятно, в результате химического выщелачивания ряда стекловидных горных пород, и лишь в дальнейшем образовавшиеся соединения подвергались процессу перекристаллизации.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Վ. Աբրահամյան

ՀԱԼՎԱԾ, ԳԵՐՍՈՒԵՑՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՎԱԾ ԲՍՉԱՆՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ

VIII. Աղաքրվի ազեոտրոպային լուծույթի միջոցով ապակեմեաց բազալտից հրա օքսիդների տարալվացումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ աղաթթվի սղեոտրոպային լուծույթի միջոցով բազալտ-ապակու-մասայի օքսիդների տարալվացումը, անջատված սիլիկահողային շերտի հաստութիան փոփոխումը և ապակեբազալտի տեսակարար լուծելիութունը ենթարկվում են այն օրինաչափությանը, ինչպիսին տեղի էր ունենում 10⁰/-ոց աղաթթվային լուծույթի պարամաներում:

Այդ փոփոխություններն ունեն $\delta = kV^{0.7}$ պարարտիկ հավասարման տեսքը և սկզբնական մակերեսի կամ շառավիղի հետ կապակցվում են հետևյալ հավասարմամբ:

$$\delta = \sqrt{\frac{s_0}{4\pi} \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{dv}{v_0}} \right]} \quad \text{կամ} \quad \delta = r_0 \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{dv}{v_0}} \right]$$

Ի տարբերություն 10⁰/-ոց լուծույթի ներգործութիանը, ազեոտրոպային լուծույթով ներգործելիս տարալվացվող օքսիդներն արտամղման բոլոր ստադիաններում համամասնային չեն:

Մի շարք կատիոններ՝ Al, Ti և երբեմն էլ Fe ու Mg ներգործման առաջին ստադիաններում ավելի դանդաղ են տարալվացվում սիլիկահողային կմախքից, քան մեծ շառավիղ և փոքր լիցք ունեցող կատիոնները:

Բազալտ-ապակին կազմող օքսիդների տարալվացումից հետո մնում է բազալտի սիլիկահողային կմախքը, որի բաղադրությունն է՝ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Այս կմախքում H-իոնների մի մասը փոխարինվում է H_3O^+ -ով և կամ Si^{4+} -ին իզոմորֆ կատիոններով: Վերջին դեպքում առաջանում է սիլիկատային մի նյութ, որի քիմիական բաղադրությունն է $n\text{SiO}_2 \cdot \text{RO}(\text{OH}) \cdot \text{R}(\text{OH})_3$ կամ $n\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, որտեղ R-ը նշված կատիոններից մեկն է:

Վերահիշյալ երևույթի գեոքիմիական նշանակությունը, ինչպես ցույց է տրված մեր նախորդ աշխատություններից մեկում, կախնում է նրանում, որ երկրի կեղևում առաջացած մի շարք երկրորդային ծաղում ունեցող միներալները՝ անդալուզիտը, պիրոֆելիտը, ցիրկոնը և հիդրոսիլիկատները առաջացել են նման ձևով և ապա ենթարկվել վերաբյուրեղացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХИ 10, 373 (1957).
2. А. В. Абрамян, там же 11, 327 (1958).
3. А. В. Абрамян, там же 10, 257 (1957).
4. А. В. Абрамян, Труды III Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960, 435.
5. Г. Эрвин (младший), Е. Осборн, Сборник статей. ИЛ, Москва, 1954, 51.
6. А. В. Абрамян, Научные труды НИГМИ 3, 100 (1962).

А. В. Абрамян

**Физико-химические свойства расплавленного,
переохлажденного, стекловидного и
перекристаллизованного базальта****IX. Выщелачивание халаджского стеклобазальта 5%-ным раствором
азотной кислоты**

Нами установлена возможность выщелачивания ереванского стеклобазальта раствором HCl и извлечения из его кремнеземистого скелета почти всех составных окислов [1—3]. Выяснилось, что извлечение окислов происходит эквипропорционально и практически полностью и в зависимости от температуры и времени выражается функцией $\delta = kt^{0,7}$, где δ толщина слоя макропленки освобожденного кремнезема в см, t время выщелачивания в часах, k постоянная, зависящая от температуры выщелачивания [1]. Была высказана гипотеза о существовании двух видов стеклообразного состояния базальта: а) истинного, переохлажденного и б) промежуточного, обожженного, стекловидного [4, 5]. Выщелачивание стеклобазальта растворами азотной кислоты нам представляется интересным, ибо создает возможность практического использования всех извлеченных компонентов. Изучением кинетики разложения стеклобазальта растворами азотной кислоты можно уточнить воспроизводимость полученных результатов, выяснить новые закономерности в процессе выщелачивания сложных силикатных систем, найти связь между структурой и выщелачиваемостью горных пород и теоретически объяснить пути образования силикатов и других ассоциаций.

В данной работе освещается поведение при выщелачивании более основного, чем ереванский, стеклобазальта, содержащего не более 44% кремнезема и не менее 25—30% щелочноземельных окислов, со средней степенью окисляемости $\sim 0,625$.

Методика выщелачивания. Халаджский естественный базальт (Армянская ССР) по минералогическому составу принадлежит к менее кислым, доломитизированным базальтам. Он содержит до 2—5% белых пятен и значительные пустоты и представляет собой уже частично выветрившийся базальт. Химический состав естественного и расплавленного переохлажденного базальта приведен в таблице 1.

Гранулированный и замороженный стеклобазальт измельчался и просеивался через соответствующие сита. Выщелачиванию подвергались фракции зерен в 2; 1; 0,5 и 0,25 мм. Выщелачивание проводилось в колбе емкостью 1—2 л в зависимости от взятого количества

Таблица 1

Химический состав базальтов в %

Базальт	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	(KNa) ₂ O	ппп
естественный	44,32	1,31	15,06	3,59	5,75	13,30	11,17	3,13	2,37
расплавленный, переохлажденный	45,50	1,17	16,32	9,88	—	12,86	9,98	3,50	—

растворителя. Условия выщелачивания: температура 80—85°C, время выщелачивания 1 час, концентрация раствора 51 г/л азотной кислоты, количество раствора при каждом цикле выщелачивания 300 мл, цикличность выщелачивания 10—13 раз. Последние 2—3 цикла проводились 5%-ными соляной или азотной кислотами. После каждого цикла раствор декантировался, осадок несколько раз промывался небольшими порциями дистиллированной воды, пока разложившаяся часть стеклобазальта—белые зерна—полностью отделялась и переходила в жидкую фазу. Полученные растворы каждый раз составляли примерно 400 мл.

Экспериментальные данные

Результаты химических анализов полученных после каждого цикла выщелачивания растворов и ряд других характеристик процесса выщелачивания приведены в таблицах 2—4 и на рисунке 1.

Из приведенных данных видно, что в некоторых первых циклах выщелачивания извлекается почти в два раза больше окислов, чем в последующих циклах. Более крупные (2 мм) и более мелкие (0,25 мм) зерна сравнительно меньше выщелачиваются, чем зерна средних (1 и 0,5 мм) размеров. Слабая выщелачиваемость мелких зерен кажущаяся, так как после энергичного разложения зерен на их поверхности образуется обволакивающий защитный слой кремнезема, без удаления которого дальнейшее разложение стеклобазальта сильно замедляется.

Наиболее равномерное извлечение окислов происходит при выщелачивании фракций зерен в 0,25 мм (рис. 1).

Для разложения 100 г стеклобазальта при каждом цикле подавался 5%-ный раствор, содержащий примерно 15—16 г азотной кислоты. В некоторых циклах выщелачивания извлекалось до 20 и более процентов окислов по сравнению со стехиометрическим количеством. Это явление объясняется тем, что при выщелачивании происходит дальнейший гидролиз полученных солей и освобождается некоторое количество свободной азотной кислоты, которая, вступая в реакцию с неразложившейся частью стеклобазальта, разлагает его [1—5]. При выщелачивании 2 и 0,25 мм фракций в декантированной части раствора постепенно осаждалась и отделялась коллоидная суспензия. Химический состав ее после фильтрации и сушки приведен в таблице 5.

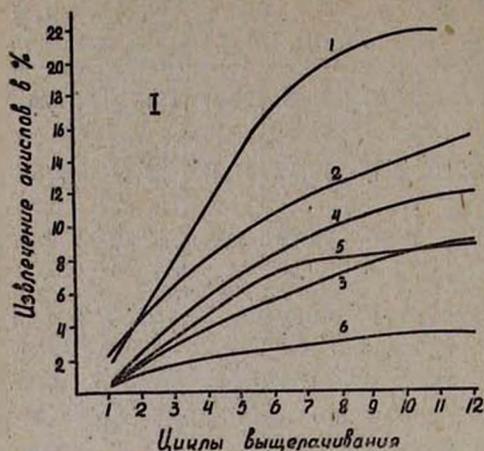


Рис. 1а. Изменение скорости извлечения различных окислов в зависимости от циклов выщелачивания (от времени и количества реагентов). Фракция 2 мм. 1. SiO_2 , 2. Al_2O_3 , 3. Fe_2O_3 , 4. CaO , 5. MgO , 6. $(\text{NaK})_2\text{O}$.

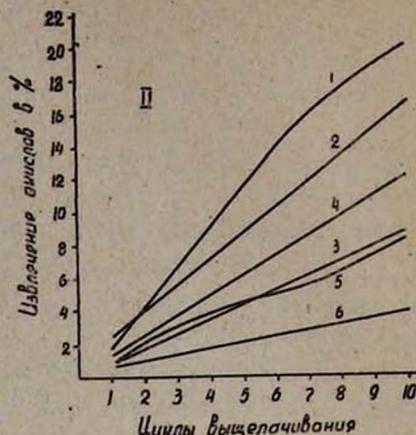


Рис. 1б. Изменение скорости извлечения различных окислов в зависимости от циклов выщелачивания (от времени и количества реагентов). Фракция 1 мм. 1. SiO_2 , 2. Al_2O_3 , 3. Fe_2O_3 , 4. CaO , 5. MgO , 6. $(\text{NaK})_2\text{O}$.

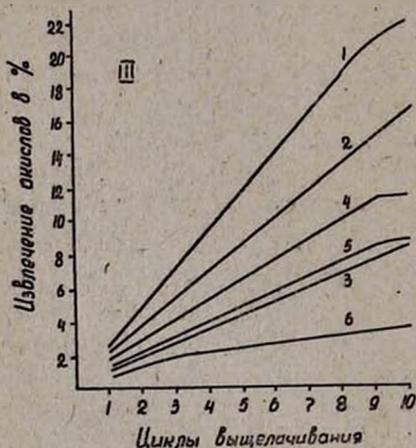


Рис. 1в. Изменение скорости извлечения различных окислов в зависимости от циклов выщелачивания (от времени и количества реагентов). Фракция 0,5 мм. 1. SiO_2 , 2. Al_2O_3 , 3. Fe_2O_3 , 4. CaO , 5. MgO , 6. $(\text{NaK})_2\text{O}$.

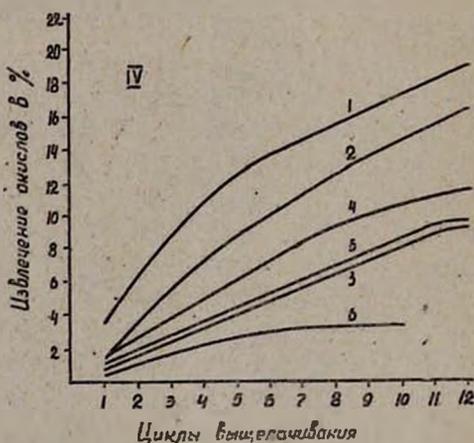


Рис. 1г. Изменение скорости извлечения различных окислов в зависимости от циклов выщелачивания (от времени и количества реагентов). Фракция 0,25 мм. 1. SiO_2 , 2. Al_2O_3 , 3. Fe_2O_3 , 4. CaO , 5. MgO , 6. $(\text{NaK})_2\text{O}$.

Характерно, что осаждение гелеобразного продукта происходило лишь в случае двух полярных фракций зерен (2 и 0,25 мм) и что осадки при этом получались в почти равном количестве. Присутствие указанных окислов в гелеобразном осадке, по нашему мнению, является результатом адсорбции их кремнегидратом и гидролиза нитратов полуторных окислов. Гидролиз растворов и переосаждение основных солей нитратов железа и алюминия из растворов имеют место в основном в начальных циклах выщелачивания и в последующих цик-

Таблица 2

Результаты химического анализа растворов, полученных при выщелачивании халаджского стеклобазальта

Компоненты растворов	Циклы выщелачивания зерен стеклобазальта размером 2 мм												Сумма извлекаемых окислов после 12 циклов
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
SiO ₂	1,17	3,68	3,90	2,63	3,04	2,72	2,27	0,74	0,40	0,41	1,04	0,02	21,85
Al ₂ O ₃	2,05	2,88	1,64	1,28	1,52	1,08	1,20	0,88	0,66	0,50	1,18	0,32	17,73
Fe ₂ O ₃	0,39	0,56	2,20	1,40	1,68	0,85	0,64	0,24	0,24	0,16	0,32	0,16	8,84
CaO	0,98	1,50	1,74	1,22	1,40	1,04	1,25	0,86	0,65	0,56	0,62	0,22	12,10
MgO	1,09	1,14	0,78	0,72	0,76	0,75	0,73	0,66	0,70	0,80	0,60	0,25	8,68
R ₂ O	0,65	0,55	0,32	0,30	0,35	0,25	0,22	0,20	0,20	0,14	0,12	0,12	3,49
ΣRO	6,36	10,31	10,70	7,67	8,85	6,79	6,41	3,68	2,92	2,70	3,98	1,27	69,69

Таблица 3

Результаты химического анализа растворов, полученных при выщелачивании халаджского стеклобазальта

Компоненты растворов	Циклы выщелачивания зерен стеклобазальта размером 0,5 мм											Сумма извлекаемых окислов после 10 циклов
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
SiO ₂	2,46	2,56	2,24	2,06	2,56	2,20	2,14	2,89	2,86	0,04	22,01	
Al ₂ O ₃	2,14	2,10	1,53	1,29	1,56	1,82	1,54	1,51	2,01	1,22	16,72	
Fe ₂ O ₃	1,09	0,80	0,70	0,64	0,88	1,12	0,76	0,94	1,10	0,66	8,69	
CaO	1,96	1,13	0,89	0,99	1,37	1,37	1,12	1,41	1,47	0,08	11,79	
MgO	1,11	0,83	0,98	1,07	0,86	0,80	1,04	0,97	1,14	0,20	9,00	
R ₂ O	0,60	0,58	0,58	0,42	0,36	0,26	0,20	0,16	0,16	0,10	3,37	
ΣRO	9,36	7,00	6,87	6,47	7,59	7,57	6,80	7,88	8,74	2,30	71,58	

лах происходят в соотношениях 4,19—0,62—0,45—0,34—0,22—0,10 и т. д., т. е. имеют сильно затухающий характер. Суммарное извлечение всех окислов в различных циклах выщелачивания показано на рисунке 2. Из 2 мм зерен сначала извлекается сравнительно большое количество окислов, в последующих циклах их количество постепенно уменьшается, извлекаемость снижается с 10 до 2—3%. Степень суммарного извлечения окислов из фракций 1; 0,5 и 0,25 мм в первых 4—5 циклах почти равна. После указанных циклов извлекаемость окислов из 0,25 мм фракции постепенно уменьшается с равномерной скоростью, а из средних фракций (1 и 0,5 мм) извлечение протекает синусоидально.

Указанная закономерность извлечения окислов, по нашему мнению, соответствует химическому составу силикатной системы, подвергающейся разложению в данной стадии или в данном цикле выщела-

чивания. Изучением химического состава извлеченной части силикатной системы при указанных стадиях выщелачивания удастся, по-видимому, определить структурную формулу выщелачиваемой части силиката и приблизительно установить те части силикатного состава, которые выщелачиваются на данной стадии выщелачивания.

Полученный кремнегидрат представляет собой желтоватую зернистую массу, прозрачную в воде, мутно-меловидную в сухом состоянии.

Сводные экспериментальные данные по выщелачиванию различных фракций 5%-ным раствором азотной кислоты приведены в таблице 4. Как видно из данных таблицы, основная часть стеклобазальта (75—80%) разлагается и извлекается раствором 5%-ной азотной кислоты; неразложившийся зернистый остаток (22—23%) представляет собой зерна кремнегидрата с некоторыми примесями (порядка 3,5% для остатка, полученного при выщелачивании 2 мм зерен, и 3,2%—для 0,25 мм зерен).

Почти половина SiO_2 извлекается из стеклобазальта совместно с солями катионов, дру-

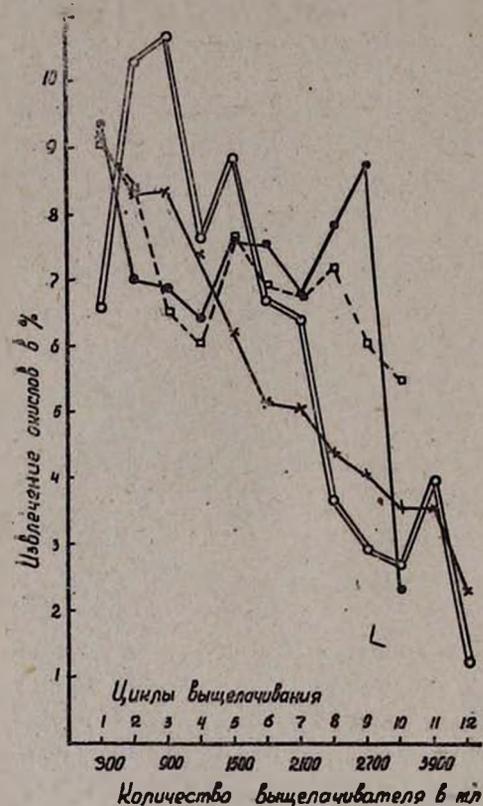


Рис. 2. Зависимость степени суммарного извлечения окислов от циклов выщелачивания и размеров зерен стеклобазальта. ○—○ фракция 2 мм, □---□ фракция 1 мм, ●—● фракция 0,5 мм, ×—× фракция 0,25 мм.

гая же половина остается в виде зерен. Вероятно, одна часть кремнезема связана с алюмосиликатным каркасом, а другая представляет собой кремнеземистый скелет. Сравнение с результатами, полученными при выщелачивании ереванского стеклобазальта растворами соляной кислоты, показывает, что в данном случае, когда в стеклобазальте содержится большое количество щелочноземельных окислов и преобладают составы метасиликатов, оливинов, получается менее зернистый стеклообразный кремнезем. Часть кремнезема получается даже гелеобразной, а в ереванском базальте, где меньше CaO и MgO и больше Al_2O_3 , SiO_2 , гелеобразный кремнезем совсем не получается и продукт бывает чище, зернистым или пластинчатым.

Из сводной таблицы видно также, что извлечение окислов Al_2O_3 ,

Результаты выщелачивания различных фракций 5%-ным раствором соляной кислоты

Компоненты	Фракция зерен стеклобазальта в мм													
	2				1			0,5			0,25			
	раствор	гелеобразный кремнезем	остаток	сумма	раствор	остаток	сумма	раствор	остаток	сумма	раствор	гелеобразный кремнезем	остаток	сумма
SiO ₂	22,76	5,27	16,07	44,10	21,97	22,66	44,63	22,24	22,30	44,54	19,26	4,10	21,50	44,86
TiO ₂	не опр.	0,12	0,22	0,34	не определено						0,09	0,20	0,29	
Al ₂ O ₃	16,17	0,36	0,24	16,77	17,70	0,12	17,82	17,82	не обн.	17,8	16,58	0,50	0,40	17,40
Fe ₂ O ₃	9,36	0,30	0,14	9,80	9,72	0,14	9,86	9,68	0,20	9,88	9,41	0,30	0,10	9,81
FeO	не опр.	0,10	не обн.	0,10	0,10	не определено						0,09	не обн.	0,09
CaO	12,70	0,16	0,06	12,92	12,54	0,18	12,72	12,66	0,34	13,00	12,19	0,40	не обн.	12,50
MgO	9,08	0,13	0,03	9,24	9,13	0,58	9,71	9,11	0,40	9,51	9,31	0,45	не обн.	9,76
(KNa) ₂ O	3,42	не обн.	не обн.	3,42	3,43	не обн.	3,43	3,37	не обн.	3,37	3,45	не обн.	не обн.	3,45
	73,49	6,44	16,76	96,69	74,59	23,68	98,17	74,88	23,24	98,12	70,20	5,93	22,20	98,10

Fe_2O_3 , CaO , MgO и R_2O происходит полностью. Загрязненность полученного кремнегидрата в данном процессе объясняется тем, что при циклическом выщелачивании в результате вторичных процессов—гидролиза, образования основных солей ввиду недостаточности кислоты и т. д.—создаются условия соосаждения и образования новых, более прочных, химически связанных силикатных осадков следующего состава.

При выщелачивании 2 мм зерен — $4\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

При выщелачивании 0,25 мм зерен — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 112\text{SiO}_2 \cdot 137\text{H}_2\text{O}$, т. е. получается в основном кремнегидрат с очень малым количеством примесей; его гидратный модуль равен почти единице. При выщелачивании 2 мм зерен в остатке примесей больше. В последнем остатке часть SiO_2 связана с другими окислами.

Таблица 5
Химический состав переосажденного желеобразного продукта

Фракции зерен в мм	Количество в г	Содержание окислов в %								
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	ппп	H_2O
2	6,7	79,1	1,81	5,45	4,95	1,44	2,38	1,92	1,78	0,74
0,25	6,2	66,89	1,49	9,44	5,12	1,51	6,41	5,58	1,58	0,40

С целью проверки воспроизводимости полученных результатов опыты по выщелачиванию стеклобазальта 5%-ным раствором азотной кислоты были поставлены и одностадийно на больших—от 300 до 500 г—навесках с полным стехиометрическим количеством реагента.

Таблица 6
Химический анализ кремнегидрата, полученного после однократного выщелачивания стехиометрическим количеством 5%-ного раствора азотной кислоты

Способ получения и очистка кремнегидрата	Содержание окислов в кремнегидрате в %								
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	ппп	H_2O
промыт только азотной кислотой	82,15	0,20	не опр.	следы	не опр.	не опр.	не опр.	11,5	6,90
промыт только соляной кислотой	81,40	0,10	не опр.	следы	не опр.	не опр.	не опр.	11,3	6,20
промыт азотной и соляной кислотами . .	82,60	0,27	не опр.	0,33	не опр.	не опр.	не опр.	11,0	5,75

При этом условия выщелачивания (температура, время, концентрация) были теми же, что и при циклическом процессе. Пульпа в реакторе во время реакции все время перемешивалась. Реакция выщелачивания стеклобазальта раствором азотной кислоты экзотермична; достаточно нагреть систему до 70° , чтобы началось разложение с выделением значительного количества теплоты. По мере протекания реакции количество растворителя сильно уменьшается, выделившиеся

нитраты и кремнезем быстро поглощают воду и образуют тестообразную студенистую кашицеобразную массу. Для полного отделения кремнегидрата добавляли 1 л нагретой до 80—90° дистиллированной воды и отфильтровывали, осадок промывали 2—3%-ной азотной кислотой и горячей дистиллированной водой. Результаты химических анализов полученных в этих опытах кремнегидратов приведены в таблице 6.

Как показывают приведенные данные, степень чистоты полученного кремнегидрата зависит не от вида реагента, применяемого для промывки, а лишь от тщательности промывки кремнегидрата, его зернистости, свежести осаждения и быстроты фильтрования. Заметим, что при однократном выщелачивании кремнегидрат получается более чистым и с более крупными зернами, чем при стадийном выщелачивании.

Другим важным заключением является то, что при выщелачивании халаджского стеклобазальта в остающемся скелете кремнезема основной примесью является не глинозем, как при выщелачивании ереванского стеклобазальта, а железо. По нашему мнению, в халаджских базальтах ввиду большого содержания в них щелочноземельных окислов часть глинозема связана с этими окислами. Этим нужно объяснить более равномерное выделение глинозема из халаджского базальта по сравнению с его выделением из ереванского стеклобазальта.

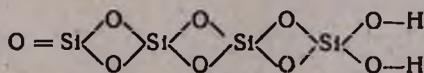
Причина присутствия окиси титана в обоих видах кремнегидрата, указанная нами ранее, подтверждается при выщелачивании халаджского базальта. В мокром виде, без особой сушки, при 110° эти кремнегидраты имеют следующий химический состав:

1. $3\text{TiO}_2 \cdot 1370\text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O} + 640 \text{ aqua}$
2. $\text{TiO}_2 \cdot 1360\text{SiO}_2 \cdot 350\text{H}_2\text{O} + 630 \text{ aqua}$
3. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 1380\text{SiO}_2 \cdot 320\text{H}_2\text{O} + 600 \text{ aqua}$

а в высушенном виде соответственно:

1. $3\text{TiO}_2 \cdot 1540\text{SiO}_2 \cdot 430\text{H}_2\text{O}$, где $\text{SiO}_2 \div \text{H}_2\text{O} = 3,6 \div 1$
2. $\text{TiO}_2 \cdot 1540\text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$, где $\text{SiO}_2 \div \text{H}_2\text{O} = 3,8 \div 1$
3. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 1540\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O}$, где $\text{SiO}_2 \div \text{H}_2\text{O} = 4,2 \div 1$

Отсюда, с увеличением примесей уменьшаются гидратные модули, т. е. в скелете кремнезема остаются еще другие, невыделившиеся катионы. При ряде допущений приведенные формулы можно записать в виде $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или структурно выразить кремнегидрат как тетраметакремневую кислоту:



В некоторых условиях, при достаточном количестве воды, возможно расщепление тетраметакремневой кислоты в диметакремневую по схеме:

которая, взаимодействуя со стеклобазальтом, разлагает его и извлекает дополнительные количества окислов.

4. При выщелачивании халаджского стеклобазальта почти половина кремнезема выделяется в гелеобразном состоянии, а другая половина—в виде зерен, которые, вероятно, являются стеклообразующими.

5. Полученные кремнегидраты чисты и содержат лишь незначительное количество примесей окиси титана. Их примерный состав: $\text{TiO}_2 \cdot 1540\text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ или, при неполной очистке от железа: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 1540\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O}$.

6. При некоторых допущениях можно принять, что при выщелачивании стеклобазальта получаются полимеры тетра- или диметакремневой кислоты.

7. По своим физическим свойствам, т. е. характеру связи молекул воды, и химическому составу эти кремнегидраты аналогичны опалам и халцедонам, а путь их получения аналогичен процессу образования в природе опалов, халцедонов и других кремнегидратов.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Վ. Ս.բառեմյան

ՀԱԼՎԱԾ, ԳԵՐՍԱՌԵՑՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՎԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

IX. Խալաջի ապակեբազալտի 5%-անոց ազոտակա գրվի լուծույթով
տարավայացման պրոցեսը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

50%-անոց ազոտական թթվի լուծույթով բազալտների վրա տարված տարավայացման պրոցեսի ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ խալաջի ապակեբազալտը լրիվ քայքայվում է թթվով և սիլիկահողի կմախքից լրիվ արտածվում են նրա թաղադրիչ մասերը:

Տարբեր օքսիդների արտածումը տեղի է ունենում համամասնորեն (նկ. 1 և 2) և ենթարկվում է այն օրինաչափությանը, որը հաստատված է Երևանի ավելի նվազ հիմնալին ապակեբազալտների աղաթթվալին լուծույթով մշակման դեպքում:

Ծիլլալին տարավայացման դեպքում արտածված օքսիդների գումարալին քանակը համապատասխանում է ավելացված ռեագենտի քանակին: Տարավայացման սկզբնական շրջանում, երբ դեռ լուծույթում քիչ են ազատված սիլիկահողը և թթուն, տեղի է ունենում արտածված երկաթի և ալյումինիումի նիտրատների հիդրոլիզը և առաջանում են այդ մետաղների հիմնալին աղեր և կամ հիդրատներ, որոնք առաջացնում են նստվածք և կեղտոտում սիլիկահողը: Այդ դեպքում անջատվում է համապատասխան քանակի թթու, որը

վերստին ներգործելով չքայքայված ապակեբազալտի վրա, շարունակում է քայքայման պրոցեսը: Հաստատվում է, որ հատիկավոր ապակեբազալտներից օքսիդների գումարային քանակի արտածման արագութունը կախում չունի հատիկների մեծությունից:

Պալաջի ապակեբազալտի տարավազման պրոցեսում սիլիկահողի 50% լինում է դոմիդոդանման, մյուս կեսը մնում է հատիկային: Վերջինս հավանաբար մեթասիլիկաթթվային ծագում ունի և կաղմում է ապակի առաջացնող սիլիկահող:

Պալաջի ապակեբազալտների տարավազման դեպքում ստացված սիլիկահողը շատ մաքուր է: Այն պարունակում է շատ աննշան քանակությամբ տիտանի և կամ երկաթի օքսիդ:

Նլնելով վերոհիշյալ ուսումնասիրություններից կարելի է ընդունել, որ խալաջի ապակեբազալտի տարավազման պրոցեսում առաջանում են տետրամետա- և կամ դիմետասիլիկաթթվային պոլիմերներ:

Առաջացած սիլիկաթթվային միացությունները, ելնելով նրանց միացված ջրի բնույթից և քիմիական կազմից, կարելի է նույնացնել բնական օպալների և խալցեդոնին, իսկ նրանց առաջացումն էլ—բնության մեջ օպալների առաջացման պրոցեսին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 373 (1957).
2. А. В. Абрамян, там же 11, 327 (1958).
3. А. В. Абрамян, там же 17, 262 (1964).
4. А. В. Абрамян, Стекло и керамика 7, 12 (1963).
5. А. В. Абрамян, Труды III Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960, 435.
6. А. В. Абрамян, Научные труды НИГМИ 3, 100 (1962).
7. В. И. Вернадский, С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосилакаты и их аналогн. ОНТИ, Геолит, Москва, 1937.

М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, Б. А. Талишвили,
 Б. В. Никогосян, Л. Г. Олобкиян и М. Г. Степанян

Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов

Основные закономерности процесса обескремнивания натриевых [1] и калиевых [2] алюминатных растворов были установлены ранее.

В данной работе представлены результаты изучения процесса обескремнивания алюминатных растворов, содержащих одновременно оба вида щелочи.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в автоклавах из нержавеющей стали при температурах 175 и 200° и экспозициях 2 и 3 часа.

Методика приготовления исходных растворов и проведения опытов была описана в работе [2].

Содержание карбонатной щелочи в исходных алюминатных растворах составляло $R_2O_{карб.}$ — 33 г/л, содержание глинозема Al_2O_3 — 85 г/л; количество кремнезема менялось (0,5; 2,5; 3,7 г/л), поскольку в производственных условиях алюминатные растворы также содержат разное количество SiO_2 .

Соотношение и содержание щелочей в исследованных исходных алюминатных растворах представлены в таблице 1.

Опыты проводились без добавок и с добавками различных количеств извести (2,5–25,0 г/л CaO).

Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 . Результаты проводимого без добавок обескремнивания смешанных щелочных алюминатных растворов с 3,7 г/л SiO_2 представлены в таблице 2.

Как видно из нее, замена первых 10% K_2O в калиевом алюминатном растворе на Na_2O не улучшает, а несколько ухудшает результаты обескремнивания. Объяснение этому непонятному на первый взгляд явлению будет дано после всестороннего физико-химического изучения твердых фаз процесса.

Таблица 1
 Соотношение и содержание щелочей в исходных натрий-калиевых алюминатных растворах

Соотношение $Na_2O : K_2O$ в исходном растворе в вес. долях	$R_2O_{Обш.}$ в исходном растворе 130 г/л (по K_2O), из них	
	Na_2O в г/л	K_2O в г/л
K_2O	—	130,00
1:9	12,36	111,24
2:8	23,55	94,20
3:7	33,74	78,72
4:6	43,04	64,57
5:5 (1:1)	51,60	51,60
8:2	73,44	18,36
9:1	79,20	8,80
Na_2O	85,52	—

При замене вторых 10% K_2O в калиевом алюминатном растворе на Na_2O ($Na_2O : K_2O = 2 : 8$) в твердую фазу переходит еще 0,52 г/л SiO_2 . Замена следующих 10% K_2O ($Na_2O : K_2O = 3 : 7$) способствует удалению дополнительно 0,30 г/л SiO_2 ; дальнейшее увеличение содержания Na_2O в алюминатных растворах от 50 до 100% изменяет содержание SiO_2 в обескремненных растворах всего на 0,16 г/л.

Таким образом, соотношение $Na_2O : K_2O = 1 : 1$ является переломным для алюминатных растворов с 3,7 г/л SiO_2 , обескремнивание которых проводится без добавок (I кривая рис. 1), т. е. дальнейшее увеличение содержания

Таблица 2

Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , без добавки извести

Соотношение в исходном растворе $Na_2O : K_2O$ в вес. долях	Содержание SiO_2 в фильтрате после обескремнивания			
	175°		200°	
	2 часа	3 часа	2 часа	3 часа
K_2O	1,350	1,040	1,045	0,768
1:9	1,520	1,200	1,050	0,850
2:8	1,000	0,920	0,900	0,800
3:7	0,700	0,602	—	—
4:6	0,480	0,459	—	—
5:5 (1:1)	0,374	0,352	0,342	0,334
8:2	0,300	0,276	0,270	0,251
9:1	0,242	0,218	0,196	0,148
Na_2O	0,214	0,188	—	—

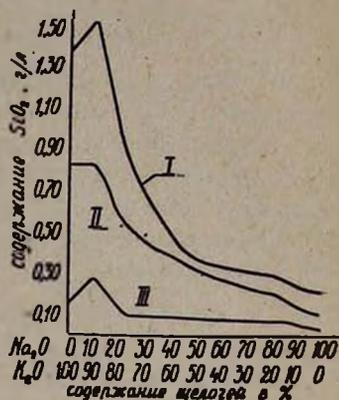


Рис. 1. Зависимость степени обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , от содержания в них Na_2O и K_2O . I — температура 175°, экспозиция—2 часа, без добавок CaO; II — температура 175°, экспозиция—2 часа, добавка 2,5 г/л CaO; III — температура 175°, экспозиция—2 часа, добавка 15 г/л CaO.

Na_2O в таких растворах незначительно изменяет степень их обескремнивания.

На рисунках 2—6 показаны результаты обескремнивания разных по соотношению $Na_2O : K_2O$ алюминатных растворов с добавками извести. Зависимость удаления SiO_2 из алюминатных растворов от изменения добавки CaO перед обескремниванием представлена в виде четырех изотерм, соответствующих (сверху вниз): 1—температуре 175°, экспозиции—2 часа; 2—температуре 175°, экспозиции—3 часа; 3—температуре 200°, экспозиции—2 часа; 4—температуре 200°, экспозиции—3 часа. Для сравнения на каждый рисунок нанесены изотермы (175°, 2 часа) обескремнивания чисто калиевого и чисто натриевого алюминатных растворов.

В случае обескремнивания с добавками извести также наблюдается уменьшение кремневого модуля раствора, в котором $Na_2O : K_2O = 1 : 9$, по сравнению с чисто калиевым раствором. При добавке небольших количеств CaO (2,5 г/л) наблюдается резкое уменьшение кремнезема при обескремнивании алюминатных растворов, в которых содержится до 40% Na_2O . Увеличение содержания Na_2O выше 40%

мало сказывается на степени обескремнивания алюминатных растворов. Так, если при обескремнивании с добавкой 2,5 г/л CaO калиевых алюминатных растворов при 175° и экспозиции 2 часа в фильтрате остается 0,82 г/л SiO₂, то после обескремнивания алюминатных растворов с Na₂O : K₂O = 2 : 8 в тех же условиях фильтрат содержит 0,56 г/л



Рис. 2. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂, с соотношением Na₂O : K₂O = 1 : 9.

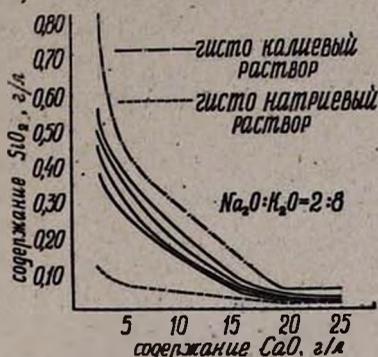


Рис. 3. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂, с соотношением Na₂O : K₂O = 2 : 8.

SiO₂, а растворов с Na₂O : K₂O = 3 : 7 — 0,44 г/л SiO₂ (II кривая рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания Na₂O в алюминатных растворах от 40 до 100% способствует уменьшению SiO₂ в фильтратах после обескремнивания с 0,40 до 0,12 г/л, т. е. можно считать отношение

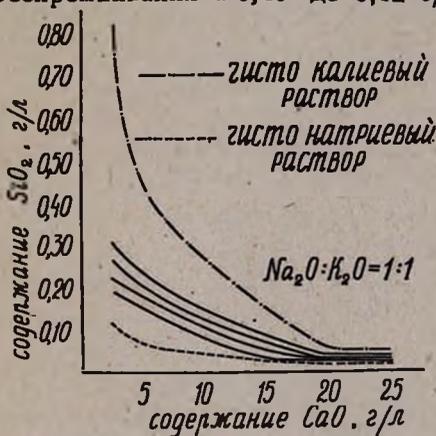


Рис. 4. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂, с соотношением Na₂O : K₂O = 1 : 1.

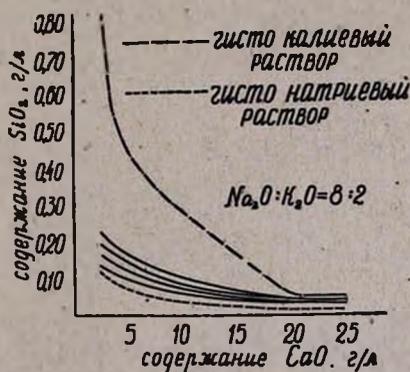


Рис. 5. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂, с соотношением Na₂O : K₂O = 8 : 2.

Na₂O : K₂O = 3 : 7 в алюминатных растворах переломным для кривой II рисунка 1.

Резкие различия в достигаемой степени обескремнивания разных по содержанию Na₂O и K₂O алюминатных растворов, наблюдаемые при обескремнивании без добавки извести (I кривая рис. 1) или с до-

бавкой небольших (2,5 г/л CaO) количеств ее (II кривая рис. 1), становятся мало заметными, когда обескремнивание проводится в присутствии значительных количеств извести (15—20 г/л CaO).

Так, например, когда обескремнивание проводится при добавлении 15 г/л CaO, для всех рассмотренных соотношений $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ в

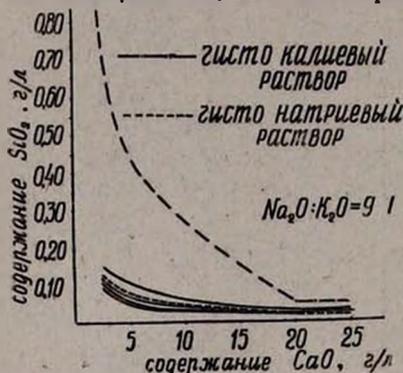


Рис. 6. Обескремнивание алуминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 9:1$.

алюминатных растворах получают близкие значения SiO_2 в фильтрах (III кривая рис. 1). Исключение по-прежнему составляет алуминатный раствор с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:9$, при обескремнивании которого содержание SiO_2 в фильтрате превышает содержание кремнезема в чисто калиевом алуминатном растворе. Как видно из кривой III рисунка 1, переломным в алуминатном растворе является соотношение щелочей $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 2:8$, которое наиболее близко к производственным алуминатным растворам, получаемым при калиевом обогащении нефелиновых сиенитов.

Обескремнивание алуминатных растворов, содержащих 2,5 и 0,5 г/л SiO_2 . На рисунках 7 и 8 представлены изотермы (температура

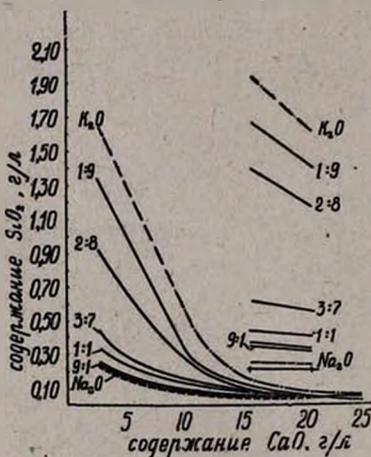


Рис. 7. Обескремнивание натрий-калиевых алуминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO_2 , при 175° с добавкой и без добавки извести.

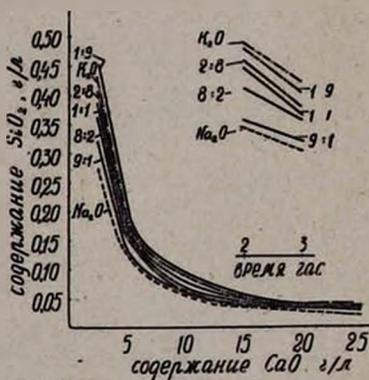


Рис. 8. Обескремнивание натрий-калиевых алуминатных растворов, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , при 175° с добавкой и без добавки извести.

175°, экспозиция 2 часа) обескремнивания алуминатных растворов, содержащих соответственно 2,5 и 0,5 г/л SiO_2 , с разными добавками извести, а в правом углу рисунков—изотермы (175°) обескремнивания этих растворов без извести при экспозициях 2 и 3 часа.

Как видно из рисунка 7, имеется большая разница в степени обескремнивания между чисто калиевыми алюминатными растворами, содержащими 2,5 г/л SiO_2 , и растворами, в которых Na_2O находится в количестве 10—30%. Добавка небольшого количества CaO несравненно больше способствует обескремниванию преимущественно калиевых алюминатных растворов (10—20 вес. % Na_2O), чем растворов, содержащих 30 и более процентов Na_2O .

Для алюминатных растворов, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , независимо от соотношения в них $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$, при обескремнивании без извести получают близкие значения SiO_2 в фильтратах (рис. 8).

Для растворов всех соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , при обескремнивании с добавкой 2,5—7 г/л CaO содержание кремнезема резко снижается, а дальнейшее увеличение добавки CaO мало сказывается на результатах обескремнивания.

Сравнение приведенных данных по обескремниванию натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих разные количества SiO_2 , показывает, что для всех растворов наблюдаются общие закономерности и различия.

Так, независимо от содержания кремнезема в исходных алюминатных растворах, степень их обескремнивания увеличивается при повышении температуры, экспозиции процесса и количества добавляемой извести.

Независимо от содержания SiO_2 в исходных алюминатных растворах изотермы обескремнивания преимущественно калиевых алюминатных растворов (10—30% Na_2O) имеют более крутой характер, чем изотермы обескремнивания растворов, содержащих 50—100 вес. % Na_2O .

При обескремнивании с добавкой больших количеств извести (20—25 г/л), независимо от содержания SiO_2 в исходном растворе, получают фильтраты с очень близкими значениями SiO_2 для растворов всех соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$.

При рассмотрении рисунков 9—12 можно заключить, что SiO_2 удаляется из преимущественно калиевых алюминатных растворов тем труднее, чем меньше содержалось в них кремнезема. Эта разница становится значительно менее заметной при увеличении содержания Na_2O в растворе.

Если в алюминатном растворе, содержащем 3,7 г/л SiO_2 , обескремнивание проводится с добавкой 2,5 г/л CaO , то в таком растворе на 1 моль CaO приходится 1,38 моля SiO_2 . При наличии такого количества извести обескремнивание проходит одновременно за счет и щелочного, и кальциевого алюмосиликатов.

В растворах, содержащих 2,5 или 0,5 г/л кремнезема, после добавления 2,5 г/л CaO на 1 моль CaO приходится соответственно 0,98 и 0,19 моля SiO_2 . В этих случаях количество прибавляемой CaO должно быть достаточным не только для осуществления желаемой степени обескремнивания за счет образования кальциевого алюмоси-

ликата, но и для неизбежного связывания извести в кальциевые алюминаты. Поэтому при обескремнивании калиевых алюминатных растворов

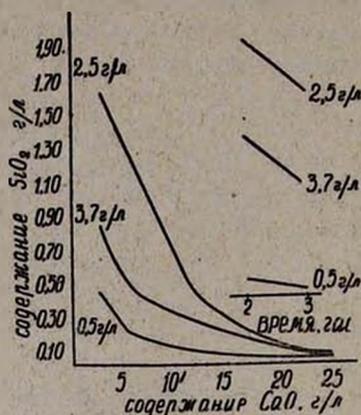


Рис. 9. Обескремнивание чисто калиевых алюминатных растворов при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

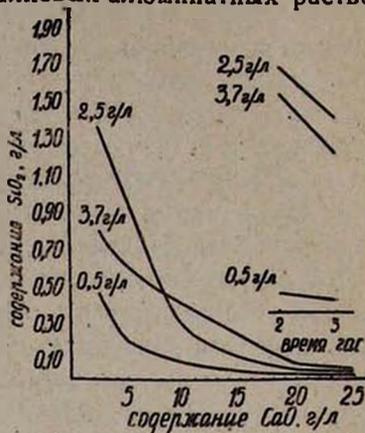


Рис. 10. Обескремнивание алюминатных растворов с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:9$ при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

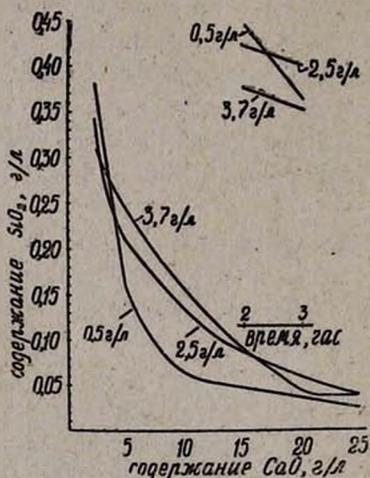


Рис. 11. Обескремнивание алюминатных растворов с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:1$ при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

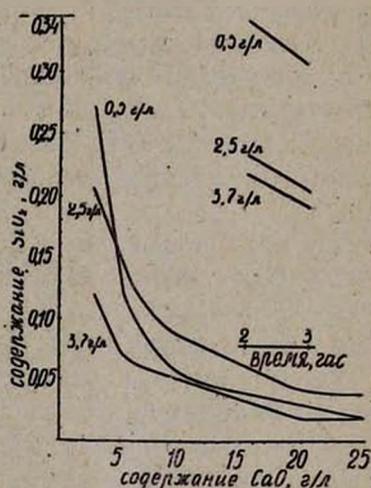


Рис. 12. Обескремнивание чисто натриевых алюминатных растворов при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

известью для предотвращения образования щелочных алюмосиликатов надо прибавлять значительный избыток извести.

Институт химии
Государственного комитета
цветных и черных металлов
при Госплане СССР

Получено 22 VI 1963

Մ. Գ. Մանվելյան, Ս. Ս. Խաճամբյան, Բ. Ս. Յալիաովիչ,
Բ. Վ. Նիկողոսյան, Լ. Հ. Օլոբիկյան և Մ. Գ. Սեփաճյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱԶՐԿՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մենք հետազոտել ենք տարբեր քանակությամբ Na_2O և K_2O պարունակող արկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկումը և հայտնաբերել, որ սիլիկազրկման արդյունքները կախված են ոչ միայն ջերմաստիճանի փոփոխությունից, փորձի տեղությունից, ավելացվող կրի քանակից, սկզբնական լուծույթում SiO_2 -ի քանակից, այլև հետազոտվող լուծույթում եղած $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ հարաբերությունից:

Ջուտ կալիումական կամ զուտ նատրիումական ալյումինատային լուծույթների համար սահմանված օրինաչափությունները պահպանվում են նաև խառը արկալիական ալյումինատային լուծույթների դեպքում: Ջերմաստիճանի բարձրացման, ժամանակամիջոցի երկարացման և CaO -ի քանակության ավելացման հետ մեծանում է լուծույթի սիլիկազրկման աստիճանը:

3,7 գ/լ SiO_2 պարունակությամբ զուտ կալիումական ալյումինատային լուծույթներում 20—50% K_2O -ի փոխարինումը Na_2O -ով, կտրուկ կերպով մեծացնում է սիլիկազրկման աստիճանը:

Կրի միջոցով կատարվող սիլիկազրկման դեպքում սիլիկազրկման աստիճանի կտրուկ բարձրացում նկատվում է, երբ 3,7 գ/լ SiO_2 պարունակությամբ կալիումական ալյումինատային լուծույթում ավելացվում է մինչև 40% Na_2O :

Na_2O -ի քանակի հետագա բարձրացման դեպքում սիլիկազրկման աստիճանի փոփոխվելն աննշան է:

Հետազոտել ենք նույնպես 2,5 գ/լ և 0,5 գ/լ SiO_2 պարունակող խառը արկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկման պրոցեսը: Կարելի է գալ այն հետևություն, որ CaO -ի բացակայությամբ կամ նրա աննշան քանակության ներկայությամբ կատարվող առավելագույն կալիումական ալյումինատային լուծույթների (10—40% Na_2O) սիլիկազրկման ժամանակ, սիլիկահողի հեռացումը այնքան ավելի է դժվարանում, որքան ավելի է փոքրանում սիլիկահողի քանակը ալյումինատային լուծույթում: Ջուտ կալիումական և խառը արկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկման արդյունքների տարբերությունն զգալիորեն փոքրանում է կալիումական ալյումինատային լուծույթներում Na_2O -ի քանակը մեծացնելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Труды ГИПХ (под редакцией И. С. Лилеева) 28, 120 (1936).
2. М. Г. Лейтшейзен, Легкие металлы 10, 64 (1936).
3. Б. Х. Шварцман, Н. С. Волкова, Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 125.
4. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, С. А. Бахчисарайцева, Н. Т. Мкртчян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 537 (1961).

Г. Г. Бабалян, С. С. Мурадян и Э. Б. Оганесян

Физико-химические свойства растворов силикатов натрия и калия

II. Упругость паров растворов силиката натрия

Данные по упругости паров растворов силиката натрия представляют интерес как с точки зрения выяснения некоторых вопросов природы этих растворов, так и расчета депрессии, температуры кипения растворов и других констант, имеющих большое значение при получении метасиликата натрия в вакуум-кристаллизационной установке [1, 2]. В литературе сведения по упругости паров растворов силиката натрия отсутствуют.

Экспериментальная часть

Для определения упругости паров растворов силиката натрия была собрана установка, состоящая из ячейки, установленной в термостат, и ртутного манометра с катетометром. Во избежание конденсации паров все соединительные трубки и манометр были термостатированы путем подачи воды из ультратермостата. Предварительно система откачивалась до вакуума $10^{-2} - 10^{-3}$ мм (вакуум определялся при помощи вакуумметра ВТ-2А), далее раствор через капельницу подавался в ячейку, после установления равновесия регистрировалось давление при помощи катетометра. Растворы силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,5; 1; 2$ и 3 и нормальностью по Na_2O для каждого модуля 0,5; 1; 2; 3 и 5 готовились растворением кремневой кислоты марки „ХЧ“ в растворе едкого натра. Для уточнения составов приготовленных растворов производился их химический анализ. Опыты проводились при температурах 20, 40, 60 и 70°C.

Из экспериментальных данных видно, что упругость пара раствора (рис. 1 и 2, табл. 1) с повышением температуры повышается, причем более интенсивное повышение давления наблюдается в интервале 20—50°, в то время как с 50 до 70° повышение давления сравнительно небольшое. С увеличением нормальности раствора упругость пара уменьшается и кривые располагаются параллельно. Зависимость упругости пара от нормальности при постоянной температуре изображается прямой линией (рис. 3, 4). При изменении температуры они располагаются почти параллельно. Прямолинейная зависимость упругости

пара от нормальности раствора при постоянной температуре математически выражается в виде уравнения прямой линии (табл. 2).

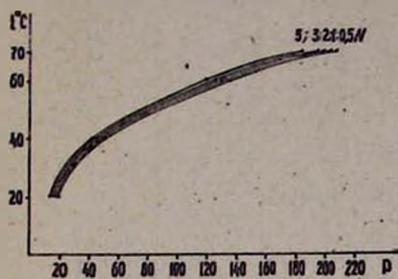


Рис. 1.

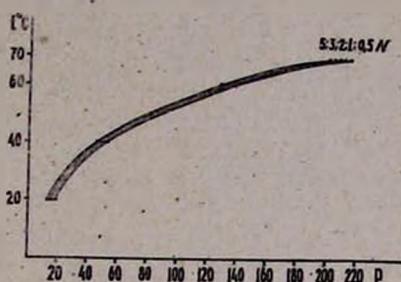


Рис. 2.

Из кривых, показывающих зависимость упругости пара от модуля при постоянной нормальности 0,5 (рис. 5), видно, что при модуле

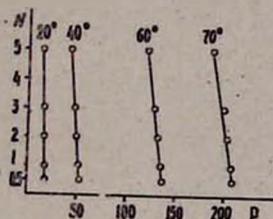


Рис. 3.

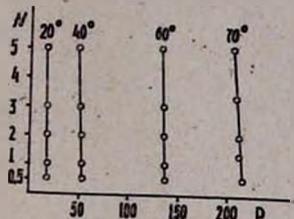


Рис. 4.

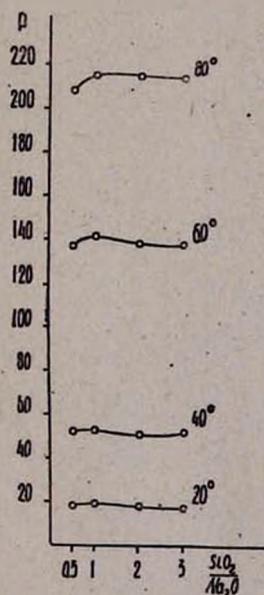


Рис. 5.

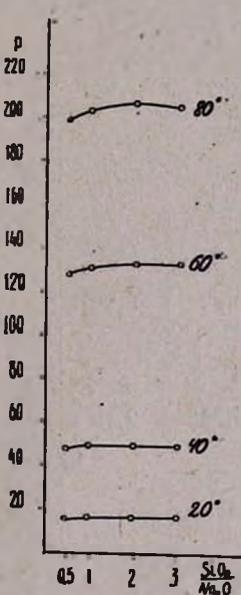


Рис. 6.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ наблюдается слабый максимум, который становится более выраженным при повышении температуры. При увеличении нормальности до 3,1 (рис. 6) вышеуказанный максимум сдвигается в сторону модуля, равного 2.

Таблица 1

Данные по упругости пара, депрессии, активности и коэффициенту активности растворов силиката натрия

№ пп	Модуль раствора	Нормальность раствора	Температура измерения в °С	Давление пара в мм	Температурная депрессия в °С	Активность воды	Коэффициент активности воды
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,52	0,48	20,50	18,00	0,10	0,994	0,998
			40,10	52,18	1,20	0,943	0,947
			60,02	137,32	1,82	0,912	0,916
			70,06	208,06	2,66	0,890	0,894
2	0,53	0,95	20,00	17,30	0,30	0,986	0,994
			40,06	51,18	1,46	0,925	0,933
			60,08	135,52	2,18	0,907	0,915
			70,02	207,44	2,86	0,887	0,895
3	0,51	1,97	20,00	16,60	0,90	0,946	0,963
			40,98	49,38	2,08	0,892	0,907
			60,04	132,38	2,64	0,886	0,901
			70,00	203,80	3,10	0,876	0,887
4	0,52	2,90	20,00	15,10	2,40	0,860	0,880
			40,06	47,58	2,76	0,860	0,880
			60,02	128,18	3,32	0,857	0,877
			70,04	198,94	3,74	0,851	0,871
5	0,51	4,92	20,00	14,10	3,60	0,803	0,834
			40,10	44,24	4,30	0,799	0,829
			60,04	120,64	4,54	0,807	0,838
			70,00	185,98	5,20	0,796	0,826
6	1,03	0,43	20,50	18,90	1,16	0,994	0,998
			40,08	52,46	1,08	0,948	0,952
			60,12	140,92	1,42	0,942	0,946
			70,08	214,90	2,08	0,922	0,926
7	1,04	0,98	20,50	17,60	0,30	0,972	0,981
			40,10	50,94	1,60	0,921	0,929
			60,04	136,52	1,94	0,914	0,922
			70,06	212,40	2,26	0,910	0,918
8	0,97	2,30	20,00	16,80	0,70	0,958	0,976
			40,06	50,00	1,86	0,905	0,922
			60,02	133,78	2,42	0,894	0,911
			70,06	209,00	2,56	0,895	0,912
9	1,16	2,80	20,00	16,10	1,50	0,918	0,937
			40,02	48,82	2,32	0,882	0,901
			60,00	131,30	2,80	0,879	0,898
			70,00	202,56	3,36	0,869	0,887
10	1,05	4,8	20,00	15,20	2,40	0,866	0,895
			40,02	46,10	3,42	0,834	0,862
			60,02	125,52	3,86	0,840	0,868
			70,04	195,68	4,14	0,838	0,866
11	1,95	0,51	20,50	17,60	0,50	0,972	0,977
			40,02	51,14	1,50	0,926	0,931
			60,00	138,08	1,70	0,923	0,928
			70,01	214,90	1,90	0,921	0,926

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
12	2,14	0,9	20,50	17,40	0,60	0,961	0,969
			40,01	50,60	1,60	0,916	0,923
			60,20	136,10	2,00	0,910	0,917
			70,02	211,70	2,30	0,906	0,913
13	2,12	1,91	20,01	16,80	0,70	0,949	0,963
			40,05	50,16	1,80	0,934	0,949
			60,02	134,86	2,20	0,900	0,914
			70,00	208,50	2,60	0,896	0,911
14	2,12	2,91	20,00	16,20	1,30	0,923	0,963
			40,00	49,12	2,20	0,890	0,949
			60,00	133,48	2,54	0,893	0,914
			70,01	206,86	2,80	0,888	0,911
15	2,08	4,83	20,00	15,60	2,00	0,890	0,935
			40,00	48,32	2,50	0,872	0,916
			60,00	131,98	2,84	0,884	0,928
			70,00	205,04	3,00	0,877	0,921
16	3,02	0,50	20,00	17,60	0,10	0,998	0,999
			40,06	52,44	1,06	0,948	0,973
			60,02	138,44	1,62	0,926	0,950
			70,04	214,70	1,94	0,921	0,945
17	3,09	0,98	20,00	17,30	0,30	0,985	0,990
			40,04	51,06	1,54	0,922	0,929
			60,02	135,66	2,12	0,907	0,914
			70,04	210,12	2,44	0,900	0,907
18	3,34	1,85	20,00	17,10	0,50	0,975	0,985
			40,00	50,38	1,70	0,911	0,921
			60,00	134,76	2,30	0,902	0,912
			70,04	208,84	2,64	0,895	0,905
19	3,12	2,8	20,00	16,70	0,80	0,952	0,972
			40,05	49,44	2,00	0,893	0,911
			60,00	133,36	2,50	0,893	0,911
			70,01	205,58	2,80	0,880	0,898
20	2,97	4,08	20,00	16,40	1,10	0,935	0,967
			40,04	48,50	2,44	0,877	0,907
			60,02	132,00	2,72	0,883	0,913
			70,00	203,8	3,10	0,873	0,902

На основании значений упругости пара были рассчитаны температурные депрессии. Полученная величина давления откладывалась на оси кривой давления чистой воды, и определялась температура. Разница температур, полученная для раствора и воды, составляла искомую величину.

Из кривых (рис. 7, 8, табл. 1), видно, что депрессия раствора сильно зависит от концентрации растворенного силиката натрия; характерно, что изменение депрессии с изменением кремнеземистого модуля небольшое, в то время как повышение концентрации NaOH влияет на депрессию сильнее. С повышением температуры величина депрессии несколько возрастает. Максимальная величина депрессии составляет 5,2°.

Таблица 2

№ пп	Модуль*	Температура измерения в °С	У р а в н е н и е
1	0,52	20,0	$P = -0,83 \text{ н.} + 15,5$
2	0,52	40,1	$P = -0,56 \text{ н.} + 29,75$
3	0,52	60,02	$P = -0,28 \text{ н.} + 39,0$
4	0,52	70,06	$P = -0,21 \text{ н.} + 43,04$
5	1,05	20,0	$P = -1,13 \text{ н.} + 21,88$
6	1,05	40,0	$P = -0,69 \text{ н.} + 36,74$
7	1,05	60,0	$P = -0,28 \text{ н.} + 39,98$
8	1,05	70,0	$P = -0,24 \text{ н.} + 51,46$
9	2,08	20,0	$P = -1,25 \text{ н.} + 23,0$
10	2,08	40,0	$P = -1,25 \text{ н.} + 64,25$
11	2,08	60,0	$P = -0,63 \text{ н.} + 86,75$
12	2,08	70,0	$P = -0,45 \text{ н.} + 96,80$
13	3,1	20,0	$P = -2,50 \text{ н.} + 45,5$
14	3,1	40,0	$P = -1 \text{ н.} + 53,0$
15	3,1	60,0	$P = -0,63 \text{ н.} + 86,75$
16	3,1	70,0	$P = -0,30 \text{ н.} + 64,70$

* Приводятся усредненные значения модулей.

На основании значений упругости пара растворов был произведен расчет активности и коэффициента активности воды растворов силиката натрия. Коэффициент активности с повышением модуля раствора

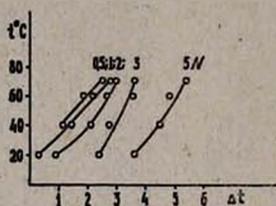


Рис. 7.

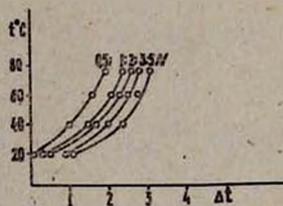


Рис. 8.

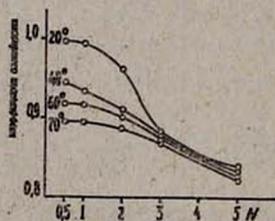


Рис. 9.

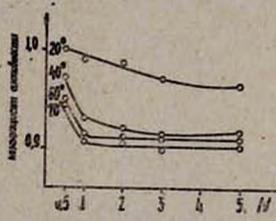


Рис. 10.

и температуры возрастает, приближаясь к 1, но во всех случаях остается меньше 1 [3]. С увеличением нормальности раствора и температуры (рис. 9, 10) коэффициент активности уменьшается, причем, чем выше нормальность, тем меньше температурная зависимость при модуле 0,51, в то время как при модуле 3,0 наблюдается сильное изменение коэффициента активности при переходе от 20 к 40°.

В ы в о д ы

1. Определена упругость паров растворов силиката натрия в широком интервале концентраций, модулей и температуры.

2. На основании найденных значений упругости пара произведен расчет температурной депрессии, активности и коэффициента активности.

Институт химии
Государственного комитета
цветных и черных металлов СССР

Поступило 27 XI 1963

Հ. Գ. Բարայան, Ս. Ս. Մուրադյան և Է. Բ. Հովհաննիսյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

II. Նատրիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշիների առաձգականությունը

Ա. մ փ ո փ ու լ մ

Գրականության մեջ նատրիումի սիլիկատի լուծույթների առաձգականության վերաբերյալ տվյալներ չկան:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է նատրիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշիների առաձգականությունը կոնցենտրացիայի, մոդուլի և ջերմաստիճանի մեծ ինտերվալում:

Նատրիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշու առաձգականությունը որոշվել է կատետամետրով սնվող սնդիկի մանոմետրի միջոցով:

Որոշվել է նատրիումի սիլիկատի $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,5, 1, 2, 3$ հարաբերության և լուրաքանչյուր մոդուլի համար $0,5, 1, 2, 3$ և 5 նորմալականության լուծույթների գոլորշիների ճնշումը: Փորձերը կատարվել են $20, 40, 60$ և 70°C ջերմաստիճաններում: Պարզվել է նատրիումի սիլիկատի գոլորշիների առաձգականության կախումը ջերմաստիճանից, կոնցենտրացիայից և լուծույթի մոդուլից. հաշվված է այդ լուծույթների դեպրեսիան:

Գոլորշիների առաձգականության ստացված արդյունքների հիման վրա կատարված են նատրիումի սիլիկատի լուծույթների, ջրի ակտիվության և ակտիվության գործակցի հաշվումները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян, ЖПХ 34, 2154 (1961).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 185.
3. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов. ГИТТЛ, Москва, 1956, 271.

В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян и М. Г. Экимян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

V. Исследование рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе

Колориметрическое определение рения в виде окрашенного рений-роданидного комплексного соединения широко применялось только в солянокислой среде [1]. Применимость этого метода в серноокислой среде и связанные с этим особенности до последнего времени почти не исследовались. Данное исследование имеет целью изучение свойств и состава рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе.

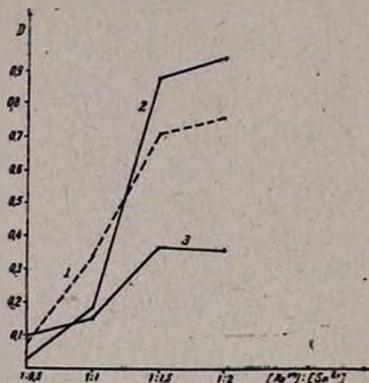


Рис. 1. Система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при постоянной концентрации ReO_4^- и переменной концентрации Sn^{2+} ($C_{\text{NaCNS}} = 0,2 \text{ M}$): 1. В 1 н. H_2SO_4 ; 2. В 2 н. H_2SO_4 ($l = 0,3 \text{ см}$); 3. В 5 н. H_2SO_4 ($l = 0,1 \text{ см}$).

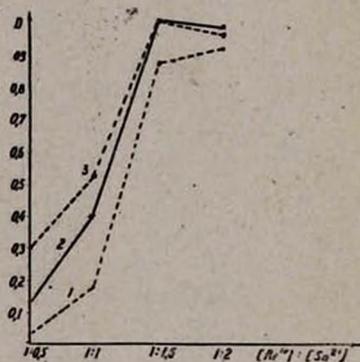
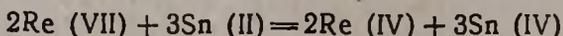


Рис. 2. Система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при постоянной концентрации ReO_4^- и переменной концентрации Sn^{2+} ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ н.}$): 1. В 0,2 н. NaCNS ($l = 0,3 \text{ см}$); 2. В 0,3 н.; 3. В 0,5 н. растворе NaCNS ($l = 0,3 \text{ см}$).

Валентность рения в рений-роданидном комплексном соединении в серноокислых растворах. Ранее [2] было показано, что схема реакции восстановления перрената хлоридом олова (II) в присутствии роданида в солянокислой среде может быть выражена уравнением:



Следовало проверить, не изменяется ли приведенная схема реакции при замене солянокислой среды серноокислой. С этой целью система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ изучалась методом изолярных серий Остромысленского—Джоба в интервале концентрации серной кислоты 1,0—5,0 н., роданида 0,1—0,5 моль/л, при общей концентрации пер-

рената и сульфата олова (II) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения оптической плотности проводились на фотометре Пульфриха при длине волны 428 мкм. Результаты, приведенные на рисунках 1—3, свидетельствуют о том, что при заметном изменении концентрации серной кислоты и роданида схема реакции восстановления перрената оловом (II) остается той же, т. е. полученное в сернокислой среде рений-роданидное комплексное соединение содержит рений в четырехвалентном состоянии.

Спектрофотометрическое исследование рений-роданидного комплексного соединения в сернокислой среде. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, снятая на спектрофотометре СФ—4, приведена на рисунке 4.

Испытуемый раствор содержал серную кислоту в 4 н. концентрации, 3 мл 5%-ного раствора сульфата олова (II)* и избыток роданида натрия.

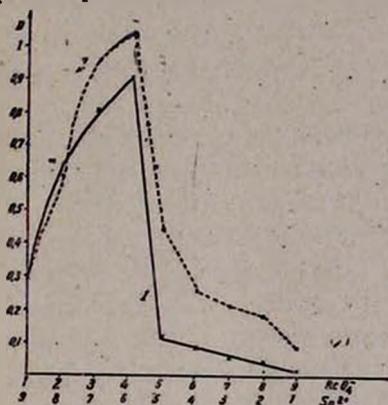


Рис. 3. Изомольярная серия системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при различном избытке роданида ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ н.}$):
1. В 0,1 н.; 2. В 0,3 н. растворе NaCNS ($l = 0,1 \text{ см.}$).

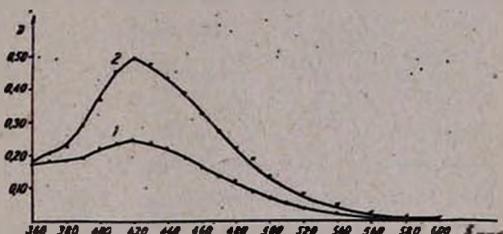


Рис. 4. Абсорбционная кривая рений-роданидного комплексного соединения: 1. В солянокислой среде (4 н.), $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-5}$
2. В сернокислой среде (4 н.). $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Максимальная оптическая плотность в случае большого избытка роданида (0,2 моля) наблюдается в области спектра около 420 мкм, а вся кривая в целом хорошо совпадает с кривой светопоглощения исследуемого комплексного соединения в солянокислой среде (ср. кривые 1 и 2). Последнее обстоятельство указывает на возможность образования, независимо от характера среды, комплекса одного и того же состава. Вместе с тем из приведенных на рисунке 4 кривых (1 и 2) следует, что при равной концентрации рения в обоих растворах оптическая плотность сернокислого раствора значительно выше. Средние молярные коэффициенты светопоглощения (при 420 мкм), рассчитанные на основании ряда измерений, равны для солянокислых растворов ≈ 16000 , а для сернокислых растворов ≈ 32000 . В этой связи

* Раствор сульфата олова (II) готовился растворением 20 г гранулированного (или стружек) олова в концентрированной HCl и дальнейшим нагреванием в присутствии платиновой пластинки. Затем аммиаком осаждали $\text{Sn}(\text{OH})_2$, промывали осадок до удаления Cl^- и растворяли его в разбавленной H_2SO_4 при нагревании. Раствор по отношению к H_2SO_4 должен быть 5—6 н. Титр устанавливался йодометрически в атмосфере CO_2 .

возникает вопрос: не влияет ли хлор-ион на процесс комплексообразования между рением и роданид-ионом? Это влияние может быть обусловлено образованием тройного комплекса, т. е. комплекса, содержащего во внутренней координационной сфере два различных аддента: родан- и хлор-ионы. Кривая светопоглощения этого комплекса аналогична таковой для серноокислых растворов рений-роданидного комплексного соединения, но этот комплекс обладает более низким молярным коэффициентом светопоглощения. В этой связи были поставлены опыты по изучению системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^- - \text{Cl}^-$.

В мерной 25 мл колбе смешивались в различных соотношениях изомолярные растворы перрената калия и хлорида натрия с общей молярной концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Раствор подкисляли серной кислотой (до 2 н. при конечном разбавлении), прибавляли избыток роданида натрия (до 0,2 моля), 3 мл 5%-ного раствора сульфата олова (II), разбавляли водой до метки и через 1 час измеряли оптическую плотность полученного раствора. Для сравнения была аналогичным образом приготовлена и серия растворов рения, содержащая все указанные реактивы, за исключением хлорида натрия. Результаты, приведенные в виде кривых на рисунке 5, опровергают возможность химического взаимодействия между ионами рения, хлора и родана, поскольку при добавлении хлорида в изучаемой системе не наблюдается отклонения от аддитивности. В случае участия хлор-иона в реакции комплексообразования следовало ожидать появления минимума на кривой светопоглощения изомолярной серии. Далее было изучено влияние большого избытка хлор-иона на светопоглощение раствора рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе (рис. 6).

Полученные данные указывают на снижение оптической плотности серноокислого раствора рений-роданидного комплексного соединения под влиянием избытка хлор-иона, причем снижение тем больше, чем выше концентрация добавляемого хлорида. Последнее может быть обусловлено понижением окислительного потенциала $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ — системы и, как следствие этого, дальнейшим восстановлением рения до валентности ниже четырех, образующей с роданидом слабоокрашенные комплексы. Известно, что четырехвалентное олово легко образует комплекс типа $[\text{SnCl}_2]^-$, который прочнее, чем комплекс двухвалентного олова $[\text{SnCl}_4]^-$, и поэтому в присутствии соляной кислоты или хлоридов потенциал системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ сильно понижается. Это было экспериментально доказано Сырокомским, согласно данным которого [3], реальный потенциал системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ в серноокислой среде равен 0,412, а в солянокислой — 0,258 в. Поэтому в серноокислой среде перренат восстанавливается двухвалентным оловом только до четырехвалентного состояния, и наблюдается практически полное развитие окраски комплекса. Резкое повышение оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения имеет место и

в солянокислой среде, если добавлением Fe^{3+} - или Sn^{4+} -иона способствовать повышению окислительного потенциала $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -системы [4].

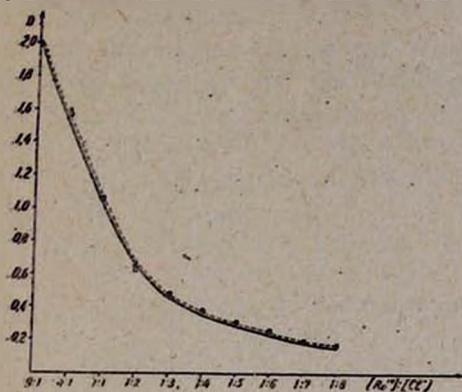


Рис. 5. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{IV}}-\text{Cl}^-$ на фоне избытка роданида (пунктиром обозначен контрольный раствор, не содержащий Cl^- ; общая концентрация Re^{IV} и Cl^- $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Необходимо отметить, что попытка определить методом изомолярных серий число групп SCN^- в роданидном комплексе рения для сернокислых растворов

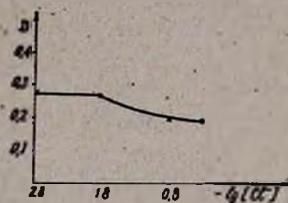


Рис. 6. Влияние избытка хлорида на оптическую плотность рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе ($C_{\text{Re}^{\text{IV}}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

не увенчалась успехом. Образующийся при добавлении олова (II) четырехвалентный рений в отсутствие избытка роданида выпадал из исследуемого раствора в виде гидратированной двуокиси рения. В солянокислой среде это препятствие не возникало, поскольку избыток соляной кислоты удерживал рений в растворе в виде гексахлоррениат-иона $[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

Далее, ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что рений-роданидный комплекс, полученный при большом избытке роданида в сернокислом растворе, имеет анионный характер. Аналогичные результаты были получены при качественном изучении заряда комплекса методом миграции при электролизе в U-образной трубке, а также на бумаге.

Из всего вышеизложенного следует сделать основной и важный для колориметрического определения рения вывод: для повышения чувствительности указанного метода определения рения в два раза следует пользоваться сернокислым раствором.

Выводы

1. Восстановление сернокислых растворов перрената двухвалентным оловом в присутствии избытка роданида приводит к образованию роданидного комплексного соединения четырехвалентного рения.

2. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе аналогична таковой для солянокислых растворов ($\lambda_{\text{мк.}} = 420$ мкм).

3. Коэффициент молярного светопоглощения растворов рений-роданидного комплексного соединения в 4 н. растворе серной кислоты равен 32000, т. е. в 2 раза больше, чем для солянокислых растворов.

4. Восстановление солянокислых растворов перрената двухвалентным оловом в присутствии избытка роданида частично приводит к образованию слабоокрашенных роданидных комплексных соединений рения с валентностью ниже четырех.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 II 1964

Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուսեղյան և Մ. Գ. Հեֆիմյան

ՌԵՆԻՈՒՄ-ՌՈՂԻԱՆԱԿԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

V. Ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացությունը ուսումնասիրությունը
ծծմբաթթվական լուծույթում

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացության հատկությունները և բաղադրությունը ծծմբաթթվական միջավայրում դեռևս ուսումնասիրված չեն։ Օստրոմիսլենսկու — Ջորջի իզոմոլյար սերիանների եղանակով ապացուցված է, որ ռենիումի արժեքականությունը ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացության մեջ հավասար է 4-ի։ Որպես առաջացող կոմպլեքսի հիմնական բնութագիրը ուսումնասիրված է ռենիում-ռողանական կոմպլեքսի լուսակլանման կորը։ Վերջինս էքսպերիմենտալ տվյալների համաձայն համընկնում է աղաթթվային միջավայրում հանված լուսակլանման կորի հետ (Նախ. — 420 մմ)։ Ռենիում-ռողանական կոմպլեքս պարունակող լուծույթների լուսակլանման գործակիցը ծծմբաթթվական միջավայրում 32000 է։ Այսպիսով հաստատվում է, որ հիշված կոմպլեքսի օպտիկական խտությունը աղաթթվային միջավայրում երկու անգամ ցած է, քան ծծմբաթթվական միջավայրում։

Օստրոմիսլենսկու — Ջորջի իզոմոլյար սերիանների եղանակով ապացուցված է, որ աղաթթվային միջավայրում գոյացող կոմպլեքսը իր բաղադրության մեջ քլոր չի պարունակում։ Դրա հետ միասին մեծ քանակությամբ քլոր-իոնի ավելացումը գունաթափում է ռենիում-ռողանական կոմպլեքսի ծծմբաթթվական լուծույթները։ Այդ երևույթը բացատրվում է քլորիդների ներկայությամբ $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -սխեմիի օքսիդացնող պոտենցիալի իջեցմամբ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Geilmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 208, 217 (1932).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957); В. М. Тараян, М. Г. Экимян, ДАН АрмССР 27, 33 (1958); В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Л. Г. Хачатрян, ДАН АрмССР 33, 169 (1961); В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964).
3. В. С. Сырокожский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. 18, 11 (1950).
4. В. М. Тараян, Н. С. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 435 (1961).

А. А. Абрамян и А. А. Кочарян

Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях

При определении углерода и водорода в серусодержащих органических соединениях в качестве поглотителей серы рекомендуются окись меди [1], асбест с двуокисью свинца [2], окись кальция [3] и металлическое серебро [4]. Окислы серы поглощаются также хромокислым свинцом, ванадатом серебра и другими веществами. Двуокись свинца почти не применяется, ибо при высокой температуре легко корродирует кварцевые трубки и поглотительные аппараты. Металлическое серебро при высоких температурах (700—900°) также корродирует кварцевую трубку сожжения и поглотительные аппараты. Применению металлического серебра для поглощения окислов серы посвящены многочисленные работы. Поглощение окислов серы металлическим серебром при высоких температурах (650—800°) с успехом осуществляется методом Коршун и Шевелевой [5], которые весовым методом определяли углерод, водород и серу из одной навески вещества.

Малисса [6] сжигает органическое соединение в кварцевой трубке в быстром токе кислорода. Продукты сожжения поглощаются соответствующими растворами. Содержание углерода, водорода и серы в органических соединениях определяется кондуктометрически.

В одной из своих работ Федосеев и Лагошная [7] предложили методику определения серы в органических соединениях, по которой окислы серы улавливаются окислами металлов и силикатами. Авторы нашли, что наилучшим поглотителем окислов серы является силикат натрия. Этим способом можно одновременно определить углерод, водород и серу в одной навеске. Однако далее Федосеев [8] показал, что силикаты натрия и калия гигроскопичны и подвергают коррозии кварцевую аппаратуру. С этой стороны лучше зарекомендовали себя силикаты бария, кальция, стронция и кадмия, которые при температуре 700—800° количественно поглощают окислы серы. Эти силикаты можно использовать при одновременном определении углерода, водорода и серы из одной навески анализируемого вещества. Окислы серы можно поглощать внутри трубки сожжения в лодочках, которые наполнены силикатом, или вне трубки, в особых кварцевых аппаратах, которые с помощью шлифа присоединены носовой частью к трубке сожжения. Марголис и Егорова [9] для одновременного определения углерода, водорода и серы в органических соединениях проводили поглощение окислов серы при температуре 600—700° вне трубки,

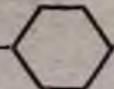
кварцевым поглотительным аппаратом, наполненным силикатом стронция. Вещество сжигалось в кварцевой пробирке в трубке сожжения при скорости тока кислорода 15—20 мл/мин. Точность определения всех трех элементов $\pm 0,2-0,3\%$.

Федосеев проводил свои исследования в полумикромасштабе с навесками от 0,04 до 0,09 г. Исходя из исследований Федосеева [8], нами изучена возможность применения силикатов кадмия в качестве поглотителей окислов серы при совместном микроопределении углерода, водорода и серы в органических соединениях. Изучение показало, что силикат кадмия является одним из лучших поглотителей окислов серы.

Экспериментальная часть

К определенному объему 10%-ного раствора силиката натрия добавляли необходимое количество $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. После фильтрования осадок силиката кадмия промывали до освобождения от следов NO_3^- . 10 г мелкого волокнистого асбеста смачивали водой, добавляли 50 г воздушно-сухого силиката кадмия, смесь тщательно перемешивали до получения густого теста, которое пропускали через сито с отверстиями в 3 мм; готовили гранулы, которые прокаливали 3—4 часа в муфельной печи при температуре 700—800°. Готовые гранулы хранили в банках с резиновыми пробками. Кварцевые поглотительные аппараты наполняли силикатом кадмия, клали асбестовый тампон, присоединяли к носовой части трубки сожжения и 1—2 часа прокаливали в токе кислорода при температуре 700—800°. Количество поглотителя, находящегося в поглотительном аппарате, $\sim 3,5$ г, а силиката кадмия—2,8 г. Такое количество поглотителя поглощает примерно 95—100 мг SO_2 . Одного наполнения поглотительного аппарата достаточно для 50—55 микроопределений. Для совместного определения углерода, водорода и серы в органических соединениях применяли аппарат, используемый для одновременного определения углерода, водорода и галогенов по методу Коршун и Шевелевой [5].

Взвешенный кварцевый аппарат с силикатом кадмия присоединяется к трубке для сожжения, потом присоединяются поглотительные аппараты для воды и уголекислоты. Если органическое соединение содержит азот, то между поглотителями для H_2O и CO_2 ставят поглотительный аппарат для окислов азота. Поглотительный аппарат для окислов серы нагревают до 700—800°, и пропускают через систему кислород в течение 10—12 минут со скоростью 30 мл/мин. Далее скорость прохождения кислорода снижают до 17—20 мл/мин, после чего вводят в трубку для сожжения стаканчик с навеской (3—4 мг) анализируемого вещества и сжигают. Сжигание длится 20—25 минут. Затем с той же скоростью пропускают в течение 5 минут кислород. Отделяют поглотительные аппараты для H_2O и CO_2 . Удаляют электроду, через поглотительный аппарат для окислов серы продолжают

Вещество	Навеска в мг	вычис-
		лено
сульфаниловая кислота $H_2NC_6H_4SO_3H$	3,908	41,57
	3,885	
	3,795	
	3,396	
бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$	4,107	45,79
	3,550	
	4,120	
	3,209	
тиомочевина $CS(NH_2)_2$	3,708	15,79
	3,485	
	3,178	
	3,773	
фениловый эфир 1,4-циклогександи- сульфоокислоты $C_6H_5OSO_2$  $SO_2OC_6H_5$	3,365	54,54
	3,062	
	3,905	
	3,233	

Таблица

С в %		Н в %			S в %		
найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
41,74	+0,17	4,04	4,30	+0,26	18,53	18,34	-0,19
41,46	-0,11		4,09	+0,05		18,20	+0,33
41,28	-0,29		4,10	+0,06		18,58	+0,05
41,41	-0,16		4,12	+0,08		18,88	+0,35
45,62	-0,17	4,45	4,20	-0,25	20,03	19,73	-0,30
45,73	-0,06		4,39	-0,06		20,30	+0,27
45,83	+0,04		4,51	+0,05		20,35	+0,32
45,79	-0,00		4,25	-0,20		19,92	-0,11
15,94	+0,15	5,33	5,53	+0,20	42,10	41,80	-0,30
15,95	+0,16		5,27	-0,06		42,09	-0,02
15,83	+0,04		5,12	-0,21		42,20	+0,10
15,93	+0,14		5,11	-0,22		42,17	+0,07
54,30	-0,24	5,02	5,22	+0,20	16,18	15,90	-0,28
54,56	+0,02		5,26	+0,24		16,30	+0,12
54,70	+0,16		5,20	+0,18		16,07	-0,11
54,33	-0,21		5,18	+0,16		16,11	-0,07

пропускать кислород еще в течение 10 минут, а потом отделяют его. Поглотительные аппараты для H_2O , CO_2 и серы взвешивают через 13, 16 и 20 минут соответственно.

Результаты анализа некоторых серусодержащих органических соединений приведены в таблице. Точность определения углерода, водорода и серы $\pm 0,30-0,35\%$

В ы в о д

Показано, что полумикрометод Федосеева для одновременного определения углерода, водорода и серы в серусодержащих органических соединениях с применением в качестве поглотителя силиката кадмия может быть использован и в микромасштабе.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IX 1963

Ս. Ս. Յ.բրահամյան և Ս. Ս. Գոչարյան

ԱԾԻԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԾԾՈՒՄԲԻ ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿՅԱ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի համատեղ որոշման ժամանակ ծծումբի օքսիդները կլանելու համար օդտագործում են տարբեր կլանիչներ. ամենից լայն կիրառություն է ստացել մետաղական արծաթը, որը բարձր շերմաստիճանում ($650-800^\circ$) քանակապես կլանում է ծծումբի օքսիդները:

Ֆեդոսեևը և Լագոշնյան առաջարկում են ծծումբի օքսիդները կլանելու համար օդտագործել մետաղների օքսիդներ կամ սիլիկատներ:

Մարգրիտը և Եգորովան օրգանական միացությունների մեջ ածխածինը, ջրածինը և ծծումբը միաժամանակ որոշելու համար ծծումբի օքսիդները կլանել են ստրոնցիումի սիլիկատով:

Ելնելով Ֆեդոսեևի ուսումնասիրություններից, մեր այս աշխատանքում օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի համատեղ որոշման ժամանակ ծծումբի օքսիդները կլանել ենք կադմիումի սիլիկատով, որը $700-800^\circ$ -ում քանակապես կլանում է ծծումբի օքսիդները: Բոլոր երեք էլեմենտներն էլ որոշում ենք կշռալին եղանակով: Ծծումբի օքսիդները կլանվում են ալյուման խողովակից դուրս կվարցե հատուկ ապարատում, որը շիֆով միացած է ալյուման խողովակի քթամասին: Կլանող ապարատում եղած կլանիչի (ասբեստ՝ ժածկված կադմիումի սիլիկատով) կշիռը $3,4-3,6$ գ է, որի մեջ կադմիումի սիլիկատը՝ մոտ $2,7-2,8$ գ: Կլանող ապարատի մեկ լցումը բավարարում է $50-55$ անալիզի կատարմանը և կլանում է մոտ $9,5-10,0$ մգ SO_2 :

Ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,30-0,35\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Heintz*, Pogg. Ann. **71**, 145 (1847); **85**, 424 (1852).
2. *Warren*, Z. anal. Chem. **5**, 169 (1866).
3. *Brügelman*, Z. anal. Chem. **15**, 1 (1876).
4. *M. Dennstedt*, Ber. **30**, 1950 (1897).
5. *М. О. Коршун, Н. С. Шевелева*, ДАН СССР **80**, 63 (1948).
6. *Н. Mallssa*, Mikrochim. Acta **1980**, 127; Z. anal. Chem. **181**, 39 (1961).
7. *П. Н. Федосеев, Р. М. Лагошная*, ЖАХ **9**, 224 (1954).
8. *П. Н. Федосеев*, ЖАХ **13**, 193 (1958).
9. *Е. И. Марголис, Н. Ф. Егорова*, Вестник МГУ **4**, 211 (1958).

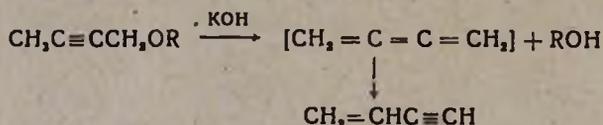
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян и Ш. Л. Миджоян

Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами

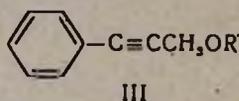
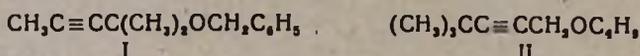
II. Исследование реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом

Ранее [1] одним из нас было показано, что эфиры с бутин-2-ильным радикалом при нагревании с едким кали претерпевают своеобразное расщепление, в результате которого образуется винилацетилен. Предполагалось, что отщепление спирта происходит из положений 1,4.



где R = алкил или арил

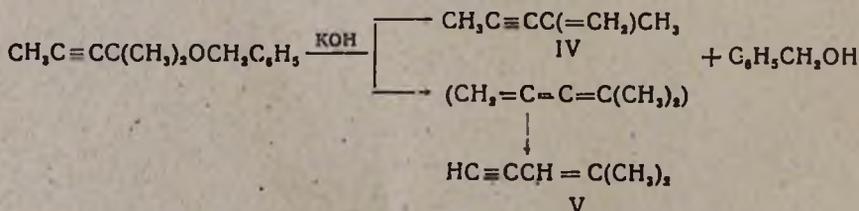
Для подтверждения наших взглядов были синтезированы и подвергнуты воздействию едкого кали следующие эфиры:



где R = C₂H₅; C₄H₉

Все эфиры синтезированы впервые.

При расщеплении соединения (I) допускались две возможности отщепления бензокси-группы с водородом—из положений 1,4 или 4,5:



В результате расщепления получается только один углеводород, физические константы которого совпадают с указанными в литературе для 4-метилпентен-3-ина-1 (V). Кроме того, этот углеводород под действием реактива Илосвая полностью превращается в ацетиленид меди, а при гидратации образует окись мезитила [2]:

Неудачную попытку Буховца [4] расщепить диэтиловый эфир тетрафенилбутиндиола спиртовым раствором щелочи можно объяснить именно отсутствием атомов водорода как у кислорода, так и у четвертого атома углерода.

Экспериментальная часть

Синтез 4-метил-4-бензоксипентина-2. К 25,2 г (0,45 моля) едкого кали прибавлялось 30 г (0,3 моля) 4-метилпентин-2-ола-4 (синтезированного из метилацетилен и ацетона действием едкого кали известным методом [5]; т. кип. $129-133^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 0,9876) и 38 г (0,3 моля) хлористого бензила. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при температуре $55-65^{\circ}$ в течение 9 часов (при нагревании выше 65° , как это было показано отдельным опытом, происходит расщепление метилпентинола под действием едкого кали на исходные продукты—метилацетилен и ацетон). После обработки продуктов реакции водой и сушки выделенного масляного слоя получено 37,1 г бензилового эфира 4-метилпентин-2-ола-4, кипящего в пределах $128-133^{\circ}$ при 24 мм. Физические константы, данные анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-этокси-3-фенилпропина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 24 г металлического магния и 109 г (1 моль) бромистого этила в 150 мл абсолютного эфира, прибавлялось 102 г (1 моль) фенилацетилен (по каплям в течение 5,5 часов). На полученный таким образом фенилацетиленилмагнийбромид в присутствии 0,1 г CuCl в течение 5 часов при температуре кипения реакционной смеси прибавлялось 94,5 г хлорметилэтилового эфира (т. кип. 79° при 680 мм), растворенного в равном объеме абсолютного эфира. После прибавления всего количества хлорметилового эфира перемешивание продолжалось еще 1 час. Смесь оставлялась на ночь, обрабатывалась ледяной водой, выделенное масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к отделенному маслу. После сушки над безводным сернокислым натрием и отгонки эфира фракционной перегонкой было выделено 38,7 г 1-этокси-3-фенилпропина-2 с т. кип. $111-113^{\circ}$ при 10 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-бутоксн-3-фенилпропина-2 осуществлен аналогично синтезу 1-этокси-3-фенилпропина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 20,9 г (0,87 г-ат.) металлического магния и 95,8 г бромистого этила, прибавлялось 88,6 г (0,87 моля) фенилацетилен, а затем 94,5 г (0,87 моля) хлорметилбутилового эфира (т. кип. 128° при 680 мм). Выделено 56,4 г 1-бутоксн-3-фенилпропина-2 с т. кип. $147-149^{\circ}$ при 17 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-бутоксн-4,4-диметилпентина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 14,6 г (0,6 г-ат.) металлического магния и 66,5 г (с

Ацетиленовые эфиры	Т. кип. в °С/мм	Выход в %	Эмпирическая формула
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	128—133/24	70,2	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$
 - $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	111—113/10	23,3	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$
 - $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	147—149/17	34,4	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$
$\text{CH}_3)_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	57—57,5/4	51	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$

Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		А н а л и з в %			
		найдено	вычислено	С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,5070	0,9596	58,19	58,27	82,76	82,97	8,44	8,51
1,5404	0,9982	51,17	49,04	82,80	82,50	6,90	7,50
1,5339	0,9737	60,12	58,27	82,87	82,97	8,52	8,51
1,4290	0,8210	52,73	52,64	79,31	78,56	11,69	11,90

10%-ным избытком) бромистого этила в 100 мл абсолютного эфира, по каплям прибавлялось 50 г (0,61 моля) *трет*-бутилацетилена (т. кип. 37,7° при 680 мм). Во избежание потери *трет*-бутилацетилена капельная воронка была присоединена через тройник к обратному холодильнику, присоединенному к реакционной колбе и охлаждаемому до 0°. При подаче *трет*-бутилацетилена наблюдалось сильное само-разогревание. Охлаждением водяной баней температура реакционной смеси поддерживалась не выше 32°. После подачи всего углеводорода (в течение 4,5 часов) на полученный *трет*-бутилэтилмагнийбромид в присутствии 0,1 г CuCl подавалось 74,7 г (0,61 моля) хлорметилбутилового эфира, смешанного с равным объемом эфира. Дальнейшее проведение реакции, обработка и выделение эфира аналогичны получению предыдущих эфиров. Выделено 52,8 г 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2 с т. кип. 57—57,5° при 4 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Строение полученного эфира было подтверждено ИК-спектром, полученным на приборе ИКС-14. При этом были обнаружены полосы поглощения при 2257 см⁻¹ (тройная связь), 1458 см⁻¹ (CH₃-группа), 1120 см⁻¹ (C—O—C-связь)*.

Расщепление 4-метил-4-бензоксипентина-2. В колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и дефлегматором с короткой насадкой, присоединенной к прямоточному холодильнику с приемником, отвод которого соединен с газгольдером, к 42 г (0,75 моля) порошкообразного едкого кали при перемешивании добавлялось по каплям 47 г (0,25 моля) 4-метил-4-бензоксипентина-2. Смесь постепенно нагревалась на водяной бане. При 120° началась отгонка легкокипящей жидкости (показание термометра в дефлегматоре 78—79°). После замедления отгонки продукта температура реакционной смеси постепенно повышалась до 160°; реакция велась до прекращения отгонки жидкости. В колбе оставалась густая, затвердевшая на стенках масса. В ходе нагревания выделяется и водород, который был собран в газгольдере. Собрано 3 л водорода (0°, 760 мм). При повторной перегонке отгона получается 15,7 г однородного вещества, кипящего при 78—79° при 680 мм.

Оставшаяся в реакционной колбе масса обрабатывалась водой, масляный слой после сушки над сернокислым натрием фракционировался. Выделено 4,65 г вещества с т. кип. 127—130° при 23 мм; n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 0,9589, являющегося исходным эфиром, и 6,7 г бензилового спирта с т. кип. 201—202°; n_D^{20} 1,5395; d_4^{20} 1,0420.

Из водного слоя, после подкисления разбавленной серной кислотой и экстрагирования эфиром, выделено 17,7 г кристаллов бензойной кислоты с т. пл. 122° (после перекристаллизации из эфира).

Определение физических констант и элементарный анализ полученного углеводорода показали: т. кип. 78—79° при 680 мм; n_D^{20} 1,4504; d_4^{20}

* Спектр снят в Ереванском филиале ВНИИСК Э. Ажанджяном.

0,7648. M_{RD} найдено 28,13, вычислено для C_8H_8 $|\equiv 27,44$ (допустимая экзальтация молекулярной рефракции для ениновых углеводов равняется единице [6]).

Найдено %: С 89,76; Н 10,16

Для C_8H_8 . Вычислено %: С 90,00; Н 10,00.

Физические константы близки к данным, приведенным в литературе для углеводорода 4-метилпентен-3-ина-1 [2].

Вещество действием раствора Илосвая полностью превращается в желтый ацетиленид меди. Из 10 г вещества после промывки эфиром и сушки получено 17,1 г ацетиленида, что составляет 95,4% теории. После отгонки эфира, применяемого для промывки, в колбе не оказалось остатка.

Гидратация углеводорода в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты по известной прописи [7] приводит к окиси мезитила с т. кип. 125° при 680 мм; n_D^{20} 1,4471; d_4^{20} 0,8787; получен семикарбазон с т. пл. 163°. Физические константы полученной окиси мезитила и температура плавления ее семикарбазона соответствуют приведенным в литературе данным [8].

Выход углеводорода 4-метилпентен-3-ина-1 (α,α -диметилвинилацетилена), считая на израсходованный при расщеплении 4-метил-4-бензоксипентин-2, составляет 89,2% теории. Выход выделенного бензилового спирта 27,5%.

Количество бензилового спирта, превращенного в бензойную кислоту, 15,1 г, что соответствует 62,1% выходу бензилового спирта.

Выход бензойной кислоты (17,1 г), считая на невыделенное количество бензилового спирта (18,6 г), составляет 89,9%.

Выяснение возможности расщепления 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2. В круглодонной двухтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, конец которого соединен со счетчиком, бралось 14 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали и 33,6 г (0,2 моля) 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2. Смесь при перемешивании нагревалась на масляной бане в течение 5,5 часов при постепенном повышении температуры от 100 до 150°. При этом выделения легколетучих жидкостей и газов не наблюдалось. Продукт в колбе потемнел. Реакционная смесь обрабатывалась водой, масляный слой отделялся и водный слой экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт присоединялся к маслу. После сушки и отгонки эфира перегонкой выделено 27,6 г вещества с т. кип. 57—59° при 4 мм; n_D^{20} 1,4293; d_4^{20} 0,8300, которое является исходным 1-бутокси-4,4-диметилпентином-2. В перегонной колбе осталось около 3 г вещества черного цвета.

Сравнение ИК-спектров 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2 до и после опыта показало их идентичность.

Выяснение возможности расщепления 1-этокси- и 1-бутокси-3-фенилпропинов-2. Аналогично опыту с 1-бутокси-4,4-диметилпен-

тином-2 47 г (0,25 моля) 1-бутокси-3-фенилпропина-2 награвались с 18,5 г (0,33 моля) порошкообразного едкого кали.

В результате получено обратно 39,1 г исходного эфира с т. кип. 146—149° при 17 мм; n_D^{20} 1,5329 и смолистый остаток в колбе—2,4 г.

Аналогичные результаты получены и при действии порошкообразного едкого кали на 1-этокси-3-фенилпропин-2.

Выводы

1. Для изучения открытой ранее реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом синтезированы и подвергнуты действию едкого кали эфиры, содержащие радикал с тройной связью в β, γ -положении.

2. Установлено, что при нагревании 4-метил-4-бензоксипентина-2 с порошкообразным едким кали получается углеводород винилацетиленового ряда, являющийся результатом 1,4-расщепления.

Эфиры, лишённые водородных атомов у четвертого углерода, в соответствующих условиях не подвергаются расщеплению.

3. Таким образом, при расщеплении эфиров, содержащих бутин-2-ильный радикал, атомы водорода, стоящие в положении 1, не играют роли. Кроме того, если в эфире есть возможность как 1,4-расщепления, так и расщепления 1,2, то отщепление молекулы спирта происходит только из положений 1,4.

Ереванский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука

Поступило 12 IX 1963

Գ. Մ. Մկրյան և Շ. Լ. Միջոյան

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

II. Բուտին-2-ի ադիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման
ռեակցիայի հետազոտությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Դեռ 1948 թ. հայտնաբերված բուտին-2-ի ադիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման ռեակցիայի հետազոտման նպատակով սինթեզված են β, γ -դրոթյամբ ացետիլենային կապ պարունակող չորս եթերներ և ենթարկված են փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությանը:

Ցույց է տրված, որ 4-մեթիլպենտին-2-իլ-բենզիլ եթերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ տաքացնելիս ստացվում է միայն 1,4-ճեղքման արդյունքը՝ հանդիսացող վինիլացետիլենային ածխաջրածին՝ 4-մեթիլպենտեն-3-ին-1-ը: Մյուս եթերները (1-ալկոքսի-3-ֆենիլպրոպին-2-ը և 1-ալկոքսի-4,4-դի-մեթիլպենտին-2-ը), որոնք զրկված են չորրորդ ածխածնի մոտ ջրածնի ատոմներից, համապատասխան պայմաններում ճեղքման չեն ենթարկվում:

Նշված փաստերը թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ բուտին-2-իլ առ-
դիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման ժամանակ 1-դիրքում կանգնած
ջրածնի ատոմները ոչ մի դեպ չեն կատարում: Միաժամանակ ապացուցված
է, որ երբ ացետիլենային առդիկալ պարունակող եթերը ունի ինչպես 1,4, այն-
պես էլ 1,2 ճեղքման հնարավորություն, ապա սպիրտի մոլեկուլի պոկումը
տեղի է ունենում միայն 1,4-դիրքից:

1,4-Ճեղքման ուսկցիայի հնարավորությունը պայմանավորված է չոր-
րորդ աստիճանի մոտ կանգնած ջրածնի ատոմների որոշակի արտահայտված
պրոտոնիզացիայով, որը հետևանք է ալկոքսի խմբի հետ զուգակցված ացե-
տիլենային կապի ազդեցության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР 9, 111 (1948).
2. Б. С. Купин, А. А. Петров, Труды Ленинградского технологического института
им. М. В. Ломоносова 80, 70 (1960) [РЖХ 1961, 12Ж72].
3. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 4, 79 (1947); Г. М. Мкрян, В. О. Ба-
баян, Н. А. Папазян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 5, 17 (1952).
4. С. В. Буховец, ЖОХ 11, 1046 (1941).
5. А. И. Захарова, ЖОХ 17, 686 (1947).
6. N. F. Anzilotti, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc. 61, 572 (1939); G. H. Jeffery, A. J.
Vogel, J. Chem. Soc. 1948, 674.
7. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ 13, 1464 (1940).
8. F. J. Wilson, I. M. Hellbron, J. Chem. Soc. 103, 377 (1913).

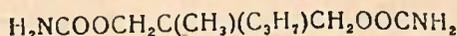
О. Л. Мнджоян и Г. М. Погосян

Синтез производных аминов

XV. Некоторые алкилендиоловые эфиры замещенных карбаминowych кислот

Производные карбаминовой кислоты характеризуются широким спектром биологического действия, зависящего от состава и строения этих производных. Соединения ряда карбаминовой кислоты синтезировались и исследовались в Институте тонкой органической химии АН АрмССР. Результаты химиотерапевтического исследования метиловых эфиров алкил-*n*-алкоксибензил- [1] и алкил-5-алкоксиметил-2-фурфурил-2-карбаминowych кислот [2] говорят о том, что некоторые ароматические и гетероциклические производные карбаминовой кислоты обладают противоопухолевыми свойствами, причем активность и токсичность препаратов зависят от состава и строения алкоксильной группы [3].

Одним из наиболее интересных производных карбаминовой кислоты является мепротан (2-метил-2-*n*-пропил-1,3-пропандиолдикарбамат) [4]:

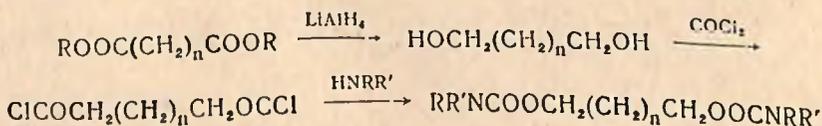


Этот препарат оказывает успокаивающее влияние на центральную нервную систему, усиливает действие снотворных, обладает выраженной противосудорожной активностью, несколько снижает температуру тела и в относительно больших дозах расслабляет скелетную мускулатуру.

Нами синтезированы структурные аналоги мепротана—производные карбаминовой кислоты и алкилендиолов общего строения:



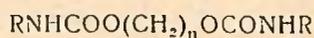
Получение этих соединений осуществлялось взаимодействием соответствующих дихлорэфиров и аминов в среде абсолютного бензола. Алкилендиоловые эфиры хлоругольной кислоты были получены взаимодействием фосгена и соответствующих гликолей в среде толуола, а необходимые гликоли—восстановлением этиловых эфиров дикарбоновых кислот:



Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—2. Элементарный анализ этих соединений

произведен сотрудниками аналитического отдела ИТОХ Тонаканян и Мегроян. Данные фармакологических и химиотерапевтических исследований будут опубликованы отдельно.

Таблица I

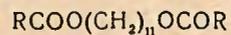


R	n	Выход в %	Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	А н а л и з в %					
					С		Н		N	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	2	88,6	167—168	C ₄ H ₈ O ₄ N ₂	32,46	32,43	5,20	5,40	18,68	18,91
C ₆ H ₅	2	84,3	155—156	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₂	64,16	64,00	5,55	5,33	9,63	9,33
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2	74,2	132—133	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₂	65,97	65,85	6,07	6,09	8,85	8,53
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	2	82,2	112—113	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂	59,82	60,00	5,27	5,55	7,95	7,77
C ₆ H ₅ CH ₂	2	68,5	151—152	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	65,59	65,85	6,17	6,09	8,32	8,53
H	4	92,6	198—199	C ₈ H ₁₂ O ₄ N ₂	40,86	40,90	6,85	6,81	15,70	15,90
C ₆ H ₅	4	89,9	181—182	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ N ₂	66,19	65,85	5,85	6,09	8,24	8,53
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4	90,9	163—164	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂	67,06	67,41	7,04	6,74	8,09	7,86
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	4	98,0	104—105	C ₂₀ H ₂₄ O ₆ N ₂	61,68	61,85	6,01	6,18	7,50	7,21
C ₆ H ₅ CH ₂	4	89,6	144—145	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂	67,38	67,41	6,74	6,74	7,67	7,86
H	8	97,6	179—180	C ₁₀ H ₂₀ O ₄ N ₂	51,78	51,72	8,41	8,62	12,40	12,07
C ₆ H ₅	8	94,6	169	C ₂₂ H ₂₆ O ₄ N ₂	68,71	68,75	7,50	7,29	6,91	7,29
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	8	98,6	137—138	C ₂₄ H ₃₂ O ₄ N ₂	69,64	69,66	8,08	7,76	6,51	6,79
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	8	85,3	90—91	C ₂₄ H ₃₂ O ₆ N ₂	64,88	64,86	7,16	7,20	6,39	6,30
C ₆ H ₅ CH ₂	8	89,0	130—132	C ₂₄ H ₃₂ O ₄ N ₂	70,28	69,90	7,74	7,76	6,48	6,79
H	9	96,69	148—149	C ₁₁ H ₂₂ O ₄ N ₂	53,50	53,65	8,95	8,94	11,18	11,38
C ₆ H ₅	9	94,3	119—120	C ₂₃ H ₃₀ N ₄ O ₂	69,11	69,34	7,64	7,54	6,76	7,03
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	9	99,9	122—123	C ₂₅ H ₃₄ O ₄ N ₂	70,28	70,42	8,26	7,98	6,28	6,57
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	9	85,6	85—86	C ₂₅ H ₃₄ O ₆ N ₂	65,19	65,50	7,12	7,42	6,15	6,11
C ₆ H ₅ CH ₂	9	94,3	119—120	C ₂₅ H ₃₄ O ₄ N ₂	70,68	70,42	7,50	7,98	6,39	6,57
H	10	99,9	157—158	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	55,13	55,38	9,21	9,23	10,44	10,77
C ₆ H ₅	10	90,0	160—161	C ₂₄ H ₃₂ O ₄ N ₂	69,81	69,66	7,92	7,76	6,40	6,79
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10	91,2	134—135	C ₂₆ H ₃₆ O ₄ N ₂	70,63	71,00	7,95	8,18	6,03	6,36
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	10	93,5	91—92	C ₂₆ H ₃₆ O ₆ N ₂	65,80	66,10	7,52	7,62	6,10	5,93
C ₆ H ₅ CH ₂	10	91,2	132—133	C ₂₆ H ₃₆ O ₄ N ₂	71,22	71,00	8,37	8,18	6,22	6,36

Экспериментальная часть

Получение хлоругольного эфира октандиола-1,8. В круглодонную трехлитровую колбу, снабженную трубками для отвода и привода газа и капельной воронкой, помещался 1 л сухого толуола, прибор взвешивался. Затем колба охлаждалась в бане со льдом и через толуол пропускался фосген до привеса в 148,5 г (1,5 моля). Отходящие газы проходили через склянку с толуолом, затем через раствор

Таблица 2



R	n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Эмпирическая формула	MR _D		А н а л и з в %					
								найдено	вычислено	С		Н		N	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
N(C ₂ H ₅) ₂	2	68,3	180—182	20	1,0363	1,4450	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	66,865	67,108	55,62	55,38	9,24	9,23	11,15	10,76
	2	33,1	165—170	10	1,1272	1,4780	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ N ₂	71,403	71,924	59,25	59,15	8,79	8,45	9,96	9,85
N(C ₂ H ₅) ₂	8	90,5	198—199	2	0,9820	1,4520	C ₁₈ H ₃₆ O ₄ N ₂	94,634	94,816	62,98	62,79	10,73	10,46	7,98	8,14
	8	62,5	205—206	4	1,0345	1,4760	C ₂₀ H ₄₀ O ₄ N ₂	100,459	99,652	64,91	65,21	10,18	9,78	7,68	7,61
N(C ₂ H ₅) ₂	9	57,9	227—228	4	0,9794	1,4520	C ₁₉ H ₃₈ O ₄ N ₂	99,738	99,434	63,84	63,68	10,70	10,61	7,47	7,82
	9	56,8	262—263	3	1,9291	1,4763	C ₂₁ H ₄₂ O ₄ N ₂	104,895	104,270	65,79	65,97	9,99	9,94	7,18	7,33
N(C ₂ H ₅) ₂	10	47,4	246—248	8	0,9766	1,4520	C ₂₀ H ₄₀ O ₄ N ₂	104,899	104,052	64,72	64,51	10,53	10,75	7,32	7,52
	10	51,1	285—286	5	1,0249	1,4765	C ₂₂ H ₄₄ O ₄ N ₂	109,217	108,888	66,42	66,67	9,87	10,10	6,95	7,07

едкого натра для нейтрализации. После получения необходимого привеса реакционная колба отсоединялась от баллона с фосгеном и в свободный тубус вставлялись мешалка и капельная воронка (последняя применяется в случае жидких гликолей). Далее при перемешивании порциями добавлялось 146 г (1 моль) октандиола-1,8, причем температура реакционной смеси поддерживалась ниже 20°; перемешивание продолжалось еще в течение 1 часа при комнатной температуре, и смесь оставлялась на ночь. Полученный раствор упаривался на водяной бане в слабом вакууме водоструйного насоса для удаления хлористого водорода, избытка фосгена и толуола. Остаток перегонялся в вакууме. Собиралась фракция, кипящая при 148—149°/2 мм. Выход 255,6 г (94,3%). Все работы проводились в вытяжном шкафу. Остальные хлорэфиры были получены таким же способом.

Получение фенилуретана октандиола-1,8. К смеси 17 г (0,063 моля) хлоругольного эфира октандиола-1,8 и 70 мл 2 н. раствора едкого натра через капельную воронку добавлялось при перемешивании 11,7 г (0,126 моля) анилина. При этом выпадал белый осадок. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Полученное вещество отсасывалось, тщательно промывалось водой и высушивалось на воздухе. Выход 22,7 г (94,6%). Т. пл. 163° (из этилового спирта). Остальные производные карбаминовой кислоты были получены вышеприведенным способом.

В ы в о д

Взаимодействием аминов с гликолевыми эфирами хлоругольной кислоты синтезировано 33 новых производных карбаминовой кислоты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 9 IX 1963

Հ. Լ. ՄԵՉՈՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՊՈՍՅԱՆ

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

XV. Մի քանի անդակաված կարբամինաքրուցների պոլիմերիլեռային գլիկոլների էսթերներ

Ա մ փ ո փ ու մ

1,3-Պրոպանդիոլի ածանցյալների շարքում կատարված ուսումնասիրությունների արդյունքները ելակետ հանդիսացան մի շարք միացությունների ստացման համար, որոնք որոշակի ազդեցություն են ցուցաբերում կենտրոնական նյարդային համակարգության աննորմալ աշխատանքից բխող միջանի հիվանդությունների բուժման ընթացքում:

Ի նկատի ունենալով այն հանգամանքը, որ այդ շարքի միացություններից ամենաառաջարկվող մեպրոտան պրեպարատը—կարբամինաթթվի ածանցյալ է, սինթեզվել են տեղակաված կարբամինաթթվի մի քանի պոլիմերի-

լենգւիկոլները Էսթերները: Այդ միացութեանները ուսումնասիրութեանները տվալները ցույց կտան պոլիմեթիլենային շղթայի կրկարացման նշանակութեանը պրեպարատի ազդեցութեան փոփոխութեան տեսակետից:

Աշխատանքում նկարագրված են կարբամինաթթվի 33 էսթերներ. որոնց մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները բերված են 1—2 աղյուսակներում: Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութեանները տվալները կհաղորդվեն առանձին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Միճոյան, Ն. Ա. Բաբյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 11, 351 (1958).
2. Ա. Լ. Միճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Լ. Սոսոյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 11, 66 (1958).
3. Ա. Լ. Միճոյան, Ն. Ս. Լեբեդինսկայա, Ս. Գ. Կարաջեյան, *Изв. АН АрмССР (биол. науки)* 16, 3 (1963).

С. Г. Мацоян и Н. М. Морлян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXIX. Радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов

В предыдущих работах было показано, что конечная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола, в противоположность имеющемуся в литературе мнению, приводит к образованию высокомолекулярных линейных растворимых полимеров [1, 2]. Был предложен цепной механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с участием свободного радикала [3, 4].

Представляло интерес изучение поведения других винилэтинилкарбинолов при такой циклической полимеризации и свойств образующихся при этом полимеров в зависимости от строения мономера.

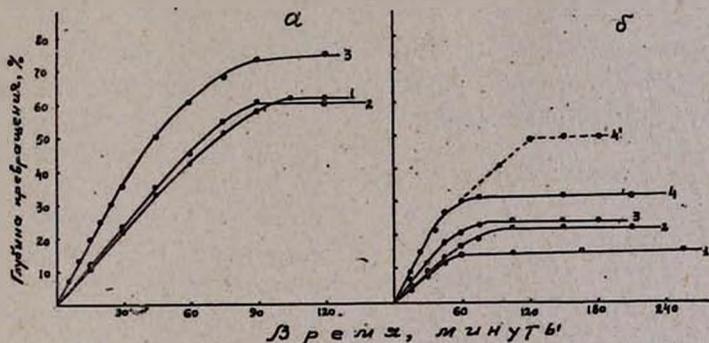


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации винилэтинилкарбинолов при 80° в присутствии 0,5 мол. % ПБ; а — третичные винилэтинилкарбинолы: 1 — МЭВЭК, 2 — ДЭВЭК, 3 — МБВЭК; б — вторичные и первичный винилэтинилкарбинолы: 1 — ВЭК, 2 — ПВЭК, 3 — ЭВЭК, 4 — МВЭК, 4' — МВЭК (после прекращения полимеризации внесено еще до 0,5 мол. % ПБ).

С этой целью исследован ряд новых алифатических винилацетиленовых карбинолов: первичный — винилэтинилкарбинол (ВЭК), три вторичных — метилвинилэтинилкарбинол (МВЭК), этилвинилэтинилкарбинол (ЭВЭК), пропилвинилэтинилкарбинол (ПВЭК) и три третичных — метилэтилвинилэтинилкарбинол (МЭВЭК), диэтилвинилэтинилкарбинол (ДЭВЭК) и метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинол (МБВЭК). Для сравнения проведены также более подробные исследования полимеризации и свойств полимеров диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК).

Изучение полимеризации винилэтинилкарбинолов проводили в

блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации: перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). На рисунках 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации при температурах 60, 70 и 80° в присутствии 0,5 мол. % ПБ. Как видно из этих рисунков, в зависимости от природы винилэтинилных карбинолов и

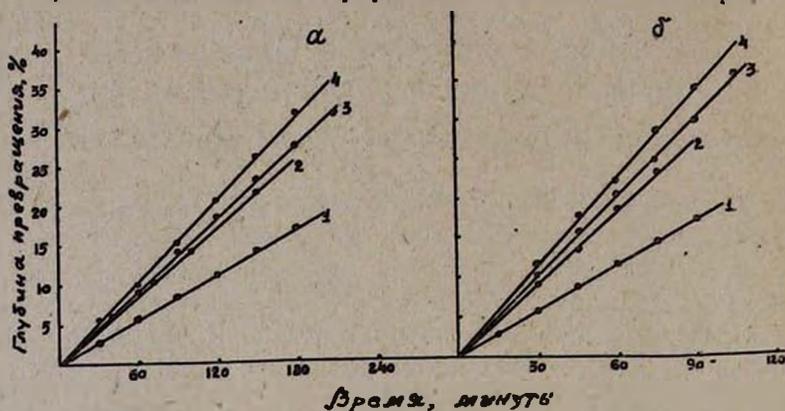


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации винилэтинилкарбинолов в присутствии 0,5 мол. % ПБ; а — при 60°: 1 — ЭВЭК, 2 — МВЭК, 3 — МЭВЭК, 4 — ДЭВЭК; б — при 70°: 1 — ЭВЭК, 2 — МВЭК, 3 — МЭВЭК, 4 — ДЭВЭК.

величины их алкильных остатков наблюдаются заметные различия в скоростях полимеризации. Исследование показало, что кинетика полимеризации винилэтинилкарбинолов подобно полимеризации ДМВЭК

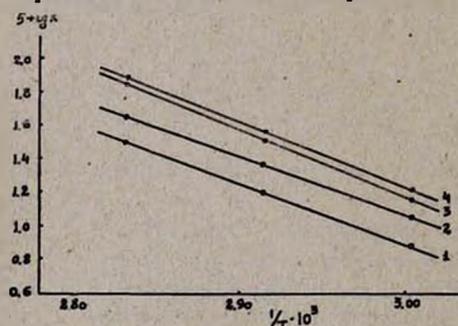


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg k$) винилэтинилкарбинолов от обратной абсолютной температуры ($1/T$): 1 — ЭВЭК, 2 — МВЭК, 3 — МЭВЭК, 4 — ДЭВЭК.

[5, 6] хорошо описывается обычным уравнением цепной полимеризации: первый порядок по мономеру и $1/2$ порядок относительно инициатора. Отличительной особенностью полимеризации винилэтинилкарбинолов, по сравнению с некоторыми обычными виниловыми мономерами, является постоянство скорости и отсутствие самоускорения (гель-эффекта) до максимальной глубины превращения, с достижением которой процесс полимеризации прекращается.

В таблице 1 приведены вычисленные эффективные константы скорости полимеризации при различных температурах, на основе которых графическим способом (рис. 3) были определены суммарные энергии активации реакции.

Таблица 1

Эффективные константы скорости полимеризации винилэтинилкарбинолов

Мономер	Максимальная глубина превращения в %	$K \cdot 10^4$ (моль/л) ⁻¹ сек ⁻¹ при			E в ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель, K_0
		60°	70°	80°		
$CH_2=CHC \equiv CCH_2OH$	15,02	—	—	2,106	—	—
$CH_2=CHC \equiv CCH(OH)CH_3$	32,45	1,107	2,321	4,481	16,000	$3,810 \cdot 10^4$
$CH_2=CHC \equiv CCH(OH)C_2H_5$	23,75	0,758	1,575	3,109	16,424	$4,600 \cdot 10^4$
$CH_2=CHC \equiv CCH(OH)C_3H_7$	22,00	—	—	2,400	—	—
$CH_2=CHC \equiv CC(OH)(CH_3)_2$	78,90	0,920	2,393	5,950	21,624	$1,453 \cdot 10^{14}$
$CH_2=CHC \equiv CC(OH)(CH_3)(C_2H_5)$	62,00	1,462	3,143	7,090	16,575	$2,158 \cdot 10^4$
$CH_2=CHC \equiv CC(OH)(C_2H_5)_2$	61,00	1,611	3,573	7,472	17,964	$1,015 \cdot 10^4$
$CH_2=CHC \equiv CC(OH)(CH_3)C(CH_3)_2$	76,00	—	—	15,330	—	—

Найдено, что по скорости полимеризации изученные винилэтинилкарбинолы образуют ряд: третичные > вторичные > первичный; реакционноспособность третичных винилэтинилкарбинолов с утяжелением алкильных остатков повышается, в то время как увеличение алкильного остатка вторичных карбинолов замедляет полимеризацию. Таким образом, по скорости полимеризации все изученные винилэтинилкарбинолы образуют следующий ряд: МБВЭК > ДЭВЭК > МЭВЭК > ДМВЭК > МВЭК > ЭВЭК > ПВЭК > ВЭК.

В случае вторичных и первичного винилэтинилкарбинолов понижение общей скорости полимеризации можно объяснить повышением скорости реакции обрыва, в частности передачей цепи через мономер, чему способствует наличие атомов водорода у гидроксилсодержащего углерода в молекулах этих карбинолов. Показано, например, что передача цепи и ингибирование при полимеризации стирола в присутствии вторичного пропилового спирта совершается путем отщепления атома водорода, присоединенного к вторичному атому углерода [7]. Надо полагать, что меньшее стерическое затруднение при вторичных винилэтинилкарбинолах, по сравнению с третичными, благоприятствует обрыву реакционных цепей любым способом, что подтверждается данными величин предэкспоненциального множителя K_0 (табл. 1). В пользу этого объяснения говорит и тот факт, что молекулярный вес образующихся полимеров при переходе от третичных карбинолов к вторичным резко уменьшается. Разумеется, повышение скорости обрыва приводит к быстрому уменьшению концентрации инициатора в системе и поэтому полимеризация уже в течение первых часов при низких глубинах превращения (15—32%) останавливается, тогда как максимальная глубина превращения третичных карбинолов достигает 80%. Действительно, как видно из рисунка 1, в случае МВЭК после прекращения полимеризации в систему внесена новая порция инициатора,

благодаря чему глубина превращения повышается от 32 до 49%. Таким образом, в случае первичного карбинола и вторичных винилэтинилкарбинолов имеет место самоингибирование, что и приводит к уменьшению общей скорости полимеризации.

У третичных винилэтинилкарбинолов передача цепи через мономер незначительна и обрыв реакционных цепей происходит главным образом путем взаимодействия полимерных радикалов, о чем свидетельствует строгое соблюдение пропорциональности скорости полимеризации квадратному корню из концентрации инициатора [5, 6]. Аномальность третичных винилэтинилкарбинолов—повышение скорости полимеризации по мере утяжеления алкильных остатков—объясняется, очевидно, межмолекулярным взаимодействием молекул мономеров, возникающим вследствие образования водородных связей за счет гидроксильных групп. Вполне вероятно, что утяжеление алкильных остатков из-за увеличившегося пространственного эффекта приводит к ослаблению водородных связей и тем самым мономерные молекулы приобретают возможность легче диффундировать к макрорадикалам. Подтверждением нашего предположения является нормальная скорость полимеризации эфиров (простых и сложных) третичных винилэтинилкарбинолов, не способных образовывать межмолекулярные водородные связи. Следует отметить, что отсутствие гель-эффекта при большой глубине полимеризации третичного карбинола—ДМВЭК ранее нами [5] было объяснено также межмолекулярным взаимодействием молекул мономера в результате образования водородных связей, уменьшающихся по мере повышения глубины полимеризации.

На примере ДМВЭК нами было изучено влияние температуры реакции на процесс блочной полимеризации в зависимости от глубины превращения мономера. Из рисунка 4 следует, что выше 100°, в принятых нами условиях, полимеризация замедляется и выход полимера падает; при этом около 130° происходит уже процесс структурирования, а при 140° имеет место полная желатинизация с образованием нерастворимого полимера сшитой трехмерной структуры.

Следует отметить, что несмотря на способность винилэтинилкарбинолов к самопроизвольной полимеризации их термическая полимеризация протекает весьма медленно. Из рисунка 5 видно, что глубина превращения ДМВЭК и МЭВЭК при 80° в отсутствии инициатора за 18 часов составляет лишь 6—8%.

Все образцы полимеров винилэтинилкарбинолов, полученные при исследовании полимеризации (в интервале 20—100°), после переосаждения и высушивания представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в низших спиртах, ацетоне, уксусной кислоте, диоксане, этилацетате, но не растворимые в воде, петролейном эфире, бензоле. Некоторые свойства этих полимеров приведены в таблице 2. Молекулярный вес полученных полимеров определен по формуле $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$, найденной нами для полиДМВЭК. Насколько

хорошо применимо это уравнение для гомологического ряда полимеров винилэтинилкарбинолов, видно из рисунка 6, где на полученную

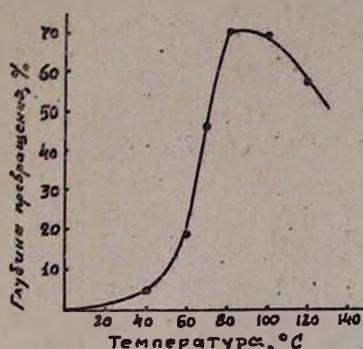


Рис. 4. Влияние температуры полимеризации на глубину превращения ДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ; время 3 часа.

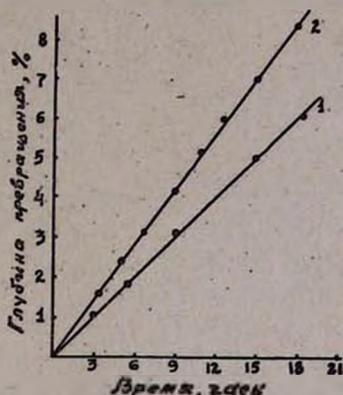


Рис. 5. Термическая полимеризация ДМВЭК и МЭВЭК при температуре 80°; 1 — ДМВЭК, 2 — МЭВЭК.

прямую удовлетворительно ложатся экспериментальные точки зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма среднего молекулярного веса для образцов полиМЭВЭК и полиДЭВЭК, определенные осмотическим методом. Средний молекулярный вес полимеров винилэтинилкарбинолов сильно зависит от условий блочной полимеризации.

В таблицах 2 и 3 приводятся данные о влиянии температуры полимеризации, а также природы и концентрации инициатора на молекулярный вес образующегося полимера. Как следовало ожидать, повышение температуры полимеризации и начальной концентрации инициатора приводят к уменьшению молекулярного веса поливинилэтинилкарбинолов. При замене ПБ на ДАК имеет место повышение величины молекулярного веса. Молекулярный вес вторичных винилэтинилкарбинолов, вследствие большого обрыва цепи через мономер, намного ниже третичных. В ряду третичных винилэтинилкарбинолов увеличение алкильных остатков приводит к повышению молекулярного веса полимеров. Максимальный молекулярный вес третичных поливинилэтинилкарбинолов, полученных при самопроизвольной полимеризации мономеров в условиях комнатной температуры (20°) в атмосфере азота, колеблется от 2000000 до 3500000.

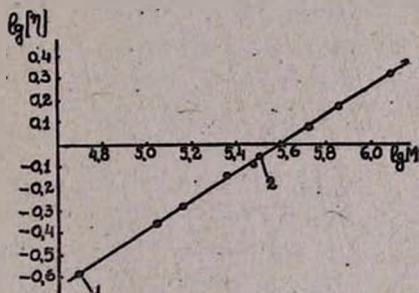


Рис. 6. График зависимости логарифма характеристической вязкости ($\lg [\eta]$) от логарифма молекулярного веса ($\lg M$) для полиДМВЭК; 1 — полиДМВЭК, 2 — полиДЭВЭК.

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров винилэтинилкарбинолов

Мономер	Молекулярный вес полимеров, полученных при т. в °С			Т. пл. в °С	Общая ненасыщенность полимеров в %	Валентные колебания в см ⁻¹	
	20*	60**	80**			(C=C),	(C≡C),
CH ₂ =CHC≡CCH ₂ OH	—	—	—	—	49,40	—	—
CH ₂ =CHC≡CCH(OH)CH ₃	—	—	48100	110—130	50,07	1657	2225
CH ₂ =CHC≡CCH(OH)C ₂ H ₅	—	—	38080	95—110	49,41	1656	2200
CH ₂ =CHC≡CCH(OH)C ₃ H ₇	—	—	35370	70—85	50,10	1657	2221
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃) ₂	1928000	141600	82600	150—160	49,90	1650	2220
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃)(C ₂ H ₅)	3565000	226000	105000	130—140	49,47	1650	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(C ₂ H ₅) ₂	3642000	328100	—	110—120	49,37	1645	2230
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃)C(CH ₃) ₂	2943000	402500	173000	125—140	49,32	1645	2217

* Без инициатора.

** 0,5 мол. % ПБ.

Таблица 3

Влияние условий полимеризации на молекулярный вес полиДМВЭК

Условия полимеризации	Молекулярный вес
в атмосфере кислорода, 20°	1339000
перекись бензоила, 0,2 мол. %, 60°	168400
то же, 0,5 мол. %, 20°	534300
то же, 0,5 мол. %, 40°	226000
то же, 2 мол. %, 60°	86200
ДАК, 0,2 мол. %, 60°	577500
то же, 2 мол. %, 60°	231000
перекись бензоила, 0,5 мол. %, 70**	137500

* Метилэтилвинилэтинилкарбинол.

Наши исследования показали, что полимеры третичных винилэтинилкарбинолов сравнительно монодисперсны по молекулярному весу, чего можно было бы ожидать при бимолекулярном обрыве макрорадикалов без передачи цепей. Так, например, фракционный состав полимера ДМВЭК, полученного в присутствии 0,5 мол. % ПБ при 60°, таков:

Весовой % фракции: 29,66; 20,62; 8,04; 7,96; 7,74; 7,42; 7,33; 7,01
 $M \cdot 10^{-3}$: 206; 169,5; 156,5; 154; 149,9; 144; 124,6; 105

На рисунке 7 приведены интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-веса распределения этого полимера. Полученные

кривые свидетельствуют о том, что полиДМВЭК сравнительно однороден по молекулярному весу. Этот вывод подтверждается близостью к единице коэффициента полидисперсности, определяемого отношением средневесового (M_w) и среднечислового (M_n) молекулярных весов.

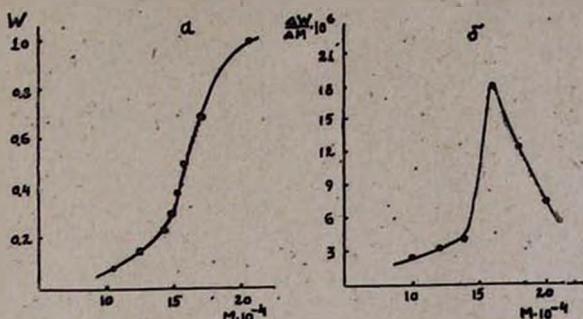


Рис. 7. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые молекулярно-вещного распределения образца полиДМВЭК, полученного в присутствии 0,5 мол. % ПБ при 60° ($[\eta]=0,50$); W — весовая доля полимера, M — среднечисловой молекулярный вес.

Например, для двух образцов ($[\eta]=0,50$ и $0,78$) полиДМВЭК отношение $M_w:M_n$, вычисленное методом светорассеяния и осмотическим методом, составляет 1,08 и 1,07 соответственно.

Температура размягчения полимеров винилэтинилкарбинолов лежит в пределах 70—160°. Следует отметить, что влияние молекулярного веса на температуру стеклования (температуру перехода второго рода) для третичных винилэтинилкарбинолов сравнительно не велико. Из рисунка 8 видно, что температура стеклования образцов полиДМВЭК, например, с молекулярными весами 141500 и 23200*, равна 82 и 89° соответственно.

Реакция полимеризации изученных винилэтинилкарбинолов протекает аналогично цепному механизму полимеризации ДМВЭК, предложенному нами ранее [3, 4]. Согласно этому механизму, рост цепи происходит в результате последовательного присоединения растущего радикала к двум молекулам мономера в положении 1,2 и затем, вследствие неустойчивости алленового радикала, в положении 1,4 с образованием неопределенного димерного радикала, который стабилизируется аллен-диеновой изомеризацией и последующей внутримолекулярной

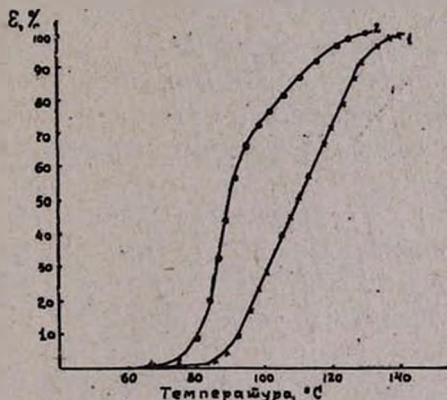
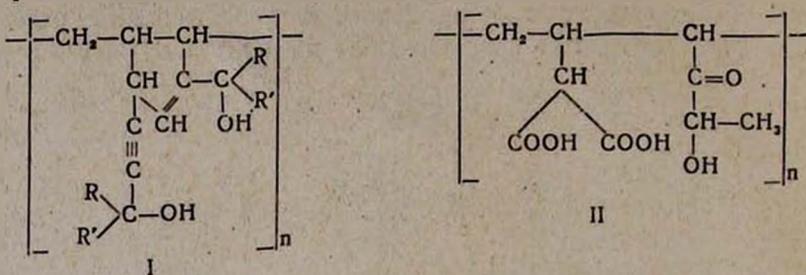


Рис. 8. Термомеханические кривые полимеров ДМВЭК; 1 — образец с молекулярным весом 141500; 2 — образец с молекулярным весом 23200.

* Получен омылением полимера ацетата ДМВЭК.

циклизацией. Таким образом, элементарным звеньям полученных полимеров можно придать строение (I);



Действительно, как видно из таблицы 2, общая ненасыщенность полимеров, независимо от природы винилэтинилкарбинола, составляет ~50% на единицу мономера (100%); кроме того, данными ИК-спектроскопии во всех образцах была обнаружена полоса поглощения двузамещенной (несопряженной) тройной связи ($2220-2230 \text{ см}^{-1}$) и частота однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец ($1645-1657 \text{ см}^{-1}$). Положение тройной связи и двойной связи звеньев полимеров показано на примере вторичного карбинола—МВЭК озонлизом; при этом была получена двухосновная поликетоспиртокислота типа малоновой ожидаемой структуры (II).

Экспериментальная часть

Синтез винилэтинилкарбинолов осуществляли по прописям Назарова [8] с последующим очищением полученных мономеров двукратной перегонкой с колонкой при пониженном давлении.

Перекись бензоила и динитрил азоизомаляной кислоты, применявшиеся в качестве инициаторов, очищали перекристаллизацией продажных препаратов.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, в которых помещали свежеперегнанный мономер (1–2 мл) и инициатор. Ампулы охлаждали (-10°), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и термостатировали ($\pm 0,2^\circ$) в течение определенного времени. Полимер освобождали от непрореагировавшего мономера и очищали переосаждением из метанольного (ацетонового) раствора водой или из растворов в этилацетате петролейным эфиром [1, 2, 4]. Во всех случаях полимеры выделялись в виде растворимого порошка, который сушили при $50-60^\circ$ в вакууме (10 мм) до постоянного веса.

Методика измерений. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в спирте. Среднечисловые молекулярные веса определяли в однокамерном осмометре с двумя мембранами. Для некоторых образцов полимеров средневесовой молекулярный вес определяли методом светорассеяния. В обоих случаях в качестве растворителя использовали абсолютный этиловый спирт.

Остаточную ненасыщенность очищенных образцов полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем. Температуру размягчения полимеров определяли в запаянном капилляре, а их термомеханические свойства изучали на приборе Цетлина [9] при нагрузке $0,8 \text{ кг/см}^2$. Температуру стеклования определяли графически: экстраполированием прямолинейной части термомеханической кривой на ось абсцисс.

Молекулярно-весовое распределение полимера диметилвинилэтинилкарбинола определяли методом фракционирования дробным осаждением из этилацетатного раствора петролевым эфиром*.

ИК-спектры полученных полимеров сняты А. В. Мушегяном на приборе ИКС—14 в пасте с вазелиновым маслом.

Озонирование полиметилвинилэтинилкарбинола. Через раствор 4 г полиМВЭК ($[\eta] = 0,245$) в 75 мл очищенного ацетона при охлаждении (-10°) пропускали озонированный кислород ($\sim 5\%$) со скоростью 10 л/час. На следующий день раствор озонида перемешивали с 55 мл 10%-ной перекиси водорода при $40-60^\circ$ в течение 8 часов. После удаления ацетона смесь тщательно экстрагировали эфиром, отделившийся водный слой упаривали на кипящей водяной бане до образования бесцветной вязкой массы. Полученный продукт сушили в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса и затем измельчали в порошок; т. размягчения $110-150^\circ$ с разложением (выделение CO_2).

Найдено %: С 49,90; Н 5,35; кислотное число 370
($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$)_n. Вычислено %: С 50,00; Н 5,55; кислотное число 391.

По химическому составу и кислотному числу полученный полимер соответствует ожидаемой двухосновной поликетоспиртокислоте (II).

В ы в о д ы

1. Исследована полимеризация ряда винилэтинилкарбинолов—первичного, вторичных и третичных—в блоке в присутствии радикальных инициаторов при различных температурах.

2. Установлено, что по скорости полимеризации изученные мономеры образуют ряд: третичные > вторичные > первичный; реакционно-способность третичных винилэтинилкарбинолов с утяжелением алкильных остатков повышается, в то время как увеличение алкильного остатка вторичных карбинолов замедляет реакцию полимеризации.

3. Исследование свойств полученных полимеров показало, что полимеризация указанных винилэтинилкарбинолов протекает по цепному циклическому механизму, предложенному нами ранее.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 VII 1963

* Молекулярные веса определены сотрудниками ИОХ АН АрмССР Л. Г. Авдалян и Т. Г. Карапетян, которым авторы приносят глубокую благодарность.

Ս. Գ. Մացոյան և Ն. Մ. Մորլյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՍ

XXIX. Ալիֆատիկ վինիլէթիլիկարբինոլների ազդիկալային պոլիմերացումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի քանի ալիֆատիկ վինիլէթիլիկարբինոլների ազդիկալային պոլիմերացումը ինիցիատորների ներկայությամբ տարբեր ջերմաստիճաններում:

Ցույց է արված, որ վերոհիշյալ մոնոմերները ըստ պոլիմերացման արագության կազմում են հետևյալ շարքը. երրորդայիններ, երկրորդայիններ, առաջնային: Երրորդային վինիլէթիլիկարբինոլների մեջ ակիլ խմբերի մեծացումը բերում է պոլիմերացման ընդունակության մեծացման, իսկ երկրորդային կարբինոլների շարքում՝ փոքրացման:

Երկրորդային և առաջնային վինիլէթիլիկարբինոլների պոլիմերացման ընդհանուր արագության նվազումը կարելի է բացատրել խզման անակցիայի արագության մեծացմամբ, մասնավոր դեպքում շղթայի փոխանցումով մոնոմերով, որին նպաստում է հիդրօքսիլ պարունակող ածխածնի մոտ ջրածնի ատոմի առկայությունը: Այս բացատրության օգտին է խոսում նաև այն փաստը, որ առաջացած պոլիմերների մոլեկուլային կշիռները երրորդային կարբինոլներից երկրորդայիններին անցնելիս խիստ փոքրանում են:

Երրորդային կարբինոլների մոտ ակիլ խմբերի մեծացմամբ պոլիմերացման արագության աճումը կարելի է բացատրել, ըստ երևույթին, նրանով, որ մոնոմերի մոլեկուլների միջև առաջանում է ներմոլեկուլային փոխազդեցություն՝ հիդրօքսիլ խմբերի հաշվին ջրածնական կապերի առաջանալու պատճառով:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները և ցույց է արված, որ նշված վինիլէթիլիկարբինոլների պոլիմերացումը ընթանում է նախկինում մեր առաջարկած մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155605 (1961).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155606 (1961).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомол. соединения 6, 5 (1964).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 571 (1963).
7. М. Morton, J. Cala, J. Piirma, J. Am. Chem. Soc. 78, 5394 (1956).
8. И. Н. Назаров, Избранные труды. АН СССР, Москва, 1961.
9. В. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб. 22, 352 (1956).

С. Г. Мацюн и Н. М. Морлян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXX. Радикальная полимеризация простых и сложных эфиров винилэтинилкарбинолов

Нами показано, что при полимеризации винилэтинилкарбинолов в присутствии радикальных инициаторов образуются высокомолекулярные линейно-циклические полимеры в виде растворимых и устойчивых на воздухе порошков [1,2]. На основании изучения свойств этих полимеров был предложен циклический механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с участием свободного радикала [3—5].

Представлялось интересным изучить поведение эфирных производных винилэтинилкарбинолов в условиях радикальной полимеризации. С этой целью исследовалась полимеризация уксусноокислых и метиловых эфиров первичного и ряда вторичных и третичных винил-

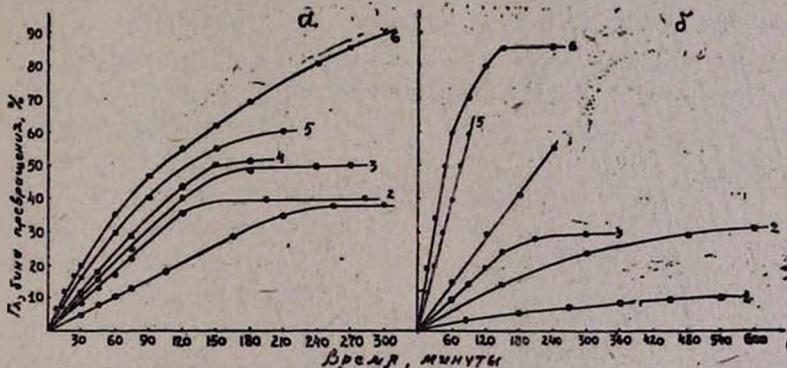


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации эфирных производных винилэтинилкарбинолов в присутствии перекиси бензоила (0,5 мол. %) при 80°; а — уксусноокислые эфиры: 1 — винилэтинилкарбинола, 2 — пропилвинилэтинилкарбинола, 3 — метилвинилэтинилкарбинола, 4 — метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола, 5 — диэтилвинилэтинилкарбинола и 6 — диметилвинилэтинилкарбинола; б — простые эфиры: 1 — метиловый эфир метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола, 2 — фенолиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола, 3 — метиловый эфир винилэтинилкарбинола, 4 — метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола, 5 — β -оксиэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола и 6 — β -цианэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола.

этилкарбинолов, а также β -оксиэтилового, β -цианэтилового и фенолового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола. Изучение полимеризации полученных эфиров проводили в блоке в присутствии перекиси бен-

зоила (0,5 мол. %). На рисунках 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации изученных мономеров. В таблице 1 приведены данные полимеризации эфиров винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства образующихся при этом полимеров.

Ранее нами было показано, что кинетика полимеризации винилэтинилкарбинолов хорошо описывается обычным уравнением цепной полимеризации—скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора [6]. Надо полагать, что такое кинетическое поведение

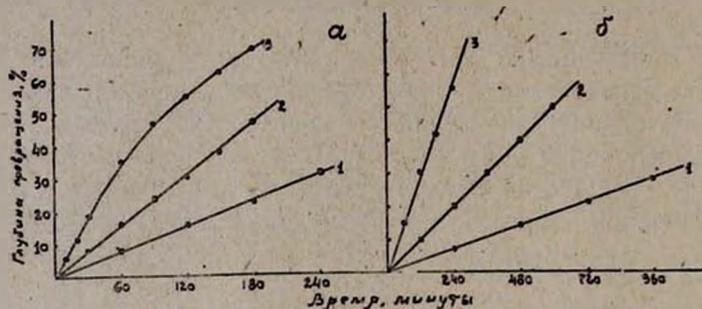


Рис. 2. Скорость полимеризации уксуснокислого (а) и метилового (б) эфиров диметилвинилэтинилкарбинола при разных температурах в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила; 1—60°, 2—70°, 3—80°.

имеет место и для эфирных производных винилэтинилкарбинолов; подтверждением этого является плавный ход полученных кинетических кривых и отсутствие реакции самоускорения (гель-эффекта) по мере образования полимера. Для оценки способности полимеризации эфиров

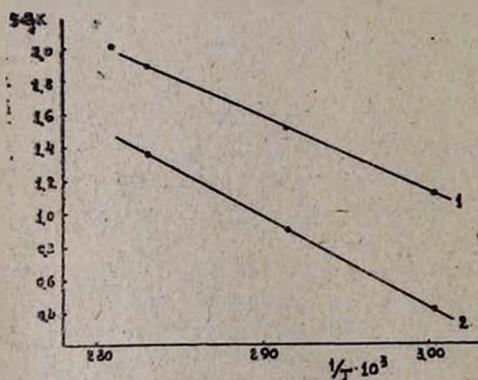


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) уксуснокислого (1) и метилового (2) эфиров диметилвинилэтинилкарбинола от обратной температуры ($1/T$).

винилэтинилкарбинолов были вычислены эффективные константы скорости полимеризации K (табл. 1). Для ацетата и метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола величины K вычислены при различных температурах (рис. 2), а на их основе графическим способом (рис. 3) определены эффективные энергии активации процесса полимеризации, равные 18,48 и 24,99 ккал/моль соответственно.

Как видно из полученных результатов, уксуснокислые эфиры винилэтинилкарбинолов

полимеризуются гораздо быстрее метиловых эфиров этих карбинолов. По скорости полимеризации ацетаты и метиловые эфиры винилэтинилкарбинолов располагаются в следующий ряд: третичные > вторичные > первичный. Понижение общей скорости полимериза-

Таблица 1

Полимеризация эфиров винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства образующихся при этом полимеров
(в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензола при 80°)

Мономер	$K \cdot 10^4$ в $-\frac{1}{2}$ сек ⁻¹ (моль/л)	Т. размяг- чения в °С	Характери- стическая вязкость полимера в бензоле при 20°	Молекуляр- ный вес полимера	Общая не- насыщен- ность поли- мера**** в %	Валентные колебания (в полимерах) в см ⁻¹	
						(C=C),	(C≡C),
CH ₂ =CHC≡CCH ₂ OCH ₃ ,	1,225	—	0,095	11400	49,60	1658	2225
CH ₂ =CHC≡CCH ₂ OCOCH ₃ ,	1,558	—	0,091	10700	49,30	—	—
CH ₂ =CHC≡CCH(OCOCH ₃)CH ₃ ,	3,370	—	0,250	49600	49,32	1652	2215
CH ₂ =CHC≡CCH(OCOCH ₃)C ₂ H ₅ ,	3,010	—	0,150	22900	49,68	1650	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OCH ₃)(CH ₃) ₂ ,	2,290	75—85	0,150	22900	48,59	—	—
CH ₂ =CHC≡CC(OCOCH ₃)(CH ₃) ₂ ,	6,951	—	0,190**	32700	50,04	1650	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OCOCH ₃)(C ₂ H ₅) ₂ ,	6,092	—	—	—	—	—	—
CH ₂ =CHC≡CC(OCH ₃)(CH ₃)C(CH ₃) ₂ ,	0,281	90—100	0,067	6600	—	—	—
CH ₂ =CHC≡CC(OCOCH ₃)(CH ₃)C(CH ₃) ₂ ,	5,516	75—85	0,120	16315	50,94	1648	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OC ₂ H ₅)(CH ₃) ₂ ,	0,806*	55—65	0,065	6450	49,75	—	—
CH ₂ =CHC≡CC(OCH ₂ CH ₂ OH)(CH ₃) ₂ ,	7,400	95—110	0,170**	27700	49,70	1644	2226
CH ₂ =CHC≡CC(OCH ₂ CH ₂ CN)(CH ₃) ₂ ,	13,230	—	0,345***	80800	48,00	1647	2226

* Инициатор динитрил азонизомасляной кислоты.

** Растворитель этиловый спирт.

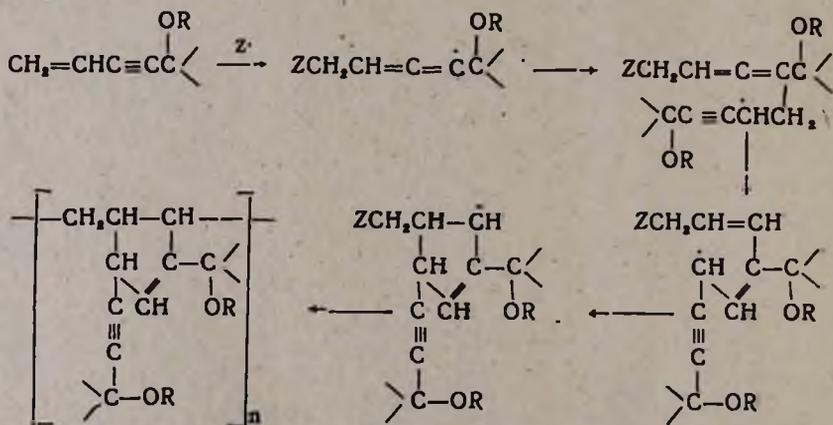
*** Растворитель ацетон.

**** При расчете на единицу мономера (100%).

ции (в случае эфиров первичного и вторичных винилэтинилкарбинолов по сравнению с эфирами третичных карбинолов) можно объяснить, по-видимому, реакцией обрыва и ингибирования; самоингибирование в процессе полимеризации возникает вследствие обрыва и передачи цепи через мономер за счет отщепления атома водорода [5], который находится у углерода, содержащего эфирные группировки. В ряду уксуснокислых и метиловых эфиров вторичных и третичных винилэтинилкарбинолов по мере утяжеления алкильных остатков реакционная способность мономеров, очевидно вследствие стерического затруднения, уменьшается. Интересно отметить, что при введении в простые эфирные остатки полярных группировок, например нитрильных и гидроксильных групп, скорость полимеризации мономеров резко повышается и даже превосходит скорость полимеризации исходного карбинола [5]. Фениловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола в принятых нами условиях полимеризуется с трудом, и его полимеризация была осуществлена с помощью динитрила азоизомасляной кислоты.

Все полученные полимеры эфиров винилэтинилкарбинолов представляют собой каучукообразные или порошкообразные вещества, которые в отличие от исходных поликарбинолов растворимы в бензоле и других растворителях. Молекулярный вес и температура размягчения полиэфиров обычно ниже, чем самих поликарбинолов.

На основании циклического механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов, предложенного нами ранее [3,4], механизм полимеризации эфирных производных карбинолов можно представить аналогичным образом:



Согласно этой схеме, остаточная ненасыщенность образующихся полимеров составляет 50% при расчете на единицу мономера (100%). Как видно из таблицы 1, общая ненасыщенность полимеров, независимо от природы исходного спирта и эфирного остатка, действительно составляет около 50%; при этом неопределенность данного полимера, например ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола, как видно из таблицы 2, не зависит также и от степени полимеризации (молекуляр-

Озонолиз полимера ацетата первичного винилэтинилкарбинола аналогичным образом приводит к образованию соответствующей поликетокислоты.

Экспериментальная часть

Синтезы исходных мономеров—ацетатов и метиловых эфиров винилэтинилкарбинола [7,8] и диметилвинилэтинилкарбинола [9], ацетатов метилвинилэтинилкарбинола [10] и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола [9], а также фенилового [11], β -оксиэтилового [9] и β -цианэтилового эфиров [12] диметилвинилэтинилкарбинола осуществлены по известным методам. Остальные мономеры получены нами впервые.

Ацетат пропилвинилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, поместили 46 г уксусного ангидрида, содержащего каталитическое количество концентрированной серной кислоты, и по каплям добавили 35,5 г пропилвинилэтинилкарбинола [13]. Температуру реакционной смеси (20—30°) поддерживали охлаждением ледяной водой. После добавления всего карбинола реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 1 час. После охлаждения добавили насыщенный раствор поваренной соли, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром и нейтрализовали поташом. Получено 33 г ацетата пропилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 61—62° при 2 мм; n_D^{20} 1,4552; d_4^{20} 0,9309. M_{RD} найдено 48,46, вычислено 47,76.

Найдено %: С 71,80; Н 8,51

$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,25; Н 8,48.

Ацетат диэтилвинилэтинилкарбинола. К смеси 130 г уксусного ангидрида и 0,5 г трихлоруксусной кислоты при перемешивании прибавляли по каплям 18 г диэтилвинилэтинилкарбинола [14]. Реакционную смесь перемешивали, нагревали на водяной бане (96°) в течение 4 часов. Продукт обработали аналогично предыдущему. Получено 14,7 г ацетата диэтилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 85—86° при 11 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9247. M_{RD} найдено 53,59, вычислено 52,18.

Найдено %: С 74,14; Н 8,85

$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,69; Н 8,90.

Метиловый эфир метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола. Смесь 20 г метанола, содержащего 2 мл серной кислоты и 35 г метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола [15], нагревали (70°) при перемешивании в течение 6 часов. Выделившийся маслянистый слой отделили, промыли раствором соды, экстрагировали эфиром и высушили поташом. Получено 26 г метилового эфира метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 63—64° при 13 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8943. M_{RD} найдено 53,92, вычислено 52,17.

Найдено %: С 78,88; Н 11,19

$C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,49; Н 10,91.

Полимеризацию эфиров винилэтинилкарбинолов проводили в стеклянных ампулах, в которых помещали свежеперегнанный мономер (1—2 мл) и инициатор. Ампулы охлаждали (-10°), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и термостатировали ($\pm 0,2^{\circ}$) в течение определенного времени. Полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром. В случае β -цианэтилового и β -оксиэтилового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола полимеры выделяли осаждением из ацетонового или метанольного растворов водой. Полученные полимеры сушили при 54° в вакууме до постоянного веса.

Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Молекулярный вес (M) полимеров определяли из характеристической вязкости ($[\eta]$) по формуле $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$, найденной нами ранее [6].

Остаточную ненасыщенность очищенных образцов полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем [4]. В некоторых случаях при трудном растворении полимеров в уксусной кислоте к анализируемой смеси предварительно добавляли небольшое количество хлороформа. При определении степени ненасыщенности было необходимо иметь в виду, что все полимеры ацетатов винилэтинилкарбинолов, а также полимер фенилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола присоединяют 3 г-атома брома к молекуле мономера (одной двойной и одной тройной связи), превращаясь полностью в насыщенный полимер. Полимеры же простых эфирных производных винилэтинилкарбинолов, за исключением полимера указанного фенилового эфира, подобно свободным поливинилэтинилкарбинолам [4] присоединяют лишь 2 г-атома брома с образованием непредельного бромированного полимера. Так, ИК-спектр бромированного полимера метилового эфира метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола имел полосу поглощения двойной связи вблизи 1625 см^{-1} , что характерно для $-\text{CBr}=\text{CBr}-$ группировки.

Озонирование полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола. Через раствор 2 г полимера (I) в 50 мл очищенного четыреххлористого углерода при охлаждении до -5° пропускали в течение 6 часов озонированный кислород со скоростью 10 л/час (концентрация озона 3,5—4%). Затем раствор озонида перемешивали с 100 мл 10%-ной перекиси водорода при $75-80^{\circ}$ в течение 8 часов. После удаления четыреххлористого углерода на водяной бане реакционную смесь обрабатывали 3%-ным раствором поташа до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделили подкислением профильтрованного раствора солей разбавленной соляной кислотой (5%). Полученную поликислоту повторно переоса-

дили, тщательно промыли бидистиллятом и после сушки при 54° в вакууме (10 мм) до постоянного веса измельчили в порошок.

Найдено %: С 52,67; Н 5,80; кислотное число 280
($C_{12}H_{16}O_7$)_n. Вычислено %: С 52,94; Н 5,88; кислотное число 294.

По химическому составу и кислотному числу полученный полимер соответствует ожидаемой двуосновной поликетокислоте (II).

Озонирование полимера ацетата винилэтинилкарбинола. Через раствор 2 г полимера в 60 мл хлороформа при охлаждении (-5°) пропускали в течение 7 часов озонированный кислород ($\sim 5\%$) со скоростью 7 л/час. Обработка как в предыдущем опыте. Полученная поликетокислота после сушки представляла собой каучукообразную массу.

Найдено кислотное число 340
($C_{10}H_{12}O_7$)_n. Вычислено кислотное число 326.

Гидратация полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола. В двугорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником нагревали смесь 1 г полимера (I), 20 мл 95%-ной уксусной кислоты и 0,2 г ацетата ртути при 100° в течение 8 часов. Реакционную смесь отфильтровали от образовавшегося ртутного шлама и продукт гидратации осадили внесением фильтрата по каплям в воду. Полученный полимер после высушивания повторно переосадили из бензольного раствора петролейным эфиром. Получено 0,75 г полимера (III), который, в отличие от исходного полимера, при долгом стоянии на воздухе сшивается.

Найдено %: С 73,02; Н 8,16
($C_{10}H_{12}O_3$)_n. Вычислено %: С 73,28; Н 8,39.

Содержание ацетатных групп определили омылением полученного полимера 1,0 н. спиртовым раствором едкого натра.

Найдено %: CH_3COO 19,75; 20,47
($C_{16}H_{22}O_3$)_n. Вычислено %: CH_3COO 22,51.

В ИК-спектре полимера (III), кроме частоты карбонильной группы сложного эфира (1740 см^{-1}) и однозамещенной двойной связи циклопентенового кольца (1655 см^{-1}), имеется также сильная полоса поглощения двойной связи (1623 см^{-1}), сопряженной с карбонильной группой (1686 см^{-1}) [16].

Определением остаточной ненасыщенности показано наличие двух двойных связей на единицу полимерного звена (III).

Омыление полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола. Смесь растворов 1,52 г полиацетата (I) в 100 мл метанола и 0,42 г едкого натра в 50 мл метанола нагревали на водяной бане при $55-65^\circ$ в течение 8 часов. После охлаждения реакцию смесь при перемешивании влили по каплям в водный раствор поваренной соли. Образовавшийся полимер отфильтровали и высушили при 54° в ва-

кууме (10 мм) до постоянного веса. Получено 0,85 г поликарбинола (IV), который в отличие от исходного полимера порошкообразен, не растворим в бензоле и при бромировании (бромид-броматным методом) присоединяет лишь 4 г-атома брома вместо шести [4].

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну за снятие спектров.

В ы в о д ы

1. Исследована полимеризация эфирных производных винилэтинилкарбинолов: ацетатов и метиловых эфиров винилэтинилкарбинола, диметилвинилэтинилкарбинола и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола; ацетатов метилвинилэтинилкарбинола, пропилвинилэтинилкарбинола и диэтилвинилэтинилкарбинола, а также фенолового, β-оксизтилового и β-цианэтилового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила.

2. Установлено, что как ацетаты, так и метиловые эфиры винилэтинилкарбинолов по скорости полимеризации образуют ряд: третичные > вторичные > первичный. Реакционноспособность исследуемых мономеров с утяжелением алкильных остатков понижается. При введении в простые эфирные остатки полярных группировок (CN, OH) скорость полимеризации мономеров резко повышается.

3. Исследованы свойства полученных полимеров и показано, что полимеризация указанных эфирных производных винилэтинилкарбинолов протекает по циклическому механизму, предложенному нами ранее.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 X 1963

Ս. Գ. Մանգոյան և Դ. Մ. Մուրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXX. Վիճիլէթիլէթիլկարբինոլներէ Լրեբընրի և էսթըրների ադիկալալից պոլիմերացումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի քանի վինիլէթիլնիլկարբինոլների եթերալին ածանցյալների՝ վինիլէթիլնիլկարբինոլի, դիմեթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի և մեթիլ-երրորդալին-բուտիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի ացետատների և մեթիլ եթերների, մեթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի, պրոպիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի և դիէթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի ացետատների, ինչպես նաև դիմեթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի ֆենիլալին, β-օքսիէթիլալին և β-ցիանէթիլալին եթերների պոլիմերացումը բոկոմ 0,5 մոլ. % բենզոլի պերօքսիդի ներկալուծյամբ:

Ցուլց է տրված, որ վինիլէթիլնիլկարբինոլների եթերալին ածանցյալները ըստ պոլիմերացման արագութեան կազմում են հետևյալ շարքը. երրորդալիններ > երկրորդալիններ > առաջնալին: Վինիլէթիլնիլկարբինոլների ալիլ խում-

բերի մեծացումը բերում է պոլիմերացման ընդունակության փոքրացման: Մոնոմերների եթերային խմբավորման մեջ պոլլար խմբեր մացնելիս (СN, ОН) պոլիմերացման արագությունը խիստ աճում է:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով և գտնված է, որ նշված վիներիլէթիլիլկարբի-նոլների եթերային և էսթերային ածանցյալների պոլիմերացումն ընթանում է նախկինում մեր առաջարկած մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155605 (1961).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155606 (1961).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 347 (1963).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 319 (1964).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомол. соединения 8, 5 (1964).
7. С. Г. Мацюян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 28, 451 (1959).
8. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 125 (1957).
9. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР 1938, 695.
10. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 2, 190 (1940).
11. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 3, 443 (1941).
12. И. И. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ 24, 157 (1954).
13. W. H. Garothers, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
14. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ 18, 665 (1948).
15. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
16. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.

Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Э. Л. Асоян

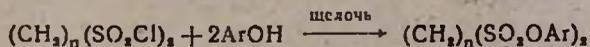
Превращения дисульфохлоридов

I. Взаимодействие алкандисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галогид и нитрогруппу

Известно, что алкандисульфохлориды, за исключением α, β -дисульфохлоридов, легко отщепляющих SO_2 и HCl [1], нормально реагируют с соединениями, содержащими гидроксил и аминогруппу, образуя дисульфозэфиры и дисульфамиды соответственно [2, 3].

С целью получения потенциальных инсектицидов-акарицидов нами изучены реакции 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с фенолами и аминами, содержащими галогид и нитрогруппу. Для сравнения в отдельных случаях эти реакции велись также с фенолом и анилином (дифениловые эфиры и $\text{N, N}'$ -дифениламины пропан- и бутандисульфокислот описаны в литературе [3]).

Реакция упомянутых дисульфохлоридов с фенолами велась в присутствии водного раствора едкого натра и пиридина:



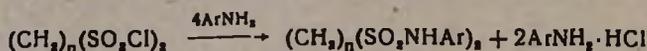
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n = 3; 4; 6$; 6-цикло

$\text{Ar} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $o\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $2\text{-NO}_2\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$, $n = 4$

В случае 1,3-пропан-, 1,4-бутан- и 1,6-гександисульфохлоридов реакция в присутствии едкого натра протекает при комнатной температуре и выход дисульфозэфиров мало отличается от выхода соответствующего дифенилового эфира, полученного в аналогичных условиях. Особенно легко реагирует 1,6-гександисульфохлорид. В случае циклогександисульфохлорида-1,4 для получения ди- p -хлорфенилового эфира требуется нагревание, а o - и p -нитрофенолы настолько трудно реагируют, что соответствующие диэфиры, получаемые с незначительным выходом, не могли быть выделены в чистом виде. Такие же результаты получены при проведении реакции в присутствии пиридина. Это может быть объяснено пространственными затруднениями, связанными с конфигурацией циклогександисульфохлорида в сочетании с ослаблением нуклеофильности гидроксильного кислорода в нитрофенолах [4].

На примере взаимодействия бутандисульфохлорида с 2-нитро-4-хлорфенолом было показано, что применение пиридина вместо едкого натра дает худшие выходы дисульфозэфира, а постепенное прибавление раствора едкого натра до слабощелочной реакции, как рекомендуют Лихтенберже и Трич [3], не дает особых преимуществ.

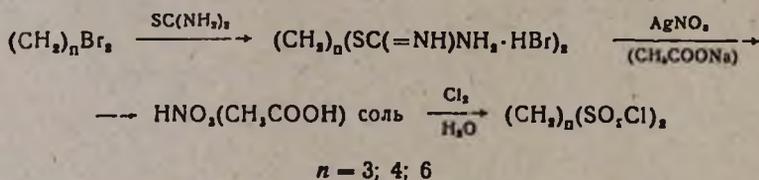
Как и анилин, *n*-хлор- и *n*-броманилины с изучаемыми дисульфохлоридами реагируют нормально с образованием дисульфамидов. Реакция велась в обычных условиях синтеза сульфамидов—с 100%-ным избытком амина в бензоле или ацетоне [5]. В случае 1,3-пропан- и 1,4-бутандисульфохлоридов дисульфамиды получены только применением ацетона:



Ar = C₆H₅, *n*-ClC₆H₄, *n*-BrC₆H₄, n = 3; 4; 6; 6-цикло

Попытки получить N,N'-ди-(*n*-нитрофенил)-сульфамиды взаимодействием дисульфохлоридов с *n*-нитроанилином не привели к положительным результатам. При проведении реакции как в вышеуказанных условиях при длительном нагревании, так и в пиридине в условиях взаимодействия *n*-нитроанилина с алкансульфохлоридами [6] конденсация практически не имела места (исходные продукты получены обратно), что согласуется с известными данными об ослаблении основных свойств нитроанилинов.

Исходные алкандисульфохлориды получены известным способом—хлорированием в водной среде уксуснокислой или азотнокислой соли тиурония:



1,3-Пропан- и 1,4-бутандисульфохлориды описаны в литературе [3]. Гександисульфохлорид-1,6 и промежуточная соль тиурония описываются впервые.

Циклогександисульфохлорид-1,4 получен как побочный продукт при фотохимическом сульфохлорировании циклогексана [7].

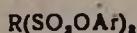
Синтезированные сульфозэфиры и дисульфамиды переданы на испытание.

Экспериментальная часть

Гександисульфохлорид-1,6. Раствор 15,2 г тиомочевины и 24,4 г 1,6-дибромгексана (полученного гидробромированием 1,6-гександиола) в 200 мл этанола кипятится с обратным холодильником в течение 28 часов. После отгонки основной части этанола и охлаждения выпало кристаллическое вещество, которое промыто бензолом и высушено на воздухе. Вес 26,5 г (68,7%), т. пл. 188—190°.

Найдено %: S 15,90; Br 41,06; N 14,10
C₈H₁₄S₂N₄Br₂. Вычислено %: S 16,41; Br 41,02; N 14,30.

Таблица 1



R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	А н а л и з в %		
					эле- мент	найде- но	вычис- лено
(CH ₂) ₂	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	60,5	83—85	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,20 6,20	14,34 6,14
	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	56,7	124	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,36 6,54	14,34 6,14
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	61,9	59—60	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ O ₁₀ S ₂	S Cl	14,88 16,75	15,06 16,70
(CH ₂) ₄	C ₆ H ₅	66,7	114*	C ₁₈ H ₁₆ O ₈ S ₂	S	17,42	17,30
	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	65,1	102—104	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,08 5,72	13,95 6,08
	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	82,6	180	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S	14,49	13,95
	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	94,0	80	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ O ₁₀ S ₂	S Cl	14,60 16,14	14,57 16,17
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	76,2	90—91	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ O ₁₀ S ₂	S Cl	13,90 16,40	14,57 16,17
	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄	88,4	70—72	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ O ₁₀ S ₂	S Br	11,86 30,31	12,12 30,30
	2-NO ₂ -4-ClC ₆ H ₃	96,1	125—127	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	12,60 5,39	12,09 5,29
(CH ₂) ₆	C ₆ H ₅	84,7	104	C ₁₈ H ₂₂ O ₈ S ₂	S	16,18	16,08
	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	72,6	119—120	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	13,78 5,39	13,11 5,73
	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	73,1	118—110	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ S ₂	S	13,72	13,11
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	80,9	65	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ O ₁₀ S ₂	S	13,42	13,70
C ₇ H ₁₀	C ₆ H ₅	90,8	118	C ₁₈ H ₂₀ O ₈ S ₂	S	16,70	16,16
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	46,1	62	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ O ₁₀ S ₂	S	14,06	13,77

* По литературным данным, т. пл. 116° [3].

К раствору 10 г этой соли (0,025 моля) в воде прибавлен водный раствор 8,5 г (0,05 моля) азотнокислого серебра. Реакционная смесь отфильтрована от AgBr, фильтрат хлорирован при охлаждении водой до постоянного желтого окрашивания. Полученный кристаллический осадок промыт водой и высушен на воздухе. Вес 6,3 г (86,3%), т. пл. 78—80°.

Найдено %: S 22,0

C₉H₁₂S₂O₄Cl₂. Вычислено %: S 22,61.

Взаимодействие дисульфохлоридов с фенолами. К раствору 0,01 моля соответствующего фенола и 4 г 10%-ного водного раствора Известия XVII, 3—7

Таблица 2

R(SO ₂ NHAr) ₂								
R	Ar	Выход в %		Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	Анализ в %		
		в бен- золе	в апе- тоне			эле- мент	найде- но	вычис- лено
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	—	43,1	108	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N S	5,80 14,99	6,61 15,13
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	—	23,5	216	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N	6,36	6,40
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	—	19,0	207	C ₁₅ H ₁₆ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br	5,42 30,25	5,32 30,41
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	63,5	—	147	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Cl S	6,10 15,42 16,06	6,02 15,25 15,90
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	87,6	—	173	C ₁₅ H ₁₆ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br S	5,21 28,69 11,69	5,05 28,86 11,55
C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₅	65,5	—	235	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂	N	6,92	7,14
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	70,0	56,5	210	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N S	5,65 13,92	6,04 13,82
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	84,8	100	230	C ₁₅ H ₁₆ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br S	4,95 28,23 11,69	5,07 28,98 11,59

едкого натра (0,01 моля) прибавлялось 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась в течение 6—8 часов при комнатной температуре (при 50—60° в упомянутых случаях). Полученный осадок отделялся фильтрацией, промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой, высушивался на воздухе и перекристаллизовывался из бензола или петролейного эфира.

Выходы и характеристика синтезированных дисульфозэфиров приведены в таблице 1.

Опыты в присутствии пиридина проводились в описанных ранее условиях [8]. Как уже упоминалось выше, они не привели к положительным результатам в случае *o*- и *n*-нитрофенолов. В случае 2-нитро-4-хлорфенилового эфира выход дисульфозэфира составлял 26,5%.

Взаимодействие дисульфохлоридов с ароматическими аминами.

Раствор 0,005 моля дисульфохлорида и 0,02 моля амина в 50 мл бензола кипятился в течение нескольких часов. Реакционная смесь отфильтровывалась от соли амина, и фильтрат выпаривался. Остаток обрабатывался 5%-ным водным раствором едкого натра. Щелочной раствор фильтровался и подкислялся разбавленной серной кислотой. Осадок дисульфамида перекристаллизовывался из водного ацетона и сушился в вакуум-эксикаторе. Аналогично велась реакция в ацетоне.

N,N'-Дифениламид гександисульфокислоты и N,N'-ди-*n*-бромфениламид пропандисульфокислоты крайне гигроскопичны и не могли

быть охарактеризованы. Выходы и характеристика выделенных в чистом виде дисульфамидов приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галоид, получен ряд дисульфозэфиров и дисульфамидов.
2. Показано, что *o*- и *n*-нитрофенолы по сравнению с галоидсодержащими фенолами труднее реагируют с упомянутыми дисульфохлоридами, а *n*-нитроанилин вовсе не вступает в реакцию.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VIII 1963

Հ. Յ. Շառայան, Է. Մ. Հովհաննիսյան և Է. Լ. Սառայան

ԴԻՍՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

1. Ալկանդիսուլֆոքլորիդների փոխազդեցությունը հալոգեն և ցիտրոխումբ սյարուհակող ֆենոլների և արամատիկ ամինների հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ալկանդիսուլֆոքլորիդները, բացառությամբ α , β -դիսուլֆոքլորիդների, որոնք հեշտությամբ անջատում են SO_2 և HCl , նորմալ կերպով ռեակցիայի մեջ են մտնում սպիրտների, ֆենոլների, ամոնիակի և ամինների հետ, առաջացնելով համապատասխան դիսուլֆոմիացուցություններ:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ հալոգեն և նիտրոխումբ պարունակող դիսուլֆոէսթերներ և դիսուլֆամիդներ, որոնք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ակարիցիդներ:

Այդ նպատակով ուսումնասիրել ենք 1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան- և 1,4-ցիկլոհեքսան դիսուլֆոքլորիդների ռեակցիան հալոգենա և նիտրոֆենոլների ու անիլինների հետ: Ցույց է տրված, որ հալոգեն պարունակող ֆենոլները հեշտությամբ կոնդենսվում են դիսուլֆոքլորիդների հետ: Նիտրոֆենոլները ավելի դժվար են կոնդենսվում, իսկ ալ-նիտրոանիլինը դիսուլֆոքլորիդների հետ ռեակցիայի մեջ ամենեին չի մտնում: Այդ կարելի է բացատրել նիտրոֆենոլների համեմատաբար թույլ հիմնային հատկություններով և տարածական դժվարություններով:

Մինթեզված դիսուլֆոէսթերների և դիսուլֆամիդների վերաբերյալ տրվել են ամփոփված են 1 և 2 աղյուսակներում: Այդ միացությունների նմուշները հանձնված են փորձարկման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Autenrieth, P. Rudolph, Ber. 34, 3467 (1901); P. W. Clutterbuck, J. B. Cohen, J. Chem. Soc. 121, 120 (1922).

2. *G. Schroster*, Lieb. Ann. 418, 161 (1919); *J. W. Griffin, D. H. Hey*, J. Chem. Soc. 1952, 3334.
3. *J. Lichtenberger, P. Trisch*, Bull. Soc. Chim. France 1981, 363.
4. *К. А. Зайц, В. Д. Ялшенко*, ЖОХ 30, 3750 (1960).
5. *А. Г. Косцова*, ЖОХ 23, 610 (1953).
6. *А. Г. Косцова*, ЖОХ 24, 618 (1954).
7. *I. T. Helberger*, Chemie 55, 172 (1942); *С. Г. Азбалаян, Г. Т. Есяян, П. О. Магакян, А. О. Ншанян*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 69 (1964).
8. *Г. Т. Есяян, М. А. Григорян*, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 433 (1960).

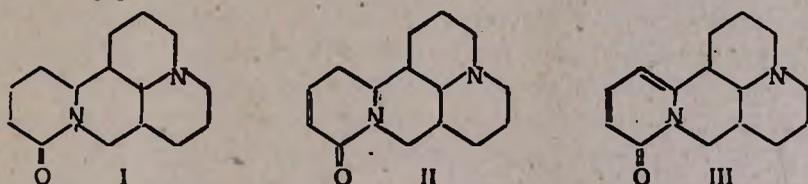
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян и И. С. Егиазарян

Об алкалоидах гебелии лисохвостой

Гебелия лисохвостая—*Goebelia alopescuroides* (L.) Bunge (*Sophora alopescuroides* L.)—семейства мотыльковых [1], широко распространенная в Европейской части СССР, на Кавказе и в Средней Азии, образует большие массивы вдоль рек и оросительных каналов Араратской долины в Армянской ССР.

Изучение алкалоидов этого растения было начато в 1933 г. Ореховым с сотрудниками [2]. Из суммы алкалоидов софоры (гебелии) лисохвостой, произрастающей в Средней Азии, ими были выделены ранее известные алкалоиды матриин, софокарпин и три новых основания—софоридин, софорамин и алоперин. Работами Проскурниной и Кузовкова [3, 4] было установлено, что софокарпин и софорамин являются ди- и тетрадегидропроизводными матрина (I), а софоридин представляет собой пространственный изомер матрина. Строение софокарпина (II) и софорамина (III) окончательно было доказано синтезом их из матрина [5]:



Причинами, побудившими нас исследовать гебелию лисохвостую, были: большая распространенность этого растения в Армении, сравнительно высокая алкалоидоносность ее и возможное отличие качественного состава суммы алкалоидов армянского вида от среднеазиатского. Продолжая работу, начатую в Институте тонкой органической химии АН АрмССР еще в 1947 году, мы изучили образцы гебелии лисохвостой, собранной в 1962 году в период цветения и плодоношения в Эчмиадзинском районе Армянской ССР.

Измельченное воздушно-сухое растение смачивалось 10%-ным раствором аммиака и экстрагировалось хлороформом в аппарате непрерывного действия. Хлороформный экстракт обрабатывался 10%-ной серной кислотой, кислые извлечения подщелачивались 25%-ным водным аммиаком, и выделившиеся основания экстрагировались хлороформом. Таким образом было определено содержание суммы алкалоидов в различных частях растения (табл. 1).

Таблица 1

Период и время сбора	Содержание суммы алкалоидов в % к весу сухого сырья						
	всё растение	корни	стебли	листья	цветы	стручки	семена
цветение, V. 1962	1,63	1,73	0,716	2,54	0,76	—	—
плодоношение, VII 1962	1,11	0,7	0,23	0,63	—	1,95	4,1

Распределение массы растения гебелия лисохвостая по отдельным органам приведено в таблице 2.

Таблица 2

Период сбора	% массы, приходящейся на					
	всё растение	корни	стебли	листья	цветы	стручки с семенами
цветение	100	15,4	27,1	44,2	13,2	—
плодоношение	100	12	25,8	26	—	36,1

Из приведенных данных видно, что сумма алкалоидов распределяется в растении неравномерно: в период цветения она накапливается в основном в листьях, а в период плодоношения—в стручках и семенах.

Качественный состав сумм алкалоидов изучался посредством хроматографии в тонком слое на окиси алюминия (нейтральной, 2-ой степени активности по Брокману) в системе хлороформ—этанол (30:1). В результате установлена идентичность алкалоидного состава во всех частях растения как в период цветения, так и в период плодоношения. На хроматограммах всех сумм алкалоидов проявляется минимум восемь пятен со значениями R_f 0,49; 0,46; 0,43; 0,35; 0,22; 0,17; 0,12; 0,05.

Наиболее интенсивны пятна со значениями R_f 0,49; 0,46; 0,35, соответствующие основаниям софокарпин, софорамин и софоридин, составляющим главную часть алкалоидной суммы. Пятна с величинами R_f 0,12 и 0,43, соответствующие матрину и пахикарпину, а также пятна с R_f 0,22; 0,17; 0,05, оставшиеся неидентифицированными с известными алкалоидами, значительно менее интенсивны.

Сумма алкалоидов разделялась на окиси алюминия в колонке. При элюировании петролейным эфиром из колонки вымывается основание с R_f 0,49, йодгидрат (т. пл. 279—281°), хлоргидрат (т. пл. 304—306°) и пикрат (т. пл. 156°) которого плавилась без депрессии в смеси с такими же солями софокарпина.

Бензольный элюат содержал смесь алкалоидов (со значениями R_f 0,46 и 0,35), которая была разделена переводением ее в йодгидрат в ацетоновом растворе. Не растворимый в ацетоне йодгидрат с т. пл. 295—296° переводился в основание с т. пл. 164—165°; проба смешения с софорамином не дала депрессии температуры плавления.

Растворимый в ацетоне йодгидрат, после упаривания ацетона, также переводился в основание (с т. пл. 109—110°); проба смешения последнего с софорином не дала депрессии.

Из эфирного, хлороформного и метанольного элюатов выделить индивидуальные вещества не удалось из-за ничтожности их количеств.

Полученные данные свидетельствуют о том, что алкалоидный состав гебели лисохвостой, произрастающей в Араратской равнине, в основном совпадает с составом суммы алкалоидов среднеазиатского вида того же растения.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 19 I 1964

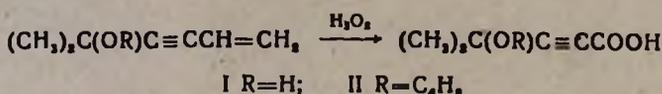
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Флора Армении 4. АН АрмССР, Ереван, 1962, 15.
2. А. П. Орехов, Вег. 88, 948 (1933); А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурнина, Р. А. Коновалова, Вег. 88, 431 (1936).
3. Н. Ф. Проскурнина, А. Д. Кузовков, ДАН СССР 91, 1145 (1953).
4. Ф. Рулко, Н. Ф. Проскурнина, ЖОХ 31, 308 (1961).
5. S. Okuda, H. Kamata, K. Tsuda, J. Murakoshi, Chem. a. Ind. 1962, 1326.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Окисление винилацетиленовых спиртов
 и их простых эфиров с помощью пергидроля
 в растворе уксусной кислоты

При действии перекиси водорода олефины окисляются с образованием соответствующих окисей или отвечающих им гликолей [1]. В аналогичных условиях винилацетилен дает 1-бутиндиол-3,4 [2]. Нами установлено, что под влиянием пергидроля в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида при температуре 35—45° диметилвинилэтинилкарбинол подвергается окислению с образованием 4-метил-4-окси-2-пентинкарбоновой кислоты (I):



По данным ИК-спектров, кислота (I) представляет собой вещество, в котором имеются гидроксильная группа (3337, 3379 cm^{-1}), тройная связь (2230 cm^{-1}) и карбонильная группа (1734 cm^{-1}). Молекулярный вес: титрованием найдено 128,2; вычислено 128,12. Показано, что реакция окисления бутилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола протекает еще легче и приводит к получению 4-метил-4-бутокси-2-пентинкарбоновой кислоты (II).

К смеси 30 мл уксусной кислоты или уксусного ангидрида и 0,116 моля соответствующего карбинола или его бутилового эфира в течение 3 часов при температуре 20° прибавлялось по каплям 30 мл уксусной кислоты (или ангидрида), смешанной с 33,6 г пергидроля. Реакционная смесь перемешивалась в течение 20—25 часов при температуре 35—45°, растворитель отогнан (в небольшом вакууме), остаток перегнан в вакууме.

I. Выход 33,30%; т. кип. 75—77°/10 мм; n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 1,1222. MR_D найдено 31,92; вычислено 30,96.

Найдено %: C 56,33; H 6,51
 C₈H₈O₃. Вычислено %: C 56,25; H 6,25.

II. Выход 46,22%; т. кип. 124—126°/2 мм; n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,0032. MR_D найдено 50,48; вычислено 49,56.

Найдено %: C 64,90; H 8,90
 C₁₀H₁₆O₃. Вычислено %: C 65,21; H 8,69.

Кислота (I) получена впервые Залькиндом по методу Гриньяра с выходом 3,8% [3].

Институт органической химии
АН АрмССР

С. А. Вартанян,
Л. Г. Григорян,
В. И. Жамагорцян

Поступило 3 IV 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Прилежав, *Вег.* **42**, 4811 (1909); *ЖРФХО* **42**, 1387 (1910); *Д. Сверн*, *Органические реакции* **7**. ИЛ, Москва, 1956, 477.
2. V. A. Engelhardt, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1753 (1953).
3. Ю. С. Залькинд, Б. И. Михантьев, *ЖОХ* **11**, 92 (1941).

ԱԼԵՔՍԱՆԴՐ ԴՄԻՏՐԻԵՎԻՉ ՊԵՏՐՈՎ

1964 թ. հունվարի 31-ին ծանր, երկարատև հիվանդությունից հետո Մոսկվայում վախճանվեց խոշոր օրգանիկ-քիմիկոս, ՍՍՌՄ ԳԱ թղթակից-սենյակում պրոֆեսոր, դոկտոր, Պետական մրցանակի լաուրեատ Ալեքսանդր Դմիտրիևիչ Պետրովը:

Ա. Դ. Պետրովը ծնվել է 1895 թ. օգոստոսի 15-ին Պետերբուրգում: Առաջին համաշխարհային պատերազմի ժամանակ ուսանող Պետրովը զորակոչվում է բանակ և մասնակցում պատերազմին ռուս-տաճկական ռազմաճակատում: 1918 թ. նա կամովին մըտնում է Կարմիր բանակի շարքերը և գտնվելով բանակային ծառայության մեջ, 1922 թ. ավարտում է Պետերբուրգի համալսարանը, դրանից հետո նրա ողջ կյանքը կապված է եղել գիտահետազոտական և մանկավարժական աշխատանքի հետ: Սկսած 1925 թ. մինչև կյանքի վերջը Ա. Դ. Պետրովը աշխատում էր ՍՍՌՄ ԳԱ, սկզբում Ղենինգրադում՝ բարձր ճնշումների լաբորատորիայում, իսկ 1934 թվականից Մոսկվայում օրգանական քիմիայի ինստիտուտում որպես պիրոգենային պրոցեսների (հետագայում՝ ածխաջրածինների) լաբորատորիայի վարիչ: Ա. Դ. Պետրովի առաջին գիտական աշխատանքների ցիկլը կապված է ալիֆատիկ շարքի ածխաջրածինների, կետոնների և թթուների կատալիտիկ փոփոխությունների հարցերի հետ: Մի խումբ աշակերտների հետ միասին 15 տարիների ընթացքում նա ծավալուն հետազոտություններ է կատարել մոտորային վառելիքների ու նավթի քիմիայի բնագավառում, ուսումնասիրելով վառելիքների դետորկտիվ հիդրոգենիզացիայի ու վոլտոլային լուղերի գոյացման քիմիզմը, մեթանի կրեկինգից ստացվող ացետիլեն-ջրածնային խառնուրդների կատալիտիկ հիդրոման ու պոլիմերացումը, անհատական ածխաջրածինների ստացումը և այլն: Այդ աշխատանքների համար 1947 թ. Պետրովը պարգևատրվել է Պետական մրցանակով:



Բառասուռական թվականների վերջին, շարունակելով ածխաջրածինների բնագավառում կատարվող հաջող ուսումնասիրությունները, Ա. Դ. Պետրովը մեծ եռանդով սկսեց զբաղվել օրգանական քիմիայի նաև մի նոր բնագավառում՝ սիլիցիում-օրգանական միացությունների քիմիայով և ստեղծեց այդ բնագավառում աշխատող իր աշխատակիցների մի կուռ կոլեկտիվ, որը առա-

շատար դեր գրավեց երկրում սիլիցիում-օրգանական մոնոմերալին միացութիւնների քիմիալի բնագավառում:

Վերջին տարիների ընթացքում Ա. Դ. Պետրովն իր աշխատակիցների հետ միասին մեծ աշխատանք կատարեց լվացող նյութերի սինթեզի գիտական հիմունքներ ստեղծելու ուղղութիւնում, առաջարկեց ալիֆատիկ թթուներ, սպիրտներ և ամիններ ստանալու օրիգինալ եղանակ: Նրա գիտական հետաքրքրութիւնները սերտ կերպով կապված էին քիմիական արդունաբերութիւն հետ, նրա մի շարք աշխատանքները ներդրվել են արդունաբերութիւն մեջ:

Ա. Դ. Պետրովի գրչին են պատկանում ավելի քան 500 գիտական աշխատութիւն և 13 մենագրութիւն ածխաջրածինների սինթեզի և կատալիտիկ փոխարկութիւնների, մոտորալին վառելիքների վերաբերյալ, օրգանական արդունաբերական սինթեզի զարգացման պրոբլեմների, սիլիցիում-օրգանական միացութիւնների վերաբերյալ, 3 մենագրութիւն նվիրված բույսերի քիմիական պաշտպանութիւնը:

Մեծ է Ա. Դ. Պետրովի վաստակը գիտական կադրերի և արդունաբերութիւն համար ինժեներներ պատրաստելու գործում: Երկար տարիներ նա եղել է Մոսկվայի Դ. Ի. Մենդելի անվան քիմիատեխնոլոգիական ինստիտուտի նավթաքիմիական սինթեզի ամբիոնի վարիչ, իսկ վերջին տարիներս՝ ամբիոնի պրոֆեսոր, Գորկու համալսարանի ամբիոնի վարիչ, ստեղծել է գիտական մեծ շկոլա, դաստիարակել է մոտ 70 թեկնածու և դոկտոր, որոնք աշխատում են երկրի բազմաթիւ գիտական կենտրոններում:

Ա. Դ. Պետրովը երկար տարիների ընթացքում եղել է ՍՍՌՄ ԳԱ Վրաստանի, Հայաստանի և Ադրբեյջանի ֆիլիալների խորհրդատուն և աչքի ընկնող օգնութիւն է ցուլց տվել ինչպես այդ, նույնպես և այլ ուսպուլիկաների քիմիական ինստիտուտներին և քիմիկոսներին իր մշտական խորհուրդներով և որակյալ քիմիկոսների կադրեր պատրաստելով:

Ա. Դ. Պետրովը մեծ աշխատանք էր կատարում որպես բարձրագույն ատեստացիոն կոմիտեի էքսպերտալին հանձնաժողովի անդամ, ՍՍՌՄ Մինիստրների Սովետին կից Պետական կոմիտեի մի շարք գիտական խորհուրդների, գիտա-հետազոտական աշխատանքների կոորդինացման և քիմիալի կոմիտեի անդամ, որպես մի շարք ճլուղալին գիտական հիմնարկների խորհրդատու:

Ա. Դ. Պետրովի աշխատանքները ճանաչում են գտել նաև մեր երկրի սահմաններից դուրս. նա ֆրանսիական, գերմանական և ամերիկյան քիմիական ընկերութիւնների անդամ էր և մի շարք միջազգային կազմակերպութիւնների տշխատանքների ակտիւ մասնակից: ՍՍՌՄ կառավարութիւնը բարձր է գնահատել Պետրովի ծառայութիւնները և պարգևատրել էր Լենինի և Աշխատանքալին կարմիր դրոշի շքանշաններով:

Ա. Դ. Պետրովի՝ որպես մարդու, քաղաքացու, գիտնականի և ուսուցչի պայծառ հիշատակը երկար կապրի նրան ճանաչողների սրտերում: