

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՊԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալյուշյան,
Հ. Գ. Բարսյան, Գ. Ց. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Գրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրությունը գտնվում է Երևանի, Բարեկամության, 246



Сдано в производство 24/IV 1964 г. Подписано к печати 28/VII 1964 г.
ВФ 07270. Заказ 163, изд. 2434, тираж 800, объем 7,25 п. л.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբա

- Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Սահակյան, Օ. Ղ. Գյուլյան — Նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների խառնուրդներ և էլեկտրահաղորդականությունը հալված վիճակում 387
- Ա. Հ. Ալլուջյան, Մ. Հ. Մանուկյան, Ա. Մ. Հայկազյան — Դեհիդրման խառնուրդները կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: III. Pd-Au/SiO₂ որակից ցերկուհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր 388

Անօրգանական և անօրգանական ֆիզիկա

- Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Ա. Ղազարյան — Նատրիումի հեղրոմեթալիկականների կլանման ինֆրակարմիր սպեկտրները 375
- Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Գ. Գալստյան — Մի քանի ֆազայինների ադսորբցիաները սիլիկատների հիմնային լուծույթներից ստացվող ինը մոլեկուլ բյուրեղաձև ունեցող նատրիումի մեթաքսիլիկատի բյուրեղացման վրա 381
- Գ. Ն. Դուրրովսկայա, Վ. Խ. Հովհաննեսյան — Ցիտանի և ծծումբի միացությունների ստացումը և նրանց մի քանի ֆիզիկական հատկությունները 387
- Մ. Հ. Սարգսյան, Ս. Ս. Ապիան — Օսնը մետաղների իոնների կլանումը զուլմեթի միջոցով: I 393

Օրգանական ֆիզիկա

- Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Քարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Մեթիլդենիլիեանոնի ստացման նպատակով վինիլացետիլենի հեղրատացումը միարժեք պղնձի ծծմբաթթվական լուծույթներով: I. Վինիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի ենթօքսիդի ծծմբաթթվական լուծույթներում 398
- Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LI: Ամինների միացումը զիտիլիումի նամեթիլդենիլացետիլենների 407
- Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ավետյան, Է. Գ. Դարբինյան — Հեատազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման ընդազգայնում: XXXI. β-Ալիլալանդակալված զիլդենիլիեանոնների սպեկտրային պոլիմերացման ուսումնասիրությունը 412
- Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Է. Ց. Գեորգյան, Ա. Ա. Զավարյան — Հեատազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման ընդազգայնում: XXXII. Դիվինիլացետալենների և մի քանի մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը 420
- Ա. Ա. Վարդանյան, Ա. Գ. Վարդանյան — 4-Մեթոքսի-պ-տերֆենիլի սինթեզը 426
- Ա. Լ. Մցոյան, Ն. Մ. Դիվանյան — Ցուրբանի անոթայինները: XXXI. Ե-Ալիլմերկապոմեթիլֆուրան-2-կաբոնատթվանների հեղրադեղները և ազդակալված հեղրադեղները 431
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորավյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան — Մոնոմեր, ադոմեթիլանոնի պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլերի փոխադարձ փոխանակումները 436
- Ս. Գ. Աղբաբյան, Լ. Ա. Ներսեսյան — Նիտրիլումի ազդերի կիրառումը հետերոցիկլիկ ամինաթթուների սինթեզում: II. 3,4-Դեհիդրոբիզուինոլին-1-վալերիանա-էնանթոմերների էսթերների սինթեզը 442

Քիմիական օեխնություն

Մ. Լ. Եպիսկոպոսյան — Գրիններ երկաթով $CuCl_2$ լուծույթներից ցեմենտացնելու պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրությունը 447

Քննադատություն և բիրտագրամֆիա

Ո. Հ. Վարդանյան — «Կուպրոկատալիզ» գրքի մասին 467
 Հ. Հ. Զալիկյան — «Կուպրոկատալիզ» մենագրությունը գրութային մասին 462

Նամակներ խմբագրությունը

Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Տ. Շ. Միրանյան, Ս. Գ. Կարապետյան — Արեւմտահայերի համասեղ պոլիմերները 466

Խորհրդակ

Վ. Գ. Ազատյան (80-ամյակի կապակցությամբ) 467

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

К. А. Костанян, К. С. Саакян, О. С. Гвошчян — Плотность и электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии 357
 А. А. Алячуджан, М. А. Мантикян, А. А. Айказян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. III. $Pd-Au/SiO_2$ как катализатор дегидрирования циклогексана 368

Неорганическая и аналитическая химия

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. А. Газарян — Инфракрасные спектры поглощения гидрометасиликатов натрия 375
 Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян — Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов 381
 Г. Н. Дубровская, В. Х. Оганесян — Получение и некоторые физические свойства соединений титана с серой 387
 М. А. Саркисян, С. С. Апиян — Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. I 393

Органическая химия

Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова — Гидратация винилацетилен в метилвинилкетон сернокислыми растворами закиси меди. I. О растворимости винилацетилен в сернокислых растворах закиси меди 398
 С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Р. Г. Агабабян — Химия винилацетилена. LI. Присоединение аминов к диалкиламинометилвинилацетиленам 407
 С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXI. Изучение радикальной полимеризации β -алкилзамещенных дивинилкетон 412
 С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян, А. А. Чолакян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXII. Изучение совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с некоторыми виниловыми мономерами 420

<i>С. А. Варданян, А. Г. Варданян</i> — Синтез 4-метокси- <i>n</i> -терфенила	428
<i>А. Л. Мнджоян, Н. М. Диванян</i> — Производные фурана. XXXI. Гидразиды и замещенные гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот	431
<i>С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян</i> — Взаимные превращения шестичленных гетероциклов, содержащих серу, азот и кислород	436
<i>С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян</i> — Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот. II. Синтез эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот	441

Химическая технология

<i>М. Л. Епископосян</i> — Изучение кинетики процесса цементации меди железом из растворов $CuCl_2$	447
---	-----

Критика и библиография

<i>С. А. Вартамян</i> — О книге „Купрокатализ“	457
<i>О. А. Чалтыкян</i> — О рецензии С. А. Вартамяна на монографию „Купрокатализ“	462

Письма в редакцию

<i>Г. А. Чухаджян, С. М. Восканян, Г. Ш. Мигранян, Н. Г. Каралетян</i> — Сополимеры ацетальдегида	466
---	-----

Хроника

<i>В. Д. Азатян</i> (к 60-летию со дня рождения)	467
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Костанян, К. С. Саакян и О. К. Геокчян

**Плотность и электропроводность натрий-кальций-
магний-алюмосиликатных стекол
в расплавленном состоянии**

Плотность и электропроводность, являясь важнейшими физико-химическими характеристиками расплавленных силикатов, имеют большое практическое значение в технологии стекла.

Как показывают исследования проводимости расплавленных щелочных стекол, их удельная электропроводность определяется прежде всего концентрацией щелочного иона в единице объема стекла [1]. С этой точки зрения исследование плотности и электропроводности расплавленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол представляет большой практический и теоретический интерес.

Для исследования были сварены три группы стекол: натрий-кальций-силикатные, натрий-кальций-алюмосиликатные и натрий-кальций-магний-алюмосиликатные. Следует отметить, что для последних двух групп стекол число первоначально намеченных составов было значительно больше, чем это приведено в таблице 1; однако по ходу измерения проводимости стекол, исходя из полученных результатов, число исследуемых стекол было сокращено.

Натрий-кальций-силикатные стекла (стекла №№ 1—13, табл. 1) являются основой для натрий-кальций-алюмосиликатных и натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол, поэтому для выявления основных закономерностей зависимости электропроводности и плотности этих стекол от состава в них была произведена полная взаимная замена всех окислов. В случае же натрий-кальций-алюмосиликатных и натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол проверялись лишь основные закономерности, полученные в первой группе стекол.

Стекла варились из химически чистых и чистых материалов—углекислых солей магния, кальция и натрия, окиси алюминия. В качестве кремнезема применялся промытый люберецкий песок. Варка производилась в кварцевых и шамотных литровых тиглях в пламенной печи, отапливаемой керосином. Как показали анализы сваренных стекол, отклонения содержаний отдельных окислов от указанных в таблице 1 не превышали 0,5%, что незначительно влияло на результаты измерений.



Методика измерения удельной электропроводности расплавленного стекла приведена в работе [2]. В таблице 2 приведены значения коэффициентов А и В экспоненциального уравнения:

$$\lg \chi = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

и значения коэффициентов а, b и с уравнения:

$$\lg \chi = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

для исследованных стекол. Оба эти уравнения дают хорошую сходимость ($\pm 4^0/0$) с экспериментальными данными.

Таблица 1
Составы стекол

№№ стекол	Компоненты стекла в %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
1	57,0	—	14,0	—	29,0
2	62,0	—	14,0	—	24,0
3	67,0	—	14,0	—	19,0
4	71,0	—	14,0	—	15,0
5	61,0	—	10,0	—	29,0
6	66,0	—	10,0	—	24,0
7	71,0	—	10,0	—	19,0
8	75,0	—	10,0	—	15,0
9	66,0	—	5,0	—	29,0
10	71,0	—	5,0	—	24,0
11	76,0	—	5,0	—	19,0
12	80,0	—	5,0	—	15,0
13	75,0	—	14,0	—	11,0
14	76,0	—	9,0	—	15,0
15	71,0	5,0	9,0	—	15,0
16	68,0	8,0	9,0	—	15,0
17	65,0	11,0	9,0	—	15,0
18	71,0	5,0	11,0	—	13,0
19	62,0	11,0	9,0	—	18,0
20	68,0	11,0	6,0	—	15,0
21	68,0	5,0	9,0	—	18,0
22	75,0	5,0	6,0	3,0	11,0
23	68,0	5,0	5,0	2,0	20,0
24	70,0	4,0	9,0	2,0	15,0
25	68,0	5,0	4,0	3,0	18,0
26	68,0	5,0	6,0	5,0	18,0
27	64,0	11,0	3,0	7,0	15,0
28	71,0	—	9,0	5,0	15,0

Таблица 2
Значения постоянных А и В уравнения (1) и постоянных а, b и с уравнения (2) для исследованных стекол

№№ стекол	A	B	a	b × 10 ⁻⁴	c × 10 ⁻⁸
1	0,73	1426	-1,417	10,0	-138,0
2	1,13	2207	-5,609	60,0	-1702,0
3	1,40	2811	-5,415	54,0	-1370,0
4	1,285	3045	-8,144	84,0	-2293,0
5	0,73	1426	-1,417	10,0	-138,0
6	1,12	2078	-5,953	66,0	-1896,0
7	1,165	2458	-4,881	48,0	-1241,0
8	1,125	2813	-5,741	55,0	-1429,0
9	0,61	1312	-2,193	21,0	-517,0
10	1,045	1979	-3,072	28,0	-640,0
11	0,975	1196	-5,2655	54,0	-1464,0
12	1,385	3266	-7,059	69,0	-1814,0
13	1,45	3662	-16,6567	90,0	-5690,0
14	1,37	3186,0	-5,344	47,328	-1108,7
15	1,228	2966,1	-4,9325	42,279	-959,6
16	1,20	2898,5	-4,56996	37,62	-806,67
17	1,21	2901,6	-4,79477	41,23	-941,4
18	1,43	3487,8	-6,08637	54,109	-1299,8
19	1,35	2866,2	-4,7947	44,13	-1057,7
20	1,19	2793,4	-5,2324	48,69	-1216,1
21	1,34	2845,0	-5,897	58,73	-1536,9
22	1,23	3351,4	-5,764	49,21	-1162,7
23	1,12	2304,5	-3,391	29,73	-660,96
24	1,278	3086,9	-5,181	45,23	-1063,0
25	1,248	2608,9	-4,418	38,22	-859,88
26	1,34	2822,6	-4,580	41,933	-1006,1
27	1,015	2615,9	-3,562	24,92	-402,30
28	1,31	3333,3	-7,129	67,81	-1756,0

Измерение плотности расплавленных силикатных стекол сопряжено с большими трудностями. Метод погружающегося шарика не дает воспроизводимых данных из-за высокой вязкости расплавов этих стекол, а измерение плотности в расплавленной соли [3] затруднено из-за ее взаимодействия со стеклом. В последнем случае в качестве расплавленной соли наилучшими следует признать хлориды щелочных металлов, однако последние выше температуры их плавления подвергаются сильному испарению, что зачастую делает измерение невозможным. Несмотря на это, последний метод дает более надежные

данные, хотя и значительно снижается верхний температурный предел измерения из-за испарения соли. В наших измерениях в качестве соли был использован хлористый натрий (марки хч), плотность которого в расплавленном состоянии была взята из литературы [4]. Соль расплавлялась в корундовом тигле, а для расплавленного стекла брался платиновый тигель емкостью 10 мл. Измерения обычно велись до 1100°C, а для некоторых стекол до 1350°. Следует отметить, что стекла с высоким содержанием щелочей заметно взаимодействуют с расплавленными хлоридами, а поэтому измерение их плотности не производилось.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по плотности расплавленных стекол разноречивы. Так, например, данные по плотности расплавленных натрий-силикатных стекол практически одного и того же состава у разных исследователей имеют небольшое расхождение, не превышающее 3,0%; вместе с тем изменение плотности этих стекол в исследованной области составов (Na_2O от 20 до 50%) также составляет 3,0%, а изменение плотности этих стекол в зависимости от температуры (от 1000° до 1400°) лишь немного выше 3,0% [5]. Необходимо отметить также, что закономерности по зависимости изменения плотности от состава для натрий-силикатных стекол, по данным различных исследователей, также отличаются: в одном случае окись натрия приводит к повышению плотности расплавленных натрий-силикатных стекол, а в другом — к понижению [5]. В литературе нет единого мнения также о температурном ходе изменения плотности стекол в широком интервале: от комнатной температуры до температуры расплавленного состояния стекла. На рисунке 1 показано изменение плотности в широком температурном интервале для двух стекол, очень близких по составу, по данным Марининой (рис. 1—1) и нашим данным (рис. 1—2). Состав стекла Марининой [6]: SiO_2 —73,25; CaO —10,24; Na_2O —15,21 и R_2O_3 —0,47% — близок к составу стекла 8 (табл. 1). Для стекла 8 данные по плотности до 400° нами рассчитывались по аддитивным формулам коэффициента расширения и плотности при 25° [7]. Как видно из рисунка, данные по плотности расплавленных стекол отличаются не только по величине, но и по температурному коэффициенту и, что самое главное, в широком температурном интервале ход изменения плотности по обоим данным совершенно различен. По данным Марининой, в широком температурном интервале плотность стекла представлена двумя прямыми — высокотемпературной и низкотемпературной; в температурной области 500—800° имеет место плавный переход от низкотемпературной прямой к высокотемпературной с довольно тупым изгибом. По нашим же данным, переход от низкотемпературной прямой к высокотемпературной (проведенный пунктиром) происходит сложным перегибом. Нетрудно заметить, что основным моментом, определяющим общий ход плотности в широком температурном интервале, является положение высокотемпературной прямой плотности и в особенности коэффициента расши-

рения расплавленного стекла. При больших значениях этой величины возможен такой температурный ход изменения плотности, какой имеет место у Марининой (рис. 1—1). Коэффициент удельного объемного расширения стекла Марининой составляет 200×10^{-6} , в то время как, по нашим данным, для стекла 8 коэффициент объемного расширения значительно ниже— 58×10^{-6} . Здесь и в дальнейшем коэффициент удельного объемного расширения β нами рассчитан по формуле:

$$\beta = \frac{d_0 - d_t}{d_t \Delta t} \quad (3)$$

где d_0 и d_t — плотности соответственно при низкой и высокой температурах, а Δt — разность этих температур. Рассчитанное по формуле

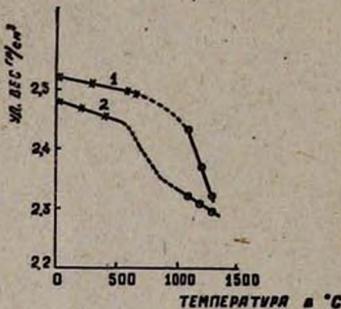


Рис. 1. Кривые изменения плотности натрий-известкового стекла в широком температурном интервале по данным Марининой (1) и по нашим данным (2).

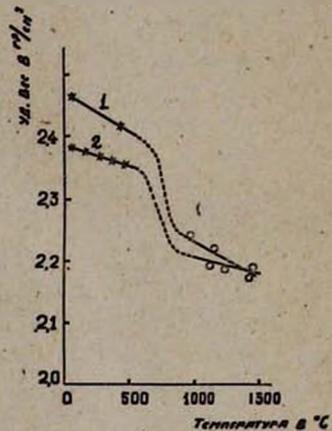
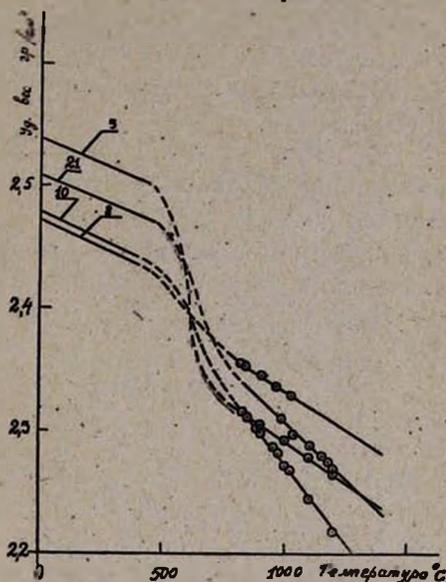


Рис. 2. Кривые изменения плотности натрий-силикатных стекол в широком температурном интервале: 1—50% Na_2O и 2—20% Na_2O .

(3) значение β для натрий-силикатного стекла с 20%-ным содержанием Na_2O равно $27,4 \times 10^{-6}$, по данным Шартсиса и других; $56,4 \times 10^{-6}$, по данным Американского бюро стандартов; $43,1 \times 10^{-6}$, по данным Гейдкамп и Энделя [5]. Сравнение приведенных данных показывает, что полученное нами значение коэффициента удельного объемного расширения не является заниженным. Наоборот, приведенное сравнение говорит о завышенных значениях коэффициента у Марининой, что, как указывалось выше, является причиной изменения общего температурного хода плотности в широком температурном интервале (рис. 1—1). На рисунке 2 приведены кривые температурной зависимости плотности в широком температурном интервале для двух натрий-силикатных стекол. Данные по плотности этих стекол в расплавленном состоянии взяты из работы Шартсиса и сотрудников [5], а низкотемпературные данные рассчитаны по аддитивной формуле плотности и коэффициента линейного расширения. Как видно из приведенных данных, соединение

высокотемпературной и низкотемпературной прямых в общую кривую (пунктирная линия) в обоих случаях дает кривую, сходную с полученной нами. Аналогичный ход кривой температурной зависимости стекол в широком температурном интервале получен рядом исследователей [36, 8]. На рисунке 3 показана температурная зависимость плотности некоторых из полученных нами стекол в широком температурном интервале. Данные по плотности этих стекол в твердом состоянии также рассчитаны по аддитивным формулам плотности и линейного расширения.

Для значения коэффициента объемного расширения исследованных стекол в расплавленном состоянии решающую роль играет содержание окиси натрия в них. Сопоставление значений коэффициентов удельного объемного расширения исследованных стекол в зависимости от содержания в них Na_2O показывает наличие корреляционной связи между содержанием Na_2O в стекле и его коэффициентом объемного расширения. С другой стороны, полученные данные говорят о весьма сложной зависимости



а для расплавленных натрий-кальций-силикатных стекол:

$$d_t = \frac{2,2 + 0,0343e^{0,094x}}{1 + \frac{(t - 1200)}{49,35 - 1,755y} \cdot 10^{-3}} \quad (5)$$

где x — содержание CaO в стекле в весовых процентах, а y — содержание Na_2O . С помощью формул (4) и (5) можно с удовлетворительной точностью ($\pm 3\%$ в среднем) рассчитать плотности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурной области 1000 — 1400° .

Обсуждение результатов исследования электропроводности натрий-кальций-силикатных стекол приведено в работе [2]; здесь мы остановимся лишь на данных для четырех- и пятикомпонентных стекол. На рисунках 4—6 приведены изотермы логарифмов удельной электропроводности натрий-кальций-алюмосиликатных и натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в зависимости от содержания окислов

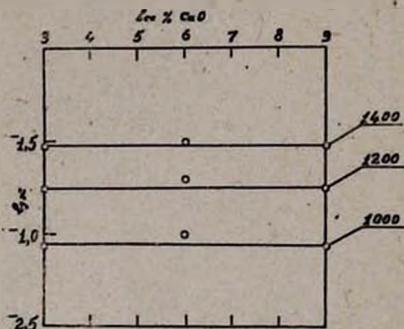


Рис. 4. Изотермы $\lg \chi$ при изменении содержания окиси кальция в исследованных стеклах при постоянном содержании окиси натрия.

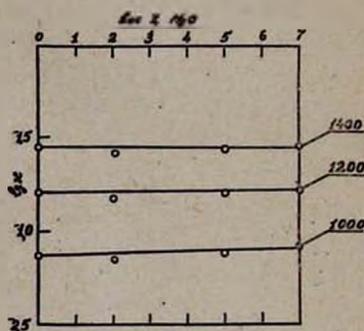


Рис. 5. Изотермы $\lg \chi$ при изменении содержания окиси магния в исследованных стеклах при постоянном содержании окиси натрия.

кальция (рис. 4), магния (рис. 5) и алюминия (рис. 6) при постоянном содержании окиси натрия. Как видно из этих рисунков, изотермы логарифмов удельных электропроводностей идут почти параллельно оси абсцисс. Это значит, что введение этих окислов в состав стекла, при постоянном содержании окиси натрия в последнем, практически не приводит к изменению их проводимости. В литературе имеется указание Бореля [9] о том, что введение свыше 1% глинозема в состав стекла вызывает изменение электропроводности вследствие изменения вязкости. Как видно из рисунка 6, введение даже до 11% глинозема в состав исследованных стекол при температурах выше 1000° не оказывает практического влияния на проводимость этих стекол, несмотря на то, что при этом происходит увеличение вязкости расплава.

На рисунке 7 приведены изотермы удельных сопротивлений исследованных стекол в зависимости от содержания в них окиси натрия; при этом разброс всех значений удельных сопротивлений для стекол,

содержащих 13, 15 и 18% окиси натрия, показан в виде линий. На рисунке 7 крестиками обозначены данные по удельному сопротивлению некоторых натрий-кальций-силикатных стекол, которые лежат на приведенных изотермах. Таким образом, как в трехкомпонентном натрий-

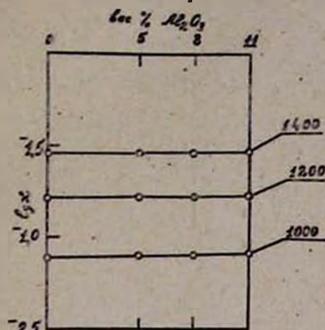


Рис. 6. Изотермы $\lg \chi$ при изменении содержания окиси алюминия в исследованных стеклах при постоянном содержании окиси натрия.

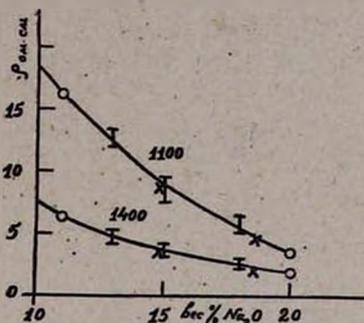


Рис. 7. Изотермы удельного сопротивления исследованных стекол в зависимости от содержания окиси натрия.

рий-кальций-силикатном, так и в натрий-кальций-магний-алюмосиликатном стеклах основным компонентом, определяющим их проводимость, является окись натрия. Это обстоятельство дает возможность при расчете удельной электропроводности расплавленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол применить формулу, ранее предложенную для натрий-кальций-силикатных стекол [2]:

$$\lg \chi = 1,508 - 0,0204C - \frac{4836 - 128C}{T} \quad (6)$$

где C — содержание окиси натрия в стекле в весовых процентах, а T — абсолютная температура. Формулу (6) можно рекомендовать для натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол следующих составов: 12—20% Na_2O ; 0—11% CaO ; 0—6% MgO ; 0—11% Al_2O_3 ; 68—78% SiO_2 в температурной области 1100—1450°.

Для более строгого подхода к выявлению связи между проводимостью расплавленных стекол и составом необходимо исходить не из процентного состава стекла, а из концентрации электропроводящего иона Na^+ . Однако т. к. в исследованной области составов относительное изменение плотности расплавленных стекол небольшое, то замена концентрации щелочных ионов на процентное содержание щелочного окисла приводит к ошибкам, не превышающим ошибок опыта.

Среди исследователей электропроводности расплавленных стекол Шелудяков первым при расчете удельной электропроводности исходил из концентрации щелочных ионов [10]. Формула Шелудякова имеет следующий вид:

$$\chi = 0,268 \cdot C \cdot N \quad (7)$$

где C — z /экв. в 1 см^3 стекла, а N рассчитывается из следующего соотношения:

$$\ln N = \frac{\ln T - T_g}{0,2} \quad (7)$$

где T — температура. Расчетные данные по формуле (7) (по данным Шелудякова, табл. 3) могут расходиться с экспериментальными до 30

Таблица 3

Результаты сравнения опытных и расчетных данных (Шелудяков)

Т. в °С	χ эксп. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (Шелудяков)	χ выч. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (7)	Погрешность в %	Т. в °С	χ эксп. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (Шелудяков)	χ выч. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (7)	Погрешность в %
1000	0,096	0,067	—30,2	1000	0,062	0,056	—9,6
1100	0,132	0,109	—17,4	1100	0,093	0,093	0,0
1200	0,171	0,163	—4,7	1200	0,133	0,143	+8,00
1300	0,213	0,246	+15,7	1300	0,161	0,214	+33,0

и более процентов, в особенности при высоких температурах (1400—1450°). В таблице 4 приведены наши опытные и вычисленные по формуле (6) данные. Как видно из таблицы, максимальное отклонение составляет лишь 12%.

Таблица 4

Результаты сравнения опытных и расчетных данных (наши данные)

Т. в °С	χ эксп. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	χ выч. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (6)	Погрешность в %	Т. в °С	χ эксп. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	χ выч. $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ (6)	Погрешность в %
1100	0,106	0,119	+12,2	1100	0,286	0,277	—3,15
1200	0,150	0,167	+11,3	1200	0,358	0,358	0,0
1300	0,205	0,223	+8,8	1300	0,450	0,450	0,0
1400	0,257	0,287	+11,7	1400	0,540	0,540	0,0

Таким образом, принятое в основу формулы (6) положение о преимущественной зависимости проводимости исследованных стекол от содержания в них окиси натрия дает возможность легко рассчитать электропроводность этих стекол в расплавленном состоянии.

Вышеуказанный характер зависимости между составом исследованных стекол и проводимостью можно легко объяснить, исходя из современных представлений о строении силикатных стекол и их расплавов. Можно полагать, что структура исследованных стекол представляет собой неправильный кремнекислородный каркас, построенный из тетраэдров SiO_4 и дюртогрупп Si_2O_7 . Последние, как известно из строения кристаллических силикатов, возникают благодаря наличию в силикатах катионов с крупными размерами, какими в нашем случае являются ионы Na^+ и Ca^{++} [11]. В построении каркаса исследованных

стекло принимают участие также и группы AlO_2 . Металлические катионы, окруженные кислородными ионами, находятся в отдельных участках этого каркаса. При переходе в расплавленное состояние замороженные ковалентные связи каркаса приобретают не только упругость, но и способность переключения, частота которого возрастает с ростом температуры. Среднестатистически во времени кремнекислородный каркас можно рассматривать как состоящий из сложных кремнекислородных малоподвижных анионов, в построении которых, как указывалось выше, вместе с тетраэдрами SiO_4 участвуют также и диортогруппы Si_2O_7 . В таком расплаве более подвижными являются металлические катионы, из которых самыми подвижными оказываются ионы натрия, наиболее слабо взаимодействующие с окружающими ионами кислорода. Двух- и трехвалентные ионы сравнительно сильнее взаимодействуют с кислородным окружением и поэтому менее подвижны. Механизм электропроводности исследованных стекол в расплавленном состоянии во многом похож на механизм электропроводности в твердом стекле, т. е. движение иона происходит перескоками из одной потенциальной ямы в другую. Однако повышенная подвижность щелочных ионов в расплавленных стеклах перекрывает поляризационные силы, действующие через кислородные ионы [12], чем и объясняется отсутствие влияния двух- и трехвалентных ионов на проводимость этих стекол в расплавленном состоянии. С другой стороны, следует полагать, что в расплавленных стеклах по сравнению с твердыми имеет место увеличение числа переноса двухвалентных ионов. Однако в исследованной области составов стекол—с повышенным содержанием щелочей и сравнительно невысоким содержанием двухвалентных окислов—числа переноса двухвалентных ионов все еще невысокие [13]. С понижением содержания щелочных ионов и повышением двухвалентных доля участия последних в переносе электричества будет увеличиваться.

Таблица 5^а

Значения некоторых энергетических величин для натрий-кальций-силикатных стекол (1300°)

№ стекла	Na_2O в вес. %	Уд. вес в г/см^3	[М]. 100 в моль/мл	$\rho_{\text{Э}}$	$V_{\text{Ф}}$ в ккал/моль	ΔH^{\ddagger} в ккал/моль	Λ в $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	ΔS^{\ddagger} в ккал/моль	ΔZ^{\ddagger} в ккал/моль
2	23,56	2,305	17,518	2,89	20,2	10,1	30,88	-4,81	17,65
3	18,66	2,318	13,953	3,26	25,7	12,85	31,38	-3,03	17,60
8	14,87	2,295	11,009	3,08	25,7	12,85	20,37	-3,89	18,97
10	23,76	2,203	16,885	2,82	18,1	9,05	37,02	-5,11	17,08
11	18,85	2,252	13,694	2,84	10,9	5,47	28,31	-7,92	17,90

Исследование электропроводности простых силикатов показало, что по значению теплоты активации катионы можно разделить на три группы [14]. Первая группа—щелочные катионы характеризуется сравнительно низким значением теплоты активации ΔZ^{\ddagger} , которая для нат-

рий-силикатных стекол, например, лежит в пределах 14—17 ккал/моль [15]. Вторая и третья группы катионов характеризуются более высокими значениями ΔZ^+ — 35—50 ккал/моль [14].

В таблице 5 приведены значения некоторых энергетических величин натрий-кальций-силикатных стекол при 1300°. Из этой таблицы видно, что значения ΔH^+ для указанных стекол лежат в пределах 6—13 ккал/моль, что говорит о преимущественной зависимости их проводимости от движения щелочного иона. Как видно из таблицы 5, энтропия активации исследованных стекол имеет отрицательное значение. Как было показано в работах [14, 15], отрицательные значения энтропии характерны для силикатных стекол, что в свою очередь приводит к снижению значений фактора подвижности—Рэ.

Научно-исследовательский институт химии
Государственного комитета цветных и
черных металлов при Госплане СССР

Поступило 29 XI 1963

Կ. Ա. Կօստանյան, Կ. Ս. Սահակյան և Օ. Դ. Գեօկչյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԶՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԱՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Հողվածում բերված են նատրիում-կալցիում-սիլիկատային և նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների խտության և էլեկտրահաղորդականության չափման արդյունքները 850—1450°C ջերմաստիճանային ինտերվալում: Ցույց է տրված, որ ապակիների խտությանը ջերմաստիճանային կախման կորը ավելի բարդ ձևով է փոփոխվում անոմալ ինտերվալում, քան այն ենթադրվում է գրականության մեջ գոյություն ունեցող մի շարք աշխատանքներում: Հայն ջերմաստիճանային ինտերվալում ապակու խտության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է 2 և 3 նկարներում բերված կորերի միջոցով, որոնք կառուցված են մեր էքսպերիմենտալ տվյալների և գրականության տվյալների հիման վրա:

Ցույց է տրված, որ հալված վիճակում ապակիների խտության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է ուղիղ գծով, իսկ խտության մեծության վրա ամենից ավելի է ազդում կալցիումի օքսիդը, որը մեծացնում է ապակու խտությունը: Նատրիումի օքսիդը բերում է ապակու ծավալային ընդարձակման գործակցի մեծացմանը: Ստացված էքսպերիմենտալ տվյալների հիման վրա արտածվում է էմպիրիկ բանաձև հետազոտված ապակիների խտությունը հալված վիճակում հաշվելու համար (տես 4 և 5 բանաձևերը):

Էլեկտրահաղորդականության չափման տվյալները ցույց են տալիս, որ ինչպես նատրիում-կալցիում-սիլիկատային, այնպես էլ նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է ապակում եղած նատրիումի օքսիդի քանակով և կարող է հաշվվել (8) բանաձևի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 237 (1957).
2. М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. А. Костянян, С. О. Налчаджян, Е. А. Ерзнкян, Электростекло. Айпетрат, Ереван, 1962.
3. а. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, Москва—Ленинград, 1956; б. В. Эйтель, Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1962.
4. Справочник физических, химических и технических величин. Гостехиздат, Москва, 1935.
5. L. Shartsis, S. Spinner, W. Capps, J. Am. Ceram. Soc. 35, 155 (1952); там же данные Американского бюро стандартов; G. Heidkamp, K. Endel, Glastechn. Ber. 14, 89 (1936).
6. В. Т. Маринина, Влияние сульфата натрия на поверхностные свойства стекла. Гизлегпром, Москва, 1940.
7. Технология стекла (под ред. И. Китайгородского). Промстройиздат, Москва, 1961.
8. Справочник по производству стекла. Промстройиздат, Москва, 1963.
9. E. Borel, J. Soc. Glass. Technol. 38, 238 (1952).
10. Н. А. Шелудяков, Труды ВНИИС 33, 70 (1953).
11. Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. АН СССР, Москва, 1961.
12. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. ЛТИ, Ленинград, 1962.
13. В. И. Малкин, В. В. Подкидышев, ЖФХ 34, 805 (1960).
14. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48, 75 (1952).
15. К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 3 (1963).

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

III. Pd—Au/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана

В предыдущих работах [1, 2] исследована каталитическая активность Pd/SiO₂ [1] и Pd—Ag/SiO₂ [2] смешанных адсорбционных катализаторов при дегидрировании циклогексана.

Представляло интерес изучить также влияние золота на каталитическую активность нанесенного на силикагель палладия при той же реакции и сопоставить результаты с данными по изучению гидрирования бензола как на Pd—Au/SiO₂-, так и на металлическом Pd—Au-катализаторе [3—5]. В этих работах показано, что введение золота в металлический палладий и в Pd/SiO₂-катализатор, содержащий 1,0% палладия от веса SiO₂, практически не дезактивирует палладий в отношении реакции гидрирования бензола. А в случае адсорбционных катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO₂ и приготовленных совместным нанесением палладия и золота на поверхность носителя, активность их по мере увеличения содержания золота сначала даже возрастает, достигая максимума, а затем снижается.

Литературные данные по исследованию каталитических свойств системы Pd—Au немногочисленны. Исследуя кинетику реакции превращения *орто-пара*-водорода на указанных сплавах, Купер и Элей [6] показали, что энергия активации реакции, остающаяся неизменной вплоть до 60%-ного содержания золота в сплаве, резко возрастает в точке, соответствующей полному заполнению d-полосы сплава электронами. Согласно Борескову [7], добавление к палладию до 60% золота существенно не меняет его каталитической активности и энергии активации в отношении реакции окисления водорода и сернистого газа. Зубович [8—11] показал, что при разложении перекиси водорода [8, 10] и восстановлении *m*-нитрофенола [9, 11] с участием Pd—Au-катализаторов как на сульфатах [8, 9], так и на карбонатах [10, 11] щелочноземельных металлов максимум активности практически совпадает с образованием структур PdAu₂ (66,7 ат. % золота). Твердовским и другими показано, что скорость реакций каталитического гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [12], *m*-нитрофенола [13] и разложения перекиси водорода [14] на сплавах Pd—Au остается постоянной, начиная от чистого палладия вплоть до 60—65 ат. % золота. Для контактов, содержащих больше 60% золота, константы скорости реакций монотонно падают, а энергии активации реакций гидрирования малеиновой кислоты [12] и разложения перекиси водорода [14], остающиеся неизменными до указанного

состава, резко возрастают. Введение золота в палладий монотонно снижает скорость процесса разложения гипофосфита натрия, не меняя энергию активации реакции [14].

Согласно вышеприведенным данным, вид зависимости каталитических свойств сплавов Pd—Au от состава в основном определяется типом реакции, причем критическая точка соответствует полному заполнению d-полосы сплава. Однако в случае разложения муравьиной кислоты как в газовой [15,16], так и в жидкой [17] фазах наблюдается сдвиг этой критической точки. Элей [15], исходя из данных Люли, указал, что при увеличении содержания золота выше 30% происходит возрастание энергии активации, хотя в этом случае еще имеется значительное число незаполненных уровней в d-зоне. Аналогичные данные получили Элей и Люэтик [16], наблюдавшие рост энергии активации в сплавах, содержащих более 40% золота. Авторы полагают, что это различие обусловлено различным числом вакантных мест в d-зоне, необходимых для образования активированного комплекса. Примерно такие же результаты обнаружены недавно при исследовании каталитической активности дисперсных сплавов Pd—Au, высаженных на активированном угле, по отношению к реакции распада муравьиной кислоты в жидкой фазе [17]. В интервале составов от 7 до 45% золота наблюдается постоянство значений скоростей разложения. Энергия активации реакции распада при переходе к сплавам с большим содержанием золота резко возрастает.

Методика экспериментов и опытные данные

Метод изучения активности Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов дегидрирования, аппаратура, исходные вещества, носитель и метод приготовления катализаторов совместным и последовательным нанесением палладия и золота на силикагель были такими же, что и в предыдущих случаях [1, 2, 18, 19]. Для приготовления катализаторов применялись растворы химически чистых хлористого палладия с титром T_{Pd} 0,00588 г/мл и золотохлористоводородной кислоты с титром T_{Au} 0,009888 г/мл. Активность палладиевых и Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: при 320°C и скорости подачи циклогексана 0,2 мл/мин.

Все испытанные в данной работе катализаторы составляют шесть серий, отличающихся друг от друга количеством постоянного для данной серии компонента—палладия и порядком адсорбции обоих компонентов на силикагель.

Катализаторы первой, второй и третьей серий содержали 1,0% палладия от веса SiO₂ и переменные количества золота. Все катализаторы первой серии готовились совместной адсорбцией. Один из них содержал только палладий, а остальные—соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота. Для изучения

активности брались навески катализаторов в расчете на 0,25 г силикагеля. Так как активность катализаторов всех серий в процессе дегидрирования падает, за меру активности, как и раньше [2], принимались начальные проценты дегидрирования. Заполнение поверхности катализаторов данных серий составляло для катализатора, содержащего только палладий (1,0% от веса SiO_2), — 0,0087, а при наибольшем содержании золота (1,0% палладия от веса SiO_2 ; $\text{Pd}:\text{Au} = 1:6$) — 0,0663.

Результаты изменения активности по мере увеличения процентного содержания золота в катализаторах данной серии представлены на рисунке. Как видно из прямой 1 этого рисунка, по мере увеличения содержания золота активность катализатора при дегидрировании циклогексана несколько уменьшается. Золото влияет на сравнительно концентрированные слои палладия (1,0% палладия от веса SiO_2) так же, как и в случае гидрирования бензола (сравнить прямую 1 с прямой 1 на рисунке в работе [3]).

Вторая и третья серии катализаторов отличались от предыдущей только тем, что готовились последовательной адсорбцией обоих компонентов на носитель, причем после адсорбции и восстановления одного компонента на этом же препарате адсорбировался и также восстанавливался другой компонент. Катализаторы второй серии были получены последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота и затем палладия, а третьей серии — наоборот. Катализаторы каждой из этих серий содержали соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота при постоянном количестве палладия. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 0,25 г силикагеля.

Исследования показали, что золото в этих случаях заметно не подавляет активности палладия (см. прямую 1 рисунка), как это было обнаружено и в случае гидрирования бензола [3].

Катализаторы четвертой, пятой и шестой серий содержали 0,2% палладия от веса SiO_2 и переменные количества золота. Катализаторы четвертой серии готовились методом совместной адсорбции палладия и золота. Один из них содержал только палладий, а остальные — соответственно 20,0; 50,0; 66,7; 85,7 и 94,7 ат. % золота от

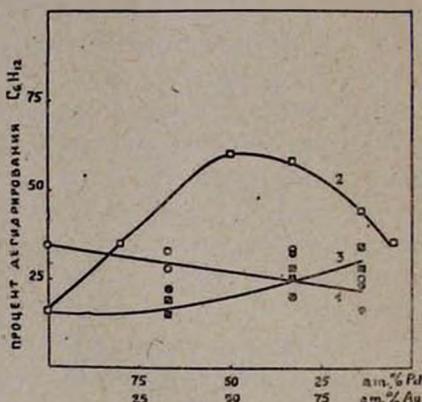


Рис. Зависимость активности $\text{Pd}-\text{Au}/\text{SiO}_2$ адсорбционных катализаторов от их состава. ○ — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. совместная), ∅ — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Au, затем Pd), ● — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Pd, затем Au), □ — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. совместная), ▣ — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Au, затем Pd), ■ — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Pd, затем Au).

суммы палладия и золота при постоянном количестве палладия. Навески катализаторов брались в расчете на 1 г силикагеля. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,2% палладия от веса SiO₂, составляла 0,00174, а при максимальном заполнении золотом (0,2% палладия от веса SiO₂; Pd : Au = 1 : 18) — 0,03630.

Кривая 2 рисунка показывает, что по мере увеличения содержания золота активность Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов данной серии возрастает, при соотношении Pd : Au = 1 : 1 достигает максимума (возрастание активности примерно в 3,7 раза), а затем уменьшается. Как было показано ранее, аналогичное, но более резкое возрастание активности, максимум которого приходился на те же соотношения Pd : Au, было обнаружено и в случае гидрирования бензола [3].

Пятая серия катализаторов была получена последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота и затем палладия, а шестая серия — наоборот. Катализаторы каждой из этих серий содержали соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 1 г силикагеля.

Изменения активности катализаторов пятой и шестой серий в зависимости от содержания в них золота показаны кривой 3 рисунка. Из этой кривой видно, что при последовательном нанесении на SiO₂ золота, затем палладия или наоборот Pd/SiO₂-катализатор по мере увеличения содержания золота активизируется сравнительно слабо. Такая же зависимость была отмечена для этих катализаторов и при гидрировании бензола [3].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показывают, что системы Pd—Au/SiO₂ в каталитическом отношении ведут себя одинаково как в случае реакции гидрирования бензола, так и при дегидрировании циклогексана.

Ранее было показано, что в случае введения серебра как в металлический палладий при гидрировании бензола [4], так и в состав адсорбционных катализаторов (в случае относительно большого заполнения поверхности SiO₂ палладием — 1,0% палладия от веса SiO₂) при гидрировании бензола [18] и дегидрировании циклогексана [2] наблюдается симбатное изменение каталитических и магнитных свойств этих катализаторов. Однако если введение золота в палладий, подобно серебру, снижает парамагнетизм палладия и при содержании примерно 55 ат. % золота в Pd—Au твердом растворе [20] сводит его к нулю, то каталитическая активность палладия золотом или не подавляется (металлический Pd—Au при гидрировании бензола [5]), или понижается очень незначительно (адсорбционные Pd—Au/SiO₂-катализаторы при гидрировании бензола [3] и дегидрировании циклогексана). Такое постоянство активности Pd—Au каталитических систем на всем участке составов, начиная от чистого палладия вплоть до 60—65 ат. % золота,

было отмечено и другими авторами [7, 12—14, 17]. Как одно из возможных объяснений такого поведения катализаторов нами [4, 5] было высказано предположение, что электронные пары, образующиеся за счет спаривания электронов палладия и золота и приводящие к снижению парамагнетизма палладия, при гидрировании бензола распариваются за счет большой теплоты реакции. Это, по-видимому, особенно легко происходит в случае Pd—Au. И это не удивительно, имея в виду особое положение золота среди элементов своей подгруппы. Его первый ионизационный потенциал выше (9,25 эв), чем у серебра (7,54 эв), и это, вероятно, отрицательно отражается на способности золота, по сравнению с серебром, образовывать с электронами других элементов, например палладия, электронные пары. Можно предположить, что и в случае дегидрирования циклогексана образование электронных пар затруднено.

Здесь уместно вспомнить и о том, что, возможно, влияние электронной структуры на каталитическую активность не ограничивается лишь участием d-полосы сплава. Тот факт, что золото, имея заполненную d-полосу, проявляет каталитическую активность в отношении некоторых реакций, объясняется в литературе частично заполненной s-полосой [21, 22]. Данные по растворимости водорода сплавами Pd—Au [23] допускают возможность участия s-электронов сплава в образовании связи между водородом и сплавом, т. к. при содержании 55—60% золота в Pd—Au-сплаве растворение водорода вследствие заполнения d-полосы палладия должно было прекратиться, между тем оно продолжается даже в Pd—Au-сплавах, содержащих значительно большее количество золота. Возможно, лишь частичным заполнением s-полосы и объясняется каталитическая активность сплавов, содержащих более 60% золота, т. е. имеющих уже заполненную d-полосу, но продолжающих проявлять активность в отношении реакции каталитического гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [12], гидрирования бензола [3—5] и дегидрирования циклогексана.

Важно отметить, что, по предположениям Андерсона и Кембола [24], основывающимся на ряде экспериментальных работ, серебро, медь и золото при высоких температурах ускоряют реакции, катализируемые переходными металлами при низких температурах. Из этого можно сделать вывод, что при этом действуют неспаренные электроны этих металлов, и следовательно, вероятно, при высоких температурах электроны этих металлов могут не спариваться с d-электронами палладия. Таким образом, в определенных условиях может не наблюдаться симбатности между изменением активности и парамагнетизма при добавлении серебра, меди и золота к палладию, что и наблюдается нами в случае введения золота в палладий.

Выводы

1. На примере дегидрирования циклогексана изучена каталитическая активность Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов, содержащих 1,0 и 0,2% палладия от веса SiO₂ и переменные количества золота. Отношение Pd: Au менялось в пределах от 4:1 до 1:18 при крайних степенях заполнения поверхности SiO₂ от 0,00174 до 0,0663.

2. Показано, что введение золота при относительно больших содержаниях палладия на SiO₂ (1,0% палладия от веса SiO₂), независимо от метода нанесения палладия и золота на поверхность носителя, мало влияет на активность адсорбционного катализатора.

3. Установлено, что в случае адсорбционных катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO₂ и приготовленных совместным нанесением палладия и золота на поверхность носителя, активность их по мере увеличения содержания золота сначала возрастает, достигая максимума, а затем снижается. При последовательном же нанесении на SiO₂ золота, а затем палладия или наоборот катализатор активизируется сравнительно незначительно.

4. Сделано предположение, что отсутствие дезактивации палладия золотом можно объяснить затрудненностью спаривания электронов золота с электронами палладия при высоких температурах.

5. Полученные данные сопоставлены с данными изучения таких же катализаторов в реакции гидрирования бензола.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 6 II 1964

Ս. Հ. Ալուշյան, Մ. Հ. Մանթիկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

ԴԵՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. Pd—Au/SiO₂ օրգանո ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է Pd—Au/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում: Տարբեր սերիաների կատալիզատորները պարունակել են SiO₂-ի կշռի 1,0 և 0,2%-ի չափով պալադիում և ոսկու փոփոխական քանակներ ու պատրաստվել են SiO₂ վրա ինչպես համատեղ, այնպես էլ հաջորդաբար ադսորբցիալի ենթարկված պալադիումի և ոսկու աղերի վերականգնմամբ: Պալադիումի և ոսկու ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 4:1-ից մինչև 1:18, իսկ SiO₂-ի մակերեսի ծածկման աստիճանը՝ 0,00174-ից մինչև 0,0663:

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ SiO₂-ի կշռի 1,0% չափով պալադիում պարունակող կատալիզատորների դեպքում ոսկու փոփոխական քանակները, անկախ ադսորբցիոն կատալիզատորի պատրաստման եղանակից, նրանց ակտիվության վրա քիչ են ազդում:

Известия XVII, 4—2



SiO_2 -ի վրա պալադիումի և ոսկու համատեղ ադսորբցիայով պատրաստված և SiO_2 -ի կշռի 0,2% պալադիում պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը ոսկու պարունակության անման զուգընթաց, նախ անում է, $\text{Pd} : \text{Au} = 1 : 1$ դեպքում հասնում առավելագույնի (աճը 3,7 անգամ), և ապա նորից նվազում, իսկ կոմպոնենտների հաշորդական ադսորբցիայով պատրաստված (սկզբում Au, հետո Pd կամ ընդհակառակը) կատալիզատորները ոսկու ադրեցությունը ակտիվանում են համեմատաբար աննշան չափով:

Ենթադրվում է, որ ոսկու ադրեցության տակ պալադիումի ակտիվության նվազման բացակայությունը կարելի է բացատրել բարձր ջերմաստիճաններում պալադիումի էլեկտրոնների հետ ոսկու էլեկտրոնների զուգավորման դժվարությամբ:

Ստացված արդյունքները համեմատված են բենզոլի հիդրման նկատմամբ նման կատալիզատորների ուսումնասիրության տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

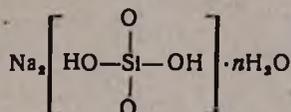
1. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 303 (1963).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 315 (1963).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).
4. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симанов, Катализ в высшей школе (вып. I, часть 2). МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К Маркса. 1961, 251.
5. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 305 (1959).
6. А. Couper, D. D. Eley, Disc. Farad. Soc. 8, 172 (1950).
7. G. K. Boreskov, J. chim. phys. 51, 759 (1954); Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности. ГХИ, Москва, 1955, 5; М. Г. Слинько, там же, 326.
8. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 917 (1955).
9. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 1696 (1955).
10. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 61 (1957).
11. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 589 (1957).
12. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 176 (1960).
13. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 184 (1960).
14. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 191 (1960).
15. Д. Д. Эвэй, Катализ. Труды первого международного конгресса. ИЛ, Москва, 1960, 785.
16. D. D. Eley, P. Luetic, Trans. Farad. Soc. 53, 1483 (1957).
17. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Труды ГИПХ 49, 244 (1962).
18. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780 (1959).
19. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 1691 (1959).
20. E. Vogt, H. Krüger, Ann. Physik. 18, 755 (1933).
21. G.-M. Schwab, Chimica e Industria 35, 810 (1953).
22. J. Brihta, P. Luetic, Croat. chim. acta 29, 419 (1957).
23. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 42, 199 (1959).
24. Дж. Андерсон, Ч. Кембол, Катализ. Труды первого международного конгресса. ИЛ, Москва, 1960, 63.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

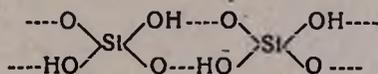
М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян и С. А. Газарян

Инфракрасные спектры поглощения гидрометасиликатов натрия

При получении метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов в зависимости от условий кристаллизации образуются гидраты [1] $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Строение этих гидросиликатов до настоящего времени не выяснено, хотя в достаточной степени изучена структура безводного метасиликата натрия [2]. Для этих гидратов Тило и сотрудники [3] по аналогии с предполагаемой структурой метасиликата кальция $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$, полученного при осаждении из растворов хлористого кальция и метасиликата натрия, предложили формулу:



указав на неполимерную структуру последнего. Бернал [4], проводя рентгенографическое изучение структур гидратированных силикатов, показал наличие в них цепей SiO_4 , в частности в риверсайдите (минерал формулы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, идентичный метасиликату кальция). По его предположению, цепи SiO_4 образуются с помощью водородных связей по схеме:



Исследования Мамедова и Белова [5] не подтвердили возможности образования цепей тетраэдров $(\text{H}_2\text{SO}_4)^{2-}$. Ими установлено существование сложных анионов в виде бесконечных цепей с одним и более тетраэдрами SiO_4 и полиэдрами катионов в периоде повторяемости, связанных вершинами, ребрами и гранями. Однако авторами не опровергнуто мнение о наличии групп SiOH в некоторых силикатах. Айлером [6] высказано предположение о существовании в кристаллических гидрометасиликатах и силикагелях групп SiOH , образующих полимеры. Рыскин, Ставицкая и Торопов [7] подтвердили существование кислых силикатов с анионом $(\text{SiO}_3\text{OH})^{3-}$ и показали способность групп SiOH входить в короткие водородные связи. Ими указано, что наличие в спектре силикатов сильных полос поглощения в диапазоне $3000-2000 \text{ см}^{-1}$ является характерным признаком групп SiOH . Было

Таблица

Частоты (в см^{-1}) в инфракрасных спектрах безводного и гидратированных метасиликатов натрия

Колебания	Na_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Колебания	720 сильн.	714 средняя	714 средняя	723 сильн.	723 оч. сильн.	763 сильн.	766 сильн.	766 сильн.
			770 слабая	770 слабая	778 сильн. 838 сильн.			
Цепи тетраэдров SiO_4	889 оч. сильн. 976 сильн.	896 оч. сильн. 970 сильн.	896 оч. сильн. 970 сильн.	973 оч. сильн.	976 оч. сильн.	917 сильн.	924 сильн.	924 сильн.
	1048 сильн.	1036 сильн.	1028 сильн. 1128 средняя	1076 средняя 1132 средняя	1128 средняя	1006 оч. сильн.	1003 оч. сильн.	1013 оч. сильн.
ν_{OH}			1193 слабая	1193 слабая	1170 сильн.	1170 сильн.	1170 сильн.	1170 сильн.
$2\nu_{\text{R}}$		1684 слабая	1564 слабая 1684 слабая	1564 слабая 1684 слабая	1564 слабая	1564 слабая	1564 слабая	1564 слабая
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$					1725 средняя	1669 средняя	1669 средняя	1672 средняя
	2330 слабая	2303 слабая 3040 оч. сильн.			2276 слабая	2258 слабая	2258 слабая	2276 слабая
ν_{OH}					3142 оч. сильн. 3366 оч. сильн.	3176 оч. сильн. 3348 оч. сильн.	3160 оч. сильн. 3366 оч. сильн.	3357 оч. сильн.
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$						3470 оч. сильн.	3470 оч. сильн.	3470 оч. сильн.

предположено, что кислые силикаты, склонные к образованию сильных водородных связей, могут играть роль промежуточных продуктов в процессе образования силикатов с цепочечными кремнекислородными радикалами.

С целью изучения природы воды в гидрометасиликатах натрия нами проведено их физико-химическое исследование [8, 9].

Исследование инфракрасных спектров поглощения гидрометасиликатов натрия является продолжением этих работ.

Экспериментальная часть

Исследованы инфракрасные спектры поглощения гидрометасиликатов натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис., 8—5), которые сопоставлены со спектрами частично обезвоженных ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (рис., 4—2) и безводного (рис., 1) метасиликатов. Кристаллогидраты были получены осаждением из щелочнокремнеземистых растворов при 15°C ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ из раствора 232 г/л Na_2O , 117 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из раствора 278 г/л Na_2O , 157 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из раствора 364 г/л Na_2O , 186 г/л SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из раствора 395 г/л Na_2O , 156 г/л SiO_2). Процесс получения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ осуществлялся в азотной камере. Частично обезвоженные и безводный метасиликаты готовились сушкой $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при различной температуре в течение двух часов ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ при 90° , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ при 100° ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 105° ; Na_2SiO_3 при 700°). Индивидуальность полученных соединений была подтверждена химическим и термографическим анализами. Для исследования были приготовлены взвеси указанных метасиликатов в вазелиновом масле. Запись спектра производилась в диапазоне от 5000 (2μ) до 650 cm^{-1} (15μ), т. е. с использованием призм NaCl и LiF , на спектрометре ИКС—14. При записи производилась частичная компенсация поглощения вазелинового масла (допускалось значительное колебание степени компенсации, максимальная компенсация была произведена для безводного и „одноводного“ метасиликатов в области призмы LiF). Данные записи спектра приведены в таблице и на рисунке. Спектры безводного и пятиводного метасиликатов натрия, полученные нами, хорошо согласуются с литературными данными [2, 10]. Спектры $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сходны. Спектр $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ су-

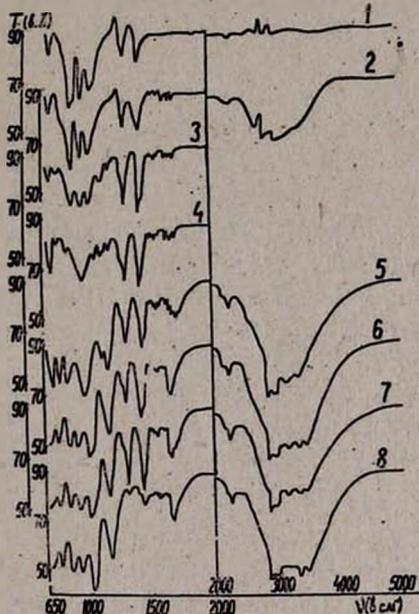


Рис.

шественно отличается от спектров других кристаллогидратов; при этом различаются и полосы поглощения, относящиеся к воде. Спектры „одноводного“ и безводного метасиликатов в области колебаний, относящихся к силоксанной цепи, имеют полное сходство. Рассмотрение и сопоставление спектров безводного и гидратированных метасиликатов, а также литературные данные [2, 7, 10—12] дают основание отнести полосы до 1130 см^{-1} к колебаниям цепи тетраэдров SiO_4 . Так, по Лаунеру [12], цепочечные силикаты не имеют интенсивных полос поглощения с длиной волны менее 9 м . Полосы $1170\text{—}1190\text{ см}^{-1}$ показывают наличие ОН-групп (деформационные колебания), входящих даже в состав воды [13]. Однако в данном случае эти полосы не могут относиться к воде, ибо тогда они были бы значительно менее интенсивны, чем полосы деформационных колебаний $1670\text{—}1725\text{ см}^{-1}$. С другой стороны, значения частот колебаний δ ОН в этом участке спектра специфичны для группы SiOH [7]. Одновременно отметим наличие частот колебаний в спектрах силикагеля $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — 1190 см^{-1} [10] (которые отсутствуют у SiO_2 [12]), ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ — 1200 см^{-1} [11], двукальциевого гидросиликата $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3\text{OH}]\text{OH}$ — 1282 см^{-1} [7]. Логично отнести полосы с частотами 1564 и 1684 см^{-1} к обертонам вращательных качаний воды (ν_R). Это следует из характера полос (наличие тонкой структуры) и их местоположения [14].

Спектры девяти-, восьми- и шестиводных метасиликатов натрия имеют идентичные полосы деформационных (1670 см^{-1}) и валентных ($3140\text{—}3470\text{ см}^{-1}$) колебаний воды. В $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ полоса деформационных колебаний имеет несколько большее значение — 1725 см^{-1} (по литературным данным [10], она равна 1695 см^{-1}). Хотя полосы деформационных колебаний воды указанных гидратов несколько сдвинуты, что, впрочем, наблюдается и у других кристаллогидратов, например у гипса [10], химическая индивидуальность воды [15] в данном случае не вызывает сомнения, т. е. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определенно являются кристаллогидратами. Отметим, что низкочастотные ($3142\text{—}3176\text{ см}^{-1}$) компоненты полос валентных колебаний ОН-групп в какой-то степени указывают на вероятность наличия водородных связей, а следовательно, и существование SiOH-групп [7] в гидрометасиликатах натрия.

Спектры безводного и гидратированных метасиликатов содержат полосу в диапазоне $2260\text{—}2330\text{ см}^{-1}$ (в Na_2SiO_3 безводном она выражена очень слабо); в литературе [10] она приведена для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако неясно, к каким колебаниям она относится (возможно к примесям карбонатов). Спектры 1,5- и 3,3-водных метасиликатов (в области призмы NaCl) показывают, что структура их является переходной между структурами безводного и пятиводного метасиликатов.

Интерес представляет структура „одноводного“ метасиликата натрия. В его спектре наблюдается сильная широкая полоса $\sim 3040\text{ см}^{-1}$ (максимум нельзя установить точно из-за полосы вазелинового масла), существование которой говорит о том, что последняя

молекула воды (удаляющаяся, кстати, лишь при температуре выше 550°) связана сильными (короткими) водородными связями. Но в то же время аналогия спектров безводного и „одноводного“ метасиликатов исключает возможность существования группы SiOH в последнем. Так как спектр „полутораводного“ метасиликата натрия, содержащий полосу 1193 см^{-1} , отличается от спектров „одноводного“ и безводного метасиликатов, то можно предположить, что в процессе обезвоживания при наличии последней молекулы воды происходит окончательное формирование характерной для безводного метасиликата натрия силоксанной цепи с разрывом связи в группах SiOH, но с сохранением сильной водородной связи воды с тетраэдрами SiO_4 . Такое представление согласуется с данными по изобарическому обезвоживанию девятиводного метасиликата натрия и термографическому исследованию гидрометасиликатов [8, 9]. Так, при обезвоживании наблюдается перелом кривой при содержании в метасиликате одной (последней) молекулы воды, а в термограммах шести- и пятиводных метасиликатов конец последнего эндотермического эффекта также соответствует примерно „одноводному“ метасиликату.

В ы в о д ы

Исследованы спектры гидрометасиликатов натрия— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Показано, что:

1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют идентичную структуру, отличную от структуры $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Структура этих кристаллогидратов существенно отличается от структуры безводного метасиликата натрия.

2. Вода во всех гидрометасиликатах натрия в основном является кристаллизационной, но частично, видимо, входит в состав кремнекислородного радикала в виде группы SiOH.

3. При обезвоживании $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ „последняя“ молекула воды, хотя она имеет характер кристаллизационной, связана с силоксанной цепью сильной водородной связью.

Научно-исследовательский институт химии

Государственного комитета

цветных и черных металлов при Госплане СССР

Поступило 11 III 1964

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան և Ս. Ս. Ղազարյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԵՔԱՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ
ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ ի

Ուսումնասիրված են նատրիումի հիդրոմեթասիլիկատների՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ կլանման սպեկտրները:

Ցույց է տրված, որ՝

1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ունեն իդենտիկ կառուցվածք, որը տարբերվում է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ի ստրուկտուրայից: Այս բյուրեղահիդրատների ստրուկտուրան էապես տարբերվում է անջուր նատրիումի մեթասիլիկատի ստրուկտուրայից: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ -ի և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ -ի սպեկտրները ցույց են տալիս 5 շրով և անջուր մետասիլիկատների ստրուկտուրաների միջև անցումային վիճակը:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի ստրուկտուրանման է անջուր մեթասիլիկատի ստրուկտուրային:

2. Նատրիումի մեթասիլիկատի բոլոր բյուրեղահիդրատների շուրջ հիմնականում բյուրեղային է և պահպանում է իր քիմիական ինքնուրույնությունը, բայց հաճախակի այն մտնում է սիլիցիումթթվածնական ռադիկալի կազմի մեջ SiOH խմբի ձևով:

3. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի ջրազրկման ժամանակ ջրի «վերջին» մոլեկուլը չնայած ունի բյուրեղաջրի բնույթ, աճում են այնպիսի կապված է սիլոքսանային շղթայի հետ ուժեղ ջրածնական կապով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Baker, L. Jue, J. Phys. Chem. **42**, 165 (1938); J. Spraner, D. Pearce, J. Phys. Chem. **44**, 909 (1940); H. Lang, M. Stackelberg, Z. anorg. Chem. **258**, 273 (1948).
2. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Опт. и спектр. **10**, 79 (1961).
3. Сб. Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1956, 5.
4. Сб. Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1956, 78.
5. X. C. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР **107**, 463 (1956); **104**, 615 (1955); Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. АН СССР, Москва, 1961.
6. Ральф К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Изд. лит. по строит., архитект. и стройматериалам, Москва, 1959, 21, 23.
7. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Н. А. Тордопов, ЖНХ **5**, 2727 (1960).
8. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы Все-союзного совещания по химии и технологии глинозема. Сиб. отдел. АН СССР, Новосибирск, 1960, 185; М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 111 (1960); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, Д. А. Геодакян, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 121 (1961).
9. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Изв. АН АрмССР, ХН **18**, 327 (1963).
10. F. A. Miller, C. H. Wilkins, Analyt. Chem. **24**, 1253 (1952).
11. И. И. Плюскина, Журнал структурной химии **2**, 330 (1961).
12. Ph. Langer, Am. Mineralogist **37**, 764 (1952).
13. Л. М. Роев, А. Н. Теренин, ДАН СССР **124**, 373 (1959).
14. P. A. Giguere, K. V. Harvey, Canad. J. Chem. **34**, 798 (1956).
15. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. [L], **174**, 234 (1940).

Г. Г. Бабаян и В. Д. Галстян

Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению выделения девятиводного метасиликата натрия из водных растворов [1], в литературе полностью отсутствуют сведения о влиянии температуры кристаллизации, модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, концентрации щелочнокремнеземистого раствора и количества затравки на скорость кристаллизации и величину полученного кристалла. Изучение этих моментов представляет интерес, в частности, для подбора соответствующих режимов при получении девятиводного метасиликата натрия на вакуум-кристаллизационной установке.

Экспериментальная часть

Исходными продуктами для приготовления растворов были метасиликат натрия марки „ЧДА“ и едкий натр марки „Ч“. Ячейки с пересыщенным раствором устанавливались в термостат, регулирующий температуру с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Осуществлялось непрерывное перемешивание; число оборотов мешалки (125 об/мин) поддерживалось постоянным путем подключения мотора в сеть через стабилизатор напряжения. Оптимальное время опыта 4 часа. Жидкая фаза отделялась от осадка фильтрованием, фильтр и осадок подвергались химическому анализу. Во всех опытах осадок имел состав $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кристаллооптическим анализом определялась максимальная, минимальная и средняя величина кристаллов.

Влияние модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрации раствора на величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия. Были приготовлены растворы с различным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, равным в среднем 1,07; 2; 3,2, и концентрацией в пределах по едкому натру 115—266 г/л (табл. 1). Несмотря на некоторую неточность, неизбежную при определении средней величины кристалла, наблюдается вполне определенная закономерность, показывающая, что с увеличением концентрации раствора при сохранении модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ более или менее постоянным средняя величина кристаллов значительно уменьшается (рис. 1); так, при увеличении концентрации по едкому натру в 1,7 раз (модуль 1,07) средняя величина кристаллов уменьшается в 3 раза. Следует указать, что количество осажденного метасиликата натрия при этом растет.

Таблица 1

Влияние модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрации исходного щелочнокремземеистого раствора на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 15°

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ		
		общая щело- чность по NaOH	Na_2O	SiO_2		общая щело- чность по NaOH	Na_2O	SiO_2	макс- имальная	мин- имальная	средняя
1,08	1,158	115,0	89,14	81,96	1,157	114,0	88,00	80,05	220	30	75
1,07	1,183	134,0	103,87	96,86	1,182	131,0	101,55	95,72	400	15	55
1,05	1,225	163,0	126,35	120,36	1,180	128,0	99,22	94,22	150	20	60
1,06	1,250	183,0	141,89	133,66	1,161	105,0	81,39	71,16	40	15	25
1,09	1,268	198,0	153,00	141,12	1,152	111,0	86,04	77,38	150	20	25
2,30	1,109	96,0	74,42	32,29	1,025	88,8	68,83	31,36	375	70	150
2,13	1,147	142,0	110,07	52,42	1,126	103,0	79,84	19,30	250	20	50
2,26	1,184	156,0	120,93	53,40	1,122	116,0	89,92	24,86	120	20	50
2,26	1,215	193,0	149,6	65,88	1,150	134,0	103,87	13,28	120	20	60
3,60	1,158	136,0	105,7	29,14	1,139	126,0	97,60	12,06	80	30	50
3,10	1,180	142,0	110,07	35,44	1,140	124,0	96,12	11,30	150	20	50
3,20	1,184	175,0	135,00	42,04	1,154	141,0	109,30	9,79	130	20	50
3,30	1,260	198,0	153,48	47,08	1,172	162,0	115,58	10,24	160	10	65
3,10	1,249	235,5	185,65	59,42	1,180	199,0	134,26	9,82	150	30	65
3,80	1,245	266,0	198,00	52,08	1,209	233,0	144,62	8,50	100	30	65

При кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ из растворов с модулем 2,2 повышение концентрации в 2 раза приводит к уменьшению величины

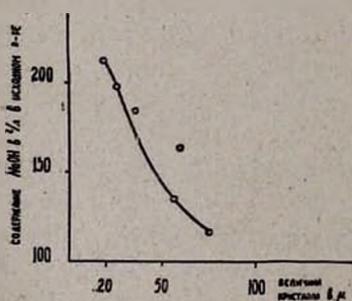


Рис. 1.

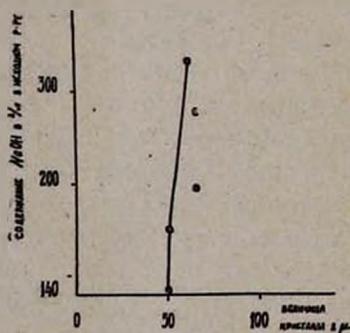


Рис. 2.

кристаллов примерно в 3 раза. Наиболее резкое уменьшение наблюдается в интервале концентраций 96—142 г/л NaOH; дальнейшее повышение концентрации почти не сказывается на величине кристаллов. Аналогичная, но менее выраженная зависимость наблюдается при изучении растворов с модулем 3,2 (рис. 2).

При рассмотрении изменения величины кристаллов в зависимости от модуля видно, что практически эта величина сохраняется в пределах 50—60 μ у растворов с концентрацией 134—142 г/л NaOH.

Изучение влияния температуры на величину кристаллов метасиликата натрия проводилось при температурах 7, 10, 15, 20, 25, 30°C и отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 1,06; 2,27; 3,5 (табл. 2). При повы-

Таблица 2

Влияние температуры на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Т. кристалли- зации в °C	Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ		
		общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2			общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2	макс- мальная	мини- мальная	средняя
1,08	1,225	165,0	127,90	118,10	7	1,104	70,0	54,26	46,66	30	5	10—15
1,08	1,225	170,0	127,90	118,10	10	1,128	83,0	64,34	56,78	70	5	15—25
1,06	1,245	179,0	138,70	128,40	20	1,175	134,0	105,87	97,32	250	15	60—70
1,16	1,214	184,0	142,63	113,00	25	1,205	152,0	117,82	109,24	250	10	80
1,06	1,214	190,0	142,63	113,00	30	1,204	177,0	137,20	129,50	300	10	100
2,25	1,184	156,0	120,93	54,40	15	1,222	116,0	89,92	24,86	80	20	50
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	20	1,147	125,0	96,89	25,62	100	12	80
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	25	1,160	136,0	105,42	26,30	250	20	100
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	30	1,184	162,0	125,58	30,35	150	20	130
3,22	1,184	175,0	135,0	42,04	15	1,154	141,0	109,30	9,72	130	20	50
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	20	1,193	215,0	166,66	11,76	120	20	70
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	25	1,204	224,0	172,86	17,20	250	10	100
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	30	1,210	230,0	178,29	21,59	350	20	160

шении температуры кристаллизации с 7 до 30° (рис. 3) и при среднем модуле 1,06 происходит почти девятикратное увеличение размеров кристаллов (при повышении же с 15 до 30° в 2,86 раза), несмотря на то, что, как уже было показано, с повышением концентрации величина кристаллов уменьшается. Следовательно, температурная зависимость настолько велика, что перекрывает влияние повышения концентрации.

При среднем модуле 2,27 при повышении температуры кристаллизации с 15 до 30° средняя величина кристаллов возрастает более чем в 2,5 раза, а для раствора с модулем 3,5 в 3,2 раза.

Таким образом, с повышением температуры кристаллизации происходит увеличение величины кристаллов (в некоторых случаях эта величина доходит до 130—160 μ).

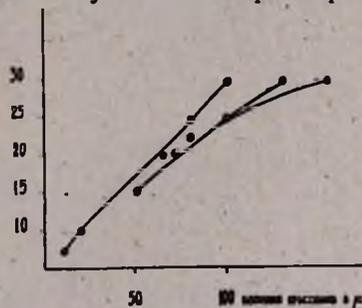


Рис. 3.

Влияние затравки на величину кристаллов метасиликата натрия. Склонность силикатных растворов образовывать пересыщенные метастабильные растворы выдвигает необходимость подробного исследования роли затравки на скорость кристаллизации и величину кристаллов. Для исследования влияния количества затравки на степень кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ были приготовлены растворы с модулем $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,06$. Опыты проводились при 20° , экспозиция опыта — 4 часа. Количество затравки менялось с 1 до 14 г/л (табл. 3). При

Таблица 3

Влияние количества затравки на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Количество затравки в г/л	Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ		
		общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2			общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2	макс- мальная	мини- мальная	средняя
1,05	1,240	173	134,10	127,12	1	1,240	166	128,68	110,15	320	10	40
1,26	1,214	184	142,63	113,0	2	1,185	120	93,02	85,18	70	10	30
1,06	1,250	183	141,89	133,66	4	1,171	124	98,12	87,12	120	15	40
1,06	1,250	183	141,89	133,66	6	1,183	130	100,77	93,42	200	15	60
1,08	1,245	179	138,70	128,4	8	1,175	134	103,87	97,32	250	15	70
1,05	1,220	159	123,25	117,10	10	1,201	153	118,60	108,56	120	10	80
1,06	1,215	161	124,80	117,96	14	1,215	154	119,37	109,70	276	20	90

добавке до 4 г/л затравки величина кристаллов практически не меняется; дальнейшее увеличение затравки приводит к возрастанию величины кристаллов: так, увеличение количества затравки с 6 до 14 г/л приводит к соответственному возрастанию средней величины кристаллов с 60 до 90 μ (рис. 4). Для определения влияния количества затравки

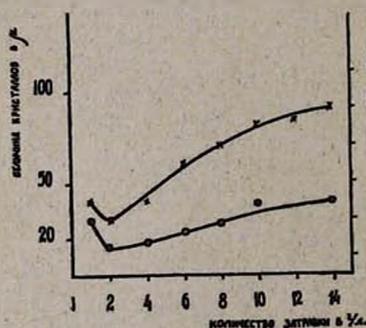


Рис. 4.

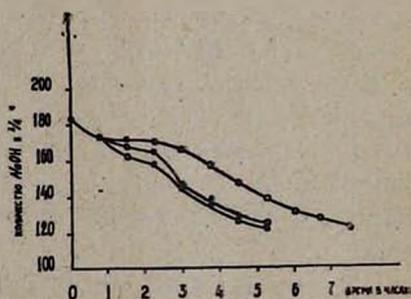


Рис. 5.

на скорость кристаллизации после добавки затравки в количествах 2, 4, 6, 14 г/л через определенные промежутки времени из раствора отбирался фильтрат и титрацией определялась общая щелочность. Кривые установления равновесия (рис. 5) характеризуются наличием индукционного периода, который с увеличением количества затравки

уменьшается: так, при добавке 2 г/л затравки это время равно 3 часам, при увеличении же до 4 г/л оно сокращается примерно до 2 часов; при этом с увеличением количества затравки скорость кристаллизации растет, кривые располагаются друг под другом и время кристаллизации сокращается с 7,5 до 5,25 часов. При добавке же 14 г/л затравки индукционный период сокращается до 45 минут.

В ы в о д ы

Изучено влияние температуры кристаллизации, модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, концентрации щелочнокремнеземистого раствора и количества затравки на скорость кристаллизации и величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия. Показано, что:

1. С увеличением концентрации раствора происходит уменьшение величины кристаллов, в то время как изменение модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ практически значения не имеет.

2. С повышением температуры кристаллизации от 7 до 30° происходит увеличение величины кристаллов.

3. Увеличение количества затравки от 2 до 14 г/л приводит как к увеличению величины кристаллов, так и к уменьшению индукционного периода кристаллизации. Сокращается также общее время установления равновесия.

Научно-исследовательский институт химии
Государственного комитета цветных и черных металлов
при Госплане СССР

Поступило 6 XI 1963

Հ. Գ. Բաբայան և Վ. Դ. Գալսոյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒՅՑՈՒՆԸ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎՈՂ ԻՆԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ԲՅՈՒՐԵՂԱՋՈՒՐ ՈՒՆԵՑՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՔԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գրականության մեջ լրիվ բացակայում են տեղեկություններ ջերմաստիճանի, կավահողի հիմնային լուծույթների կոնցենտրացիայի և բյուրեղացման կենտրոնների քանակության ազդեցության վերաբերյալ նատրիումի մեթասիլիկատի բյուրեղացման արագության և ստացված բյուրեղների մեծության վրա: Այս մոմենտների պարզաբանումը հնարավորություն կտա մշակելու վակուում-բյուրեղացնող սարքում ինը մոլեկուլ բյուրեղաչուր ունեցող նատրիումի մեթասիլիկատ ստանալու ոեժիմը:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ լուծույթի կոնցենտրացիայի մեծացումը բերում է բյուրեղների փոքրացմանը, մինչդեռ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ մոդուլի փոփոխությունը գործնականորեն չի ազդում:

Բյուրեղացման ջերմաստիճանը բարձրացնելիս՝ 7—30°C տեղի է ունենում բյուրեղների մեծացում:

Բյուրեղացման կենտրոնների ավելացումը 2—14 գ/լ քանակով նպաստում է ինչպես բյուրեղների մեծացմանը, այնպես էլ բյուրեղացման ինդուկցիոն շրջանի փոքրացմանը: Փոքրանում է և հալասարակշռության հաստատվելու ժամանակամիջոցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *C. L. Beker, J. Jue, J. Phys. Coll. Chem.* 54, 299 (1950); *C. L. Beker, J. Am. Chem. Soc.* 72, 5369 (1950); *J. H. Wills, J. Phys. Coll. Chem.* 54, 304 (1950); *Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Գ. Բաբայն, Զ. Ա. Տայմյան, Ս. Ս. Վոսկանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959); Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Գ. Բաբայն, Զ. Բ. Օգանյան, Զ. Ա. Տայմյան, Ր. Ս. Էժոյան, Վ. Ս. Կարապետյան, Тезисы докладов Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 57; Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Գ. Բաբայն, Զ. Ա. Տայմյան, Ս. Ս. Վոսկանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 25' (1960).*

Г. Н. Дубровская и В. Х. Оганесян

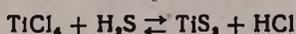
Получение и некоторые физические свойства соединений титана с серой

Сульфиды переходных металлов IV—VI групп периодической системы представляют интересный класс неорганических соединений. Они мало изучены, однако уже теперь наметились области реального или перспективного их применения для многих областей современной техники. Сульфиды некоторых переходных металлов могут использоваться в качестве высокостойких огнеупоров в прецизионной металлургии, а также в металлургии легкоплавких металлов [1]. Весьма перспективной областью применения сульфидов является техника полупроводников, в частности полупроводниковыми свойствами обладают сульфиды ZrS_2 , MoS_2 , ThS_2 [2]. Сульфиды титана и молибдена обладают выпрямляющими [3], а ZrS — фотоэлектрическими [4] свойствами.

Условия получения и физические свойства сульфидов переходных металлов изучены мало. В связи с этим в настоящей работе были уточнены режимы получения некоторых сульфидов титана и изучены их физические свойства.

В работах [5, 6] установлено, что титан образует с серой ряд соединений, отвечающих формулам TiS , Ti_2S_3 , Ti_3S_5 , TiS_2 . Пикон [8] обнаружил фазы Ti_4S_5 , Ti_3S_4 , Ti_3S_5 , но они, однако, не могут рассматриваться как соединения определенного состава.

Известно несколько способов получения сульфида титана. В работе [7] описано получение дисульфида — TiS_2 по реакции:



Известно также, что высший сульфид является исходным материалом для приготовления низших сульфидов. Клифнер [9] получил сульфид Ti_2S_3 прокаливанием TiS_2 в атмосфере азота при $1000^\circ C$. При дальнейшем нагревании Ti_2S_3 образуется твердый раствор Ti_2S_3 — TiS , причем состав, соответствующий формуле $TiS_{1,25}$, был получен при температуре 2000° .

Пикон [8] получил сульфид $TiS_{1,25}$ прокаливанием Ti_2S_3 в вакууме при 1300° или в среде водорода. Во время нагрева в атмосфере водорода до температур, превышающих 2000° , происходит взаимодействие сульфида с углеродом тигля, в результате чего образуется карбид титана; повышение температуры приводит к дальнейшей десульфидизации сульфида; реакция образования карбида заканчивается при температуре 2800° .

В таблице 1 приведены данные о свойствах сульфидов титана.

Таблица 1

Структура и некоторые свойства сульфидов титана

Фаза	Кристаллохимические свойства						Плотность, г/см ³		Электрофизические свойства			Коэффициент теплопроводности, кал/см·сек·град	Цвет
	Тип решетки	Периоды решетки, кХ					рентгеновская	пикнометрическая	удельное электро-сопротивление, ом·см	магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^6$	термо-ЭДС, мкв/град		
		a	b	c	c/a	β°							
Ti ₃ S	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0003 [10]	—	—	—	черный
TiS	ромбоэдр.	3,41 [6] 3,38*	—	26,14 [6] 26,25*	7,7 ₆ [6]	—	4,46 [6] 4,57*	4,05 [6] 4,09*	0,001 [10]	187 [11]	—	—	темно-коричн.
Ti ₂ S ₃	гексагон.	3,41 [6] 3,41*	—	11,3 ₆ [6] 11,3 ₆ *	3,66 [6]	—	3,87*	3,55 [6] 3,56*	0,001 [10] 0,0016*	178 [11]	—17*	0,0042*	черный
Ti ₃ S ₂	гексагон.	3,405 [6]	—	5,685 [6]	1,699 [6]	—	3,22 [6]	3,27 [6]	0,008 [10]	120 [11]	200 [10]	—	темно-бронз.
TiS ₂	монокл.	4,99 [17]	3,38 [17]	2×8,78 [17]	—	98,4° [17]	3,25 [10]	3,22 [6]	6,0 [10]	—13 [17]	600 [10]	—	как графит

* Настоящая работа.

В настоящей работе для получения сульфидов титана был выбран метод, основанный на сульфидизации металлического порошка титана сухим сероводородом. Использовался порошкообразный титан марки ИМП—IA, содержащий 99,8% Ti. Навески порошка в 1—1,5 г помещались в фарфоровые лодочки, которые устанавливались в фарфоровой трубке электропечи сопротивления. Через трубку непрерывно пропусклся сероводород в течение двух часов со скоростью 0,2 л/мин. Скорость тока сероводорода контролировалась реометром. Сероводород перед пропуском через печь проходил через соляную кислоту (1:3) для очистки от железа, после чего сушился хлористым кальцием с фосфорным ангидридом. Полученные при сульфидизации продукты охлаждались в токе сероводорода и анализировались на содержание металла, а также свободной и общей серы.

Результаты, полученные при исследовании взаимодействия металлического титана с сероводородом, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты опытов по взаимодействию порошкообразного титана с сероводородом (выдержка 2 часа)

Т. в °С	Химический состав, вес. %				Условная формула полученного сульфида	Ц в е т
	Ti _{общ.}	S _{общ.}	S _{своб.}	(Ti+S) _{общ.}		
600	89,0	10,40	0,10	99,5	TiS _{0,15}	серый
700	76,0	22,60	0,10	99,6	TiS _{0,43}	серо-голубой
800	68,5	31,1	0,15	99,75	TiS _{0,67}	серо-черный
900	60,5	39,1	0,20	99,80	TiS _{0,97}	серо-черный
1000	53,3	46,2	0,20	99,70	TiS _{1,29}	черный
1100	51,1	48,4	0,20	99,7	TiS _{1,42}	черно-зеленый
1200	49,3	50,2	0,10	99,60	TiS _{1,52}	черно-блест.

При температуре 600° содержание связанной серы составляет 10,3%; с ростом температуры сульфидизации содержание серы увеличивается. Так, при 900° образуется продукт, близкий по составу к моносулфиду, а при 1200°—к полуторному сульфиду. При более высоких температурах (1300—1500°) получающиеся продукты расплавляются, что вызывает взаимодействие сульфида с материалом лодочки.

Полученные продукты подвергались рентгеновскому анализу. Съемка образцов производилась в камере РКД диаметром 57,3 мм в медном излучении.

Как показывают данные рентгеновского исследования, продукты сульфидизации при температурах 900 и 1200° имеют гексагональную решетку. Периоды решеток и плотность исследованных сульфидов приведены в таблице 1.

Из полученных результатов следует, что продукт сульфидизации при 1200° имеет периоды решетки и плотность, близкие к известным из литературы для Ti₂S₃ [6].

Продукт сульфидизации, полученный при 900° и содержащий связанную серу примерно в том же количестве, что и TiS , имеет периоды решетки, близкие к найденным ранее для фазы TiS . Известно, что TiS кристаллизуется в двух модификациях: в нестабильной низкотемпературной форме типа $NiAs$ и стабильной высокотемпературной форме. Можно предположить, что продукт, полученный сульфидизацией при 900° , кристаллизуется в нестабильной форме.

Штрих-диаграммы рентгенограмм соединений приведены на рисунке 1. Продукты сульфидизации с малым содержанием серы, очевидно, представляют собой фазы с широкими областями гомогенности, что подлежит дальнейшему исследованию.



Рис. 1. Штрих-диаграммы рентгенограмм сплавов системы $Ti-S$.

Образцы для измерения физических свойств сульфида Ti_2S_3 готовились спеканием в среде сухого сероводорода предварительно спрессованных брикетов, так как спекание методом горячего прессования в графитовых пресс-формах не дает положительных результатов в связи с десульфидизацией и образованием карбида титана. Режим спекания был аналогичен режиму получения порошка Ti_2S_3 . После спекания пористость образцов составляла 18—20%. Образцы имели диаметр 8 мм, высоту 10 мм.

Нами измерены коэффициент термоЭДС, теплопроводность при комнатной температуре и удельное сопротивление при температуре до 700° . ТермоЭДС определялась в паре с электротехнической медью и пересчитывалась на абсолютное значение [12]. Удельное электросопротивление определялось потенциометрическим методом [13], а температурная зависимость электросопротивления измерялась на установке, описанной в [14], в вакууме 10^{-3} мм. Теплопроводность определялась стационарным методом [15].

Удельное электросопротивление Ti_2S_3 оказалось равным $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см, коэффициент теплопроводности — $0,0042$ кал/см·сек·град., коэффициент термоЭДС — $(-17,0 \pm 0,5)$ мкв/град. В связи с интенсивной десульфидизацией образцов в вакууме при температуре выше 700° температурная зависимость электросопротивления измерялась только до этой температуры. Из рисунка 2 видно, что электросопротивление Ti_2S_3 линейно зависит от температуры, что характерно для металлических проводников.

По-видимому, полупроводниковый сульфид титана Ti_2S_3 является примесным полупроводником, так как величина удельного электросопротивления его, равная $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см, при комнатной температуре лежит на границе между значениями электросопротивления металлов и полупроводников, а температура 700° недостаточна для достижения области собственной проводимости. Аналогичная зависимость наблюдалась для нитрида тантала [16].

Кроме того, обращает внимание наличие малого, не характерного для металлических соединений значения коэффициента теплопроводности. Для выяснения природы этого соединения необходимы дальнейшие исследования в области более высоких температур.

В заключение авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН УССР Г. В. Самсонову за руководство в проведении настоящей работы.

В ы в о д ы

1. Изучены условия получения Ti_2S_3 при взаимодействии порошкообразного титана с сероводородом и показано, что начиная с температуры 600° образуются сульфиды титана с суммой содержания титана и серы, близкой к 100% . При температуре 900° образуется продукт, близкий по составу к моносульфиду, а при 1200° — к полупроводниковому сульфиду.

2. Определены удельное электросопротивление $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см; коэффициент термоЭДС $(-17,0 \pm 0,5)$ мкв/град; коэффициент теплопроводности $0,0042$ кал/см·сек·град. полупроводникового сульфиды титана Ti_2S_3 .

Институт проблем материаловедения АН УССР

ЦНИ физико-техническая лаборатория

АН АрмССР

Поступило 3 II 1964

Գ. Ն. Դուրդուկյան և Վ. Խ. Հովհաննեսյան

ՏԻՏԱՆԻ ԵՎ ԾԾՈՒՄԲԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏՄՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քննարկված են տիտանի և ծծումբի միացությունների ստացման պայմանները և մի քանի ֆիզիկական հատկությունները: Մշակված են տիտանի

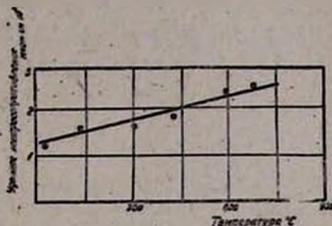


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления сульфида Ti_2S_3 .

սուլֆիդների TiS և Ti_2S_3 ստացման օպտիմալ պայմանները: Չափված են ցանցերի պարբերությունները և նշված ֆազերի խտությունը: Որոշված են Ti_2S_3 ֆազի էլեկտրադիմադրությունը ($(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ մկոմ·սմ), թերմաէլեկտրաշարժիչ ուժի գործակիցը ($-17,0 \pm 0,5$ մկվ/սստիճան) և ջերմահաղորդականության գործակիցը ($0,0042$ կալ/սմ·վար. սստիճան):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Техника высоких температур. ИЛ, Москва, 1954, 226.
2. В. П. Жуев, С. М. Рывкин, ДАН СССР 62, 1 (1948).
3. J. Lagrenaudie, J. Phys. Radium 12, 38 (1951).
4. Yasuo Ugehara, J. Chem. Soc. Japan 63, 587 (1942).
5. W. Blitz, P. Ehrlich, K. Melsel, Z. anorg. Chem. 234, 97 (1937).
6. S. Hägg, W. Schönberg, Arkiv Kemi 7, 371 (1959).
7. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу. Госхимиздат, Москва, 1953.
8. M. Picon, Bull. Soc. Chim. 1, 916 (1934).
9. I. Kleffner, Metall u. Erz. 31, 307 (1934).
10. T. McTaggart, Australian J. Chem. 11, 471 (1958).
11. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Titanium. 8 Ver., Berlin, 1951, 41, 337.
12. А. А. Рудницкий, Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. АН СССР, Москва, 1956.
13. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского пединститута, 1960, 7.
14. В. С. Синельникова, В. А. Вировцев, Зав. лаб. 8, 1043 (1961).
15. В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева, Инженерно-физ. журнал 1, 23 (1963).
16. В. С. Нешпор, Труды семинара по жаростойким материалам Б. АН УССР, Киев, 1960, 3.
17. H. Grimmelss, A. Rabenau, H. Hahn, P. Ness, Z. Elektrochem. 65, 776 (1961).

М. А. Саркисян и С. С. Апиян

Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. I

Широкое применение доломита в металлургической, строительной, химической, керамической и других отраслях промышленности общеизвестно [1]. Имеются работы, в которых доломит рассматривается как материал для очистки и нейтрализации сточных вод. Так, Вознесенский с сотрудниками [2] и Лурье с сотрудниками [3] разработали методы очистки сточных вод от двухвалентных катионов меди и свинца необожженным и обожженным доломитом. Доманский [4] применял доломиты для нейтрализации сточных вод. Автор подчеркивает эффективность применения доломита как более дешевого, чем активированный уголь, материала для очистки и нейтрализации сточных вод от вредных примесей.

В наших ранних исследованиях была показана способность ряда природных нерудных материалов поглощать ионы тяжелых металлов [5]. Настоящее исследование посвящено выяснению поглотительных свойств доломита Арзаканского месторождения в отношении ионов меди. Опыты проводились в лабораторных условиях с чистыми растворами солей испытуемого металла. Поглотительные свойства доломита изучались как на естественных образцах, так и на образцах, обожженных при температурах 700—750 и 750—800°C, при которых карбонат магния полностью разлагается до окиси магния. Предварительно были определены химический состав и некоторые параметры испытуемых образцов естественного и обожженного доломита (табл. 1).

Таблица 1

Доломит	Удельный вес	Объемный вес не утряс. порошка, 0,5 мм	Объемный вес утряс. порошка	pH водной вытяжки	Химический состав в %					
					SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	ппп	сумма
естественный	2,87	1,47	1,87	8,7	1,4	2,3	30,45	20,08	46,02	100,25
обожженный при 700—750°	2,28	1,27	1,60	9	1,73	2,86	37,05	26,18	31,60	99,42
обожженный при 750—800°	2,06	1,16	1,38	9	1,81	3,32	41,07	25,42	27,14	99,76

Поглотительные свойства доломита определялись по следующей методике. Испытуемые образцы доломита измельчались, просеивались, и отбирались три фракции с диаметрами частиц в 0,5, 0,75 и 2 мм.

Из каждой фракции один образец испытывался сырым, а другие два— после предварительного обжига при 700—750° (вторая часть) и 750—800° (третья часть) в течение 30 минут. Поглотительные свойства доломита испытывались на водном растворе медного купороса с концентрацией Cu^{2+} 81,9 мг/л. В конические колбы помещалось по 1 г испытуемого образца доломита, добавлялось по 90 мл дистиллированной воды и 10 мл приготовленного раствора медного купороса; смесь перемешивалась в течение 10 минут и оставлялась до полного отстаивания. По истечении 2, 4 и 24 часов из прозрачного раствора отбирались пробы и йодометрически определялась концентрация Cu^{2+} -иона, а по разности с первоначальной высчитывались поглощенные доломитом количества иона меди. Полученные данные сведены в таблице 2.

Таблица 2

Доломит	Поглощено Cu^{2+} в мг на 1 г доломита								
	через 2 часа			через 4 часа			через 24 часа		
	0,5 мм	0,75 мм	2 мм	0,5 мм	0,75 мм	2 мм	0,5 мм	0,75 мм	2 мм
естественный	40,95	—	—	40,95	—	—	122,8	40,95	—
обожженный при 700—750°	123,0	40,95	20,48	245,6	40,95	41,0	409,5	123,0	82,0
обожженный при 750—800°	245,0	41,0	41,0	286,6	81,9	41,0	491,4	327,6	286,6

Из данных ее видно, что доломит поглощает ионы меди, причем отмечаются следующие закономерности:

1. Поглотительная способность доломита тем больше, чем меньше размеры его частиц, что связано с повышением поглощающей поверхности минерала.

2. Поглотительная способность доломита повышается с увеличением времени соприкосновения раствора с поглотителем.

3. Обожженные образцы доломита поглощают ионы меди больше, чем сырой образец, причем с повышением температуры обжига количество поглощенного иона меди увеличивается.

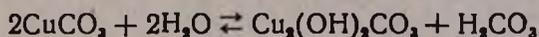
4. Наибольшее количество Cu^{2+} -иона (~492 мг на 1 г поглотителя) поглощается доломитом, обожженным при 750—800°.

С целью выяснения характера поглощения был поставлен отдельный опыт с раствором медного купороса, содержащим 2059 мг CuSO_4 , что соответствует 819 мг Cu^{2+} и 1240 мг SO_4^{2-} . После контактирования поглотителя с раствором медного купороса и достижения равновесия отбирались пробы из прозрачного слоя раствора. Оставшееся после поглощения количество ионов Cu^{2+} определялось йодометрически, а количество ионов SO_4^{2-} методом осаждения. По разности с исходными количествами высчитывались поглощенные количества Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Полученные средние из трех определений данные приводятся в таблице 3.

Таблица 3

К о л и ч е с т в о в м г					
Cu ²⁺			SO ₄ ²⁻		
в исходном растворе	после поглощения	поглощено доломитом	в исходном растворе	после поглощения	поглощено доломитом
819	555	264	1240	1024	198

Опыт показывает, что доломит поглотил 264 мг Cu²⁺-иона, которому соответствует 400 мг SO₄²⁻. Если поглощение носило бы молекулярный характер, то оставшееся в растворе количество SO₄²⁻ должно было составить 840, а не 1042 мг, как это видно из таблицы. С другой стороны, если поглощается лишь ион меди, то количество SO₄²⁻-иона в растворе не должно измениться, между тем оно уменьшилось на 198 мг. Этот факт мы склонны объяснить следующим. Карбонат меди имеет значительно меньшую растворимость (ПР = 2,36 · 10⁻¹⁰), чем MgCO₃ (ПР = 1,0 · 10⁻⁵), и несколько меньшую, чем карбонат кальция (ПР = 1,2 · 10⁻⁸). Ввиду этого равновесие реакций MgCO₃ + Cu²⁺ ⇌ CuCO₃ + Mg²⁺ и CaCO₃ + Cu²⁺ ⇌ CuCO₃ + Ca²⁺ будет заметно смещаться вправо. Перешедшие в раствор ионы магния и кальция (в обмен на ион меди) уравнивают анион SO₄²⁻. Однако если образовавшийся сульфат магния остается в растворе в виде ионов, то часть сульфата кальция, в силу малой его растворимости, осаждается и уходит из раствора. За счет этого и уменьшается количество SO₄²⁻-иона. Далее, как указано в [2,3], средний карбонат меди легко гидролизует и переходит в еще менее растворимую основную углекислую соль:



Реакция эта протекает более полно слева направо в щелочной среде, так как для образования Cu₂(OH)₂CO₃ кроме ионов CO₃²⁻ необходимы и ионы OH⁻. Такая среда создается при применении обожженного доломита, чем и объясняется большая его поглотительная способность по отношению к иону меди. Поглощение иона меди изучаемыми образцами доломита было испытано также в динамических условиях методом перколяционного фильтрования. Крупка доломита (размеры частиц 0,75 и 2 мм) помещалась в стеклянную трубку длиной 300 и диаметром 5 мм, через которую с заданной скоростью пропусклся раствор медного купороса. Через определенные промежутки времени из профильтровавшегося раствора брались пробы и определялись поглощенные количества иона меди. Фильтрование проводилось до полного прекращения поглощения, т. е. когда концентрация раствора, прошедшего через фильтр, не изменялась. По суммарным результатам рассчитывалось количество иона меди, поглощен-

ное 1 г доломита. В этих опытах испытывались образцы доломита, обожженные при 700—750 и 750—800°. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Доломит, обоженный при	Поглощено Cu^{2+} в мг на 1 г доломита с диаметром частиц в мм	
	0,75	2
700—750°	80,4	68,2
750—800°	93,1	101,1

Сопоставление этих данных с данными таблицы 2 (при 24-часовой выдержке) показывает, что при статических условиях поглощается значительно больше меди, чем при фильтровании. Это объясняется тем, что длительный контакт раствора с поглотителем повышает количество поглощенного Cu^{2+} . Однако несмотря на это, учитывая ряд практических удобств, целесообразно применять перколяционное фильтрование. В заключение для выяснения кислотонейтрализующей способности изучаемые образцы доломита были испытаны с растворами серной и азотной кислот. Результаты приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Доломит	Нейтрализуется кислота в мг на 1 г доломита					
	с е р н а я			с о л я н а я		
	0,5 мм фракции	0,75 мм фракции	2 мм фракции	0,5 мм фракции	0,75 мм фракции	2 мм фракции
естественный	882	784	686	840	803	730
обоженный при 700—750°	1078	882	784	913	840	803
обоженный при 750—800°	1225	1078	882	1095	1022	985

В ы в о д ы

1. Арзаканский доломит обладает заметной способностью поглощать ионы меди из растворов. Эта способность значительно повышается, если доломит предварительно обжигать при 700—800°, в результате чего карбонат магния полностью разлагается до окиси магния.
2. Количество поглощенного Cu^{2+} тем больше, чем меньше частицы доломита и чем длительнее контакт раствора с поглотителем.
3. Поглощение меди доломитом носит ионный характер.
4. Арзаканский доломит проявляет высокую кислотонейтрализующую способность в сыром и, особенно, в обожженном виде.

Մ. Հ. Սարգսյան և Ս. Ս. Ապիյան

ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԻՈՆԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ԴՈԼՈՄԻՏԻ ՄԻՋՈՑՈՎ. I

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայաստանի քիմիական արդյունաբերության զարգացմանը զուգընթաց գնալով էլ ալեի կենսական անհրաժեշտություն է դառնում արտադրական ջրերը մաքրելու և վնասագեղձ անելու պրոբլեմը:

Մեր նախորդ հետազոտություններում ցույց ենք տվել, որ Հայաստանի բնական սորբենտները հաջողությամբ են կլանում ծանր մետաղների իոնները:

Արգաքանի դոլոմիտները ինչպես բնական վիճակում, այնպես էլ նախապես շիկացնելուց ($750-800^\circ$) հետո ջրալին լուծույթներից կլանում են պղինձ-իոնը, ինչպես նաև չեզոքացնում են աղաթթուն և ծծմբական թթուն:

Մեկ գրամ դոլոմիտը բնական վիճակում կլանում է 122,8 մգ պղինձ-իոն, իսկ նախապես շիկացնելուց հետո ($750-800^\circ$)՝ 491,4 մգ:

Դոլոմիտի մեկ գրամը բնական վիճակում չեզոքացնում է 832 մգ ծծմբական թթու և 840 մգ աղաթթու, իսկ նախապես շիկացրածը (մինչև 800°)՝ 1225 մգ ծծմբական թթու և 1095 մգ աղաթթու:

Լավագույն տվյալներ ստացվում են, երբ դոլոմիտի մասնիկների մեծությունն է 0,5 մմ, իսկ կլանման տևողությունը՝ 24 ժամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, Докт. диссертация. Москва, 1952.
2. С. А. Вознесенский, А. В. Евланова, Р. В. Суворова, ЖПХ 12, 967 (1939).
3. Ю. Ю. Лурье, Е. С. Альтман, Р. М. Иоффе, Информационные материалы ВНИИ Водгес 3, 1953.
4. Е. С. Доманский, Gaz. wada techn. Sanit. 29, 383 (1956) [С. А. 29, 11, 383 (1935)].
5. М. А. Саркисян, Изв. Ереванского мединститута 1, 240 (1944).
6. М. А. Саркисян, Р. А. Захарян, Изв. АН АрмССР (серия тех. наук) 12, 59 (1959).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян и А. Н. Любимова

Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон
 серноокислыми растворами закиси меди

I. О растворимости винилацетилена в серноокислых растворах закиси меди

Реакция присоединения воды к винилацетилену в жидкой фазе под влиянием солей ртути с получением метилвинилкетона впервые была осуществлена Ньюландом [1]. Дальнейшие работы в этой области проводили Картер [2], Конавей [3], Козлов и Кречко [4].

Более подробным изучением процесса гидратации винилацетилена серноокислыми растворами двухвалентной ртути занимались Чурбаков и Рязанцев [5]. Григоряном, Исагулянцом и Панфиловым предприняты попытки прямой гидратации винилацетилена в присутствии ионообменной смолы—катионита КУ-2, переведенного в водородную форму и обработанного окисью ртути [6]. Однако, как показал опыт, гидратация винилацетилена протекает через стадию образования метилвинилкетона и приводит к получению α - и β -оксикетонов.

Промышленное оформление реакции Ньюланда было осуществлено за рубежом [7].

Метилвинилкетон, реакционная способность которого обусловлена сочетанием в его молекуле винильной и карбонильной групп, используется для многих синтезов [8]. Особое значение метилвинилкетон имеет в производстве витамина „А“ [9] и как мономер для сополимеризации со стиролом, акриловой кислотой, бутадиеном, хлористым винилом и хлоропреном [10].

Однако, несмотря на большие возможности применения метилвинилкетона в различных областях производства, реакция гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на ртутном катализаторе у нас до настоящего времени в промышленном масштабе не реализована в основном по причине токсичности катализатора.

В связи с этим рядом исследователей проводятся работы в направлении изыскания катализаторов, не содержащих ртути [9, 11, 12]. Гориным и Богдановой [9] разработан способ парафазной гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на твердом кадмий-кальций-фосфатном катализаторе. При температуре процесса 375°, объемной скорости винилацетилена 150 л/л·кат. час и глубине превращения 34—35% выход метилвинилкетона на прореагировавший винилацетилен составляет 80% с производительностью 130 г/л·кат. час.

Основным недостатком этого способа является высокая температура процесса, способствующая образованию на поверхности катализатора смолообразных продуктов, быстро снижающих его активность, и, вследствие этого, необходимость регенерации катализатора через каждые три часа при еще более высокой температуре—450°. Замена отработанного катализатора свежим предусматривалась через 1000 часов.

Имея в виду недостатки указанного способа, мы предприняли работу по изысканию более легкого в аппаратурном и технологическом оформлении способа гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на инертном катализаторе.

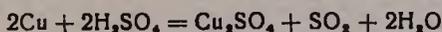
При этом принимались во внимание аналогичные свойства солей ртути и меди, как катализаторов, в реакциях присоединения HX к ацетиленовым углеводородам и, в частности, в реакциях гидратации.

Данная работа посвящена исследованию растворимости винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди с целью выявления некоторых кинетических закономерностей и оптимальных условий процесса присоединения воды к винилацетилену в жидкофазном катализаторе.

Экспериментальная часть

Приготовление сернокислых растворов сульфата закиси меди.

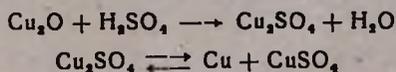
Для приготовления растворов, содержащих ионы одновалентной меди, было желательно использовать сернокислую закись меди— Cu_2SO_4 . В литературе [13] имеются указания о возможности приготовления сульфата закиси меди путем обработки медных стружек концентрированной серной кислотой при 200° по реакции:



Однако наши попытки выделить образующуюся соль не имели успеха по причине ее нестойкости, т. к. в присутствии влаги Cu_2SO_4 разлагается на сульфат окиси меди и металлическую медь. Поэтому нами была использована закись меди Cu_2O (марки ЧДА).

Темкин и другие [14] готовили сернокислые растворы Cu_2SO_4 нагреванием сульфата окиси меди с порошком металлической меди в токе азота до установления постоянного потенциала медного электрода.

Реакцию взаимодействия закиси меди с серной кислотой в присутствии воды можно представить в следующем виде:



Таким образом, сернокислые водные растворы при прибавлении к ним закиси меди образуют в определенном соотношении ионы одновалентной, двухвалентной меди и металлическую медь, т. е. гетерогенные по составу смеси.

Наши наблюдения подтверждаются известным положением [15] о том, что между медью и ее ионами, находящимися в водном

растворе, в условиях равновесия $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{++}$ должно соблюдаться найденное Пурбэ соотношение: $[\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{++}] = 10^{-6}$.

При пропускании винилацетилена в указанные растворы равновесие реакции $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ смещается в сторону образования ионов одновалентной меди.

Так, было установлено, что для раствора, содержащего 0,254 моля H_2SO_4 и 5,55 моля H_2O и дозированных в него 0,007 моля Cu_2O , при температуре 95° отношение $[\text{Cu}^+]^2/[\text{Cu}^{++}]$ увеличивается до значения $2,2 \cdot 10^{-2}$.

Концентрация ионов одновалентной меди определялась путем обработки пробы сернистым раствором соли трехвалентного железа и титрацией образовавшегося в результате этой реакции эквивалентного количества сульфата закиси железа бихроматом калия [16]. Концентрация ионов двухвалентной меди рассчитывалась по разности содержания в растворе общей меди, определяемой электролитическим путем [17], и содержания одновалентной меди.

Определение растворимости винилацетилена в сернистых растворах закиси меди. Опубликованных данных о растворимости винилацетилена в указанной системе не имеется, поэтому возникла необходимость в проведении соответствующих измерений. Следует упомянуть, что в зарубежной литературе [18] приведена растворимость винилацетилена в воде при температурах 0, 30, 45 и 60° .

В нашей работе определение растворимости винилацетилена проводилось по замеру скорости растворения винилацетилена в исследуемых растворах в изотермично-изобарных условиях на приборе, примененном ранее одним из нас [19].

Схема прибора изображена на рисунке 1.

Эвакуация воздуха из реакционного сосуда и соединений до крана (5) проводилась при помощи вакуумного насоса и крана (4), после чего включался механизм для перемешивания раствора в реакционной пробирке и через кран (5) из бюретки (3) подавался винилацетилен для поглощения исследуемым раствором. Убыль газа из бюретки регистрировалась через определенные промежутки времени по секундомеру. Объем газа в начальный момент времени определялся по разности показания объема газа в бюретке и объема системы от крана (5) до поверхности раствора в реакционном сосуде. Объем системы определялся инертным газом, набираемым в бюретку (3).

Опыты по поглощению винилацетилена растворами продолжались от 30 до 90 минут в зависимости от их состава. Заданное давление в системе поддерживалось при помощи напорной склянки со ртутью, передвигающейся при помощи подъемного механизма с червячной передачей.

Результаты опытов изображались графически: по оси абсцисс откладывалось время в минутах, по оси ординат — количество погло-

ценного винилацетилена в *мл*, приведенных к нормальным условиям, или в молях:

Для водных растворов серной кислоты (за исключением растворов 30% H_2SO_4 при температуре 95° и 40% H_2SO_4 при температуре 80° и выше, в которых параллельно с физическим растворением происходит химическое взаимодействие винилацетилена с кислотой) кривые растворимости в течение 5—10 минут поднимаются круто вверх, а затем остаются параллельными оси абсцисс, что свидетельствует о прекращении растворимости (рис. 2).

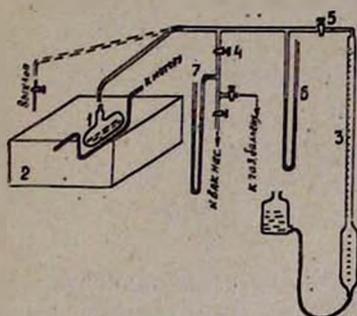


Рис. 1. Прибор для определения растворимости винилацетилена: 1 — реакционный сосуд, 2 — термостат, 3 — газовая бюретка, 4 и 5 — вакуумные краны, 7 и 8 — манометры.

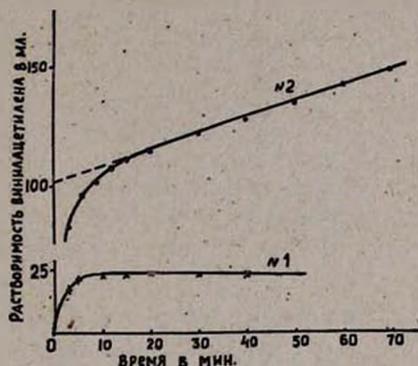


Рис. 2. Кривые скорости растворения винилацетилена при 60°; раствор с кислотностью: 1—25% H_2SO_4 ; 2—25% H_2SO_4 + 1 г Cu_2O .

Для сернокислых растворов закиси меди ход кривой растворимости изменяется (рис. 2). Прямолинейный участок кривой имеет определенный наклон и изображает скорость реакции гидратации винилацетилена. В этом случае величина растворимости определялась экстраполяцией кривой к моменту времени, равному нулю.

Результаты измерений растворимости винилацетилена в зависимости от концентрации серной кислоты при различных температурах и постоянном давлении в системе 680 мм изображены графически на рисунке 3. Величина растворимости дается в *мл*, приведенных к нормальным условиям, на 100 г растворителя — воды.

Как видно из приведенных данных, с повышением температуры на 20° растворимость винилацетилена в воде уменьшается в два раза.

Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты и с повышением температуры. Эта закономерность наблюдается до определенного предела, выше которого растворимость винилацетилена начинает повышаться за счет побочных химических реакций (окисления и полимеризации) винилацетилена с серной кислотой.

Так, установлено, что винилацетилен вступает в реакцию с 30% H_2SO_4 при температуре 95°, а с 40% H_2SO_4 при более низкой температуре—80°.

Кривые растворимости на рисунке 4 наглядно показывают различный характер поведения винилацетилена в 25 и 30% H_2SO_4 при температуре 95°.

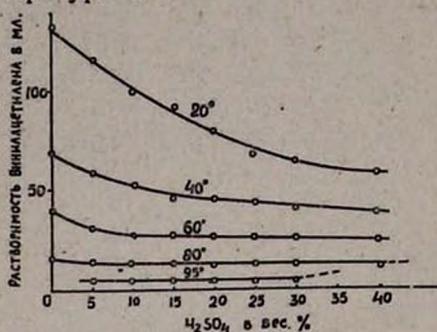


Рис. 3. Растворимость винилацетилена в серной кислоте при постоянном количестве воды (100 г) и общем давлении 680 мм.

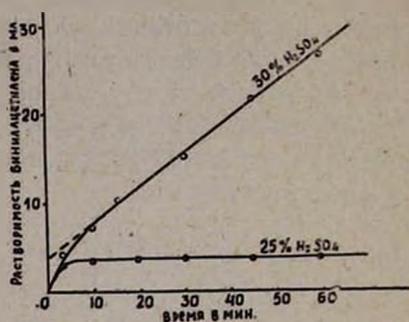


Рис. 4. Кривые скорости растворения винилацетилена в 25 и 30% H_2SO_4 при 95° и общем давлении 680 мм.

Проведенные эксперименты и наблюдения позволили правильно подойти к выбору оптимальной кислотности каталитической системы (24—25%), при которой еще нет химического взаимодействия серной кислоты с винилацетиленом при температуре 95°.

Результаты опытов по растворимости винилацетилена в зависимости от содержания закиси меди в сернокислых растворах в интервале температур от 20 до 95° приведены на рисунках 2 и 5. Анализ экспериментального материала дает право сделать вывод о том, что растворимость винилацетилена увеличивается пропорционально заданному в раствор количеству закиси меди.

Незначительное отклонение от этой закономерности, в пределах 5—10%, в сторону завышения объясняется тем, что параллельно с химическим взаимодействием винилацетилена с одновалентной медью идет дополнительное растворение винилацетилена в образующихся продуктах реакции, которые накапливаются в растворе в течение опыта.

На основании экспериментального материала, приведенного в таблице 1, можно утверждать, что винилацетилен взаимодействует только с ионами одновалентной меди, несмотря на наличие в растворах двухвалентной меди. Как видно из таблицы, растворимость винилацетилена в сернокислых растворах практически не изменяется от добавки сульфата окиси меди, что говорит о том, что сульфат окиси меди не взаимодействует с винилацетиленом.

При замене сульфата окиси меди на эквивалентное количество закиси меди растворимость винилацетилена резко возрастает. Так, при температуре 20° растворимость винилацетилена увеличивается в 3,5 раза, а при температуре 80°—в 8—9 раз, что следует приписать химическому связыванию винилацетилена с одновалентной медью.

Таким образом, мы рассматриваем общую растворимость винилацетилена в сернокислых растворах, содержащих ионы одно- и двухвалентной меди, как сумму растворимостей, состоящую из физической растворимости и растворимости, обусловленной химическим взаимодействием винилацетилена с сернистой закисью меди, которую условно обозначаем термином „связанная“ ($S_{св.}$).

Таблица I
Влияние ионов одновалентной и двухвалентной меди на растворимость винилацетилена

Состав исходного раствора в молях				Растворимость ВА в мл	
H ₂ O	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	Cu ₂ O	20°	80°
5,55				133	16,2
5,55	0,34			69,4	12,5
5,55	0,34	0,014		66,0	12,4
5,55	0,34		0,014	243	104,0

Детализация процесса химического взаимодействия винилацетилена с сернистой закисью меди, а именно: вопрос о том, обусловлено ли оно реакцией комплексообразования, или реакцией, связанной с ионизацией С—Н-связи винилацетилена и образованием винилацетиленидов меди,—будет изучена в дальнейшем.

С теоретической и практической точек зрения представляло интерес определить влияние парциального давления винилацетилена над растворами в процессе его растворимости.

Опыты проводились в статических условиях при температурах 60 и 80° в растворах различного исходного состава, выраженного в молях. Раствор № 1. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; раствор № 2. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; Cu₂O—0,0035; раствор № 3. H₂SO₄—0,34; H₂O—5,55; Cu₂O—0,007. Вариация парциального давления осуществлялась путем изменения общего давления в системе при постоянстве упругости паров воды над испытуемым раствором. Зависимость растворимости винилацетилена от его парциального давления изображена графически на рисунках 6—8. На рисунке 8 указанная зависимость изображена в логарифмическом виде.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при низких парциальных давлениях в реакцию с винилацетиленом вступает незначительная доля имеющейся в растворе закиси меди и растворимость винилацетилена с некоторым приближением пропорциональна парциальному давлению винилацетилена. Выше некоторого предела (100—150 мм) с винилацетиленом уже связывается почти все имеющееся в растворе количество сульфата закиси меди, дальнейший рост растворимости с повышением давления заметно снижается и зависимость переходит в дробный порядок, равный 0,2 (найденный по углу наклона прямолинейного участка кривой рис. 8).

Следует отметить, что растворимость винилацетилена в водных растворах серной кислоты прямо пропорциональна парциальному давлению винилацетилена над раствором, т. е. подчиняется закону Генри в широком диапазоне изменения давления—от 25 до 900 мм (кр. 1 рис. 6 и 7).

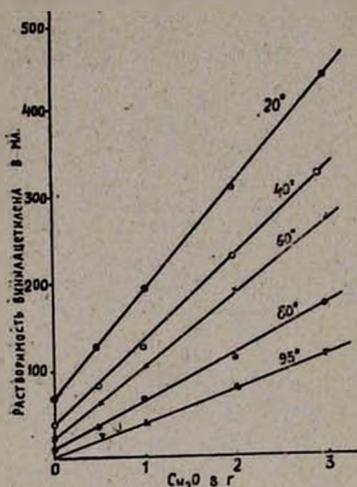


Рис. 5. Растворимость винилацетилена в зависимости от дозировок закиси меди в растворе с кислотностью 25% H_2SO_4 при постоянном (100 г) количестве воды.

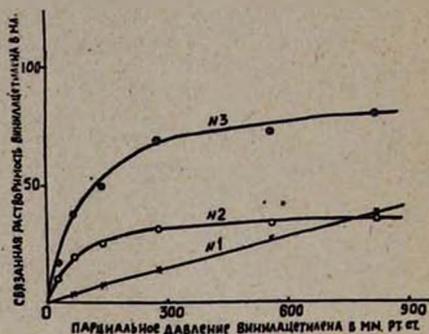


Рис. 6. Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от его парциального давления при 60°; x — раствор № 1, o — раствор № 2, ● — раствор № 3.

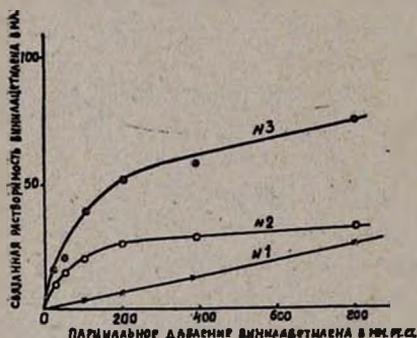


Рис. 7. Растворимость винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от его парциального давления при 80°; x — раствор № 1, o — раствор № 2, ● — раствор № 3.

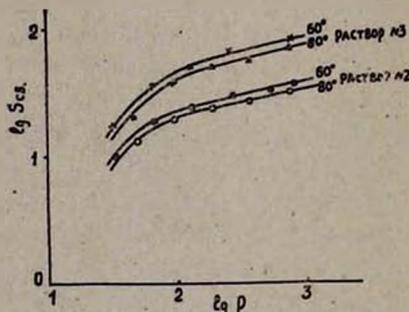


Рис. 8. Зависимость растворимости винилацетилена от его парциального давления в логарифмическом виде.

Таким образом, исследование влияния парциального давления винилацетилена на процесс химического связывания с ионами одновалентной меди привело к практическому выводу о том, что реакцию гидратации винилацетилена в метилвинилкетон целесообразно проводить при атмосферном давлении (в нашем случае 680—690 мм), поскольку дальнейшее повышение общего давления системы повышает растворимость винилацетилена в незначительной степени.

В ы в о д ы

1. Определена растворимость винилацетилена в серноокислых водных растворах в интервале температур от 20 до 95°, причем установлено:

а) растворимость винилацетилена в воде при повышении температуры на 20° уменьшается примерно в два раза.

б) растворимость винилацетилена монотонно уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты и с повышением температуры.

в) при 30%-ной концентрации серной кислоты и температуре 95° происходит химическое взаимодействие винилацетилена с серной кислотой, нарушающее механизм гидратации винилацетилена и уменьшающее выход метилвинилкетона.

На основании этого выбрана рабочая кислотность каталитического раствора, не превышающая 25%.

2. Установлено, что растворимость винилацетилена есть линейная функция от концентрации одновалентной меди в серноокислых растворах.

3. Найдена закономерность растворимости винилацетилена в серноокислых растворах закиси меди в зависимости от парциального давления винилацетилена, подчиняющаяся уравнению первого порядка до определенного предела (100—150 мм), выше которого она переходит в дробный порядок.

4. Показано, что оптимальным для производственных установок является проведение процесса гидратации винилацетилена при обычном атмосферном давлении.

Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 12 XII 1963

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թադևոսյան և Ս. Ն. Լյուբիմովա

**ՍԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ
ՄԻԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅՅՆԵՐՈՎ**

I. Վիճիլացեաիլենի լուծելիությունը պղնձի ենթօքսիդի ծծմբաթթվական լուծույթներում

Ա մ փ ո փ ո մ

Հաղորդվում են միարժեք պղնձի ծծմբաթթվական լուծույթներում վինիլացետիլենի լուծելիության վերաբերյալ հետազոտության արդյունքները: Աշխատանքը կատարված է հեղուկ ֆազային կատալիզատորով վինիլացետիլենին ջուր միացնելու պրոցեսի օպտիմալ պայմանները ի հալտ բերելու նպատակով:

Որոշված է վինիլացետիլենի լուծելիությունը ծծմբաթթվական ջրային լուծույթներում 20°-ից մինչև 95° ինտերվալում, ընդ որում հաստատված է, որ լուծույթի 30% թթվայնության դեպքում և 95°-ում տեղի է ունենում քիմիական փոխազդեցություն վինիլացետիլենի և ծծմբական թթվի միջև,

որի հիման վրա և ընտրված է կատալիտիկ լուծույթի աշխատանքային թթվայնությունը ոչ բարձր 25⁰/₀-ից:

Ցուլց է տրված, որ վինիլացետիլենի լուծելիությունը միարժեք պղնձի ծծմբաթթվական լուծույթներում պայմանավորված է նրա փոխադրեցություն միարժեք պղնձի իոնների հետ և հանդիսանում է գծային ֆունկցիա լուծույթում եղած միարժեք պղնձի կոնցենտրացիայից:

Որոշված է վինիլացետիլենի պարցիալ ճնշման ազդեցությունը նրա լուծելիության վրա նշված լուծույթներում 60° և 80° և ստացված արդյունքների հիման վրա առաջարկվում է հիդրատացման պրոցեսը կատարել միևնույն պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

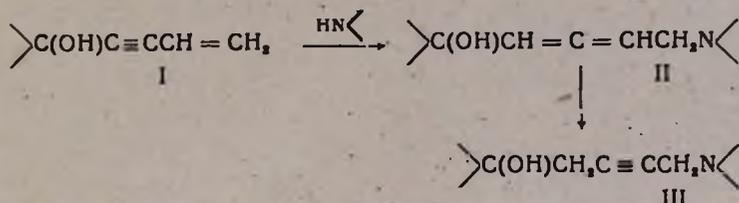
1. J. Niswaland, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4197 (1931).
2. Патент США 1896161, 1933 [С. А. **27**, 2458 (1933)].
3. Патент США 1967225, 1934 [С. А. **28**, 5834 (1934)].
4. Н. Козлов, К. Крячко, Авт. свид. СССР 42075, 1935 [С. А. **30**, 8248 (1936)].
5. А. И. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ **13**, 1464 (1940).
6. Х. А. Григорян, А. Л. Панфилов, В. И. Исагуляц, ДАН АрмССР **35**, 33 (1962).
7. Брит. патент 508080, 1939 [С. А. **34**, 453 (1940)]; Патент США 2265177, 1942 [С. А. **38**, 1620 (1942)].
8. Франц. патент 811215, 1937 [С. А. **31**, 8548 (1937)]; Патент США 2146282, 1939 [С. А. **33**, 3397 (1939)]; Брит. патент 503623, 1939 [С. А. **33**, 7435 (1939)]; Патент США 2196452, 1940 [С. А. **34**, 5569 (1940)]; А. А. Петров, ЖОХ **11**, 309 (1941); Патент ФРГ 840546, 1952 [С. А. **47**, 1739 (1953)].
9. Ю. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ **28**, 657 (1958).
10. Патент США 2005295, 1935 [С. А. **28**, 5203 (1935)]; Герм. патент 745032, 1943 [С. А. **40**, 490 (1946)]; Патент США 2404817, 1946 [С. А. **40**, 5958 (1946)]; Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, Х. С. Хайкина, Г. М. Мкрян, С. Г. Атоян, Авт. свид. СССР 20023, 1959.
11. М. И. Коган, Р. В. Федорова, О. Д. Белова, Авт. свид. СССР 137500, 1961 [РЖХ **16**, 11 (1962)].
12. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Н. С. Лебедев, Ю. Г. Амирзаян, Авт. свид. СССР 22841, 1961.
13. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, Москва, 1956, 470.
14. О. Н. Темкин, Э. Д. Герман, Р. М. Флид, Металл. и хим. пром. Казахстана **2**, 62 (1960).
15. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, Москва, 1954; Н. И. Милютин, ЖПХ **34**, 848 (1961).
16. И. М. Кольтоф, Р. Белчер, В. А. Стеггер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ **3**. ГНТИХЛ, Москва, 1961, 214.
17. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1955, 415, 423.
18. L. V. Simpson, F. P. Lowell, J. Chem. and Eng. Data **7**, 4, 498 (1962) [см. Экспресс-информацию Химия и переработка нефти **18**, реф. 123 (1963)].
19. А. С. Тарханян, Канд. диссертация. ЛГУ, 1953.

С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян и Р. Г. Агабабян

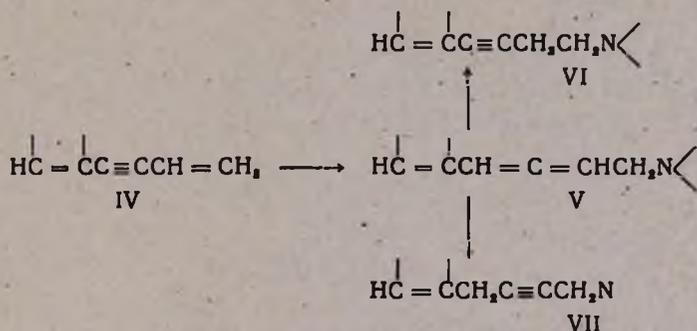
Химия винилацетилена

І. Присоединение аминов к диалкиламинометилвинилацетиленам

Установлено [1], что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам (I) в положении 1,4 с образованием алленовых (II) и ацетиленовых (III) аминоспиртов:



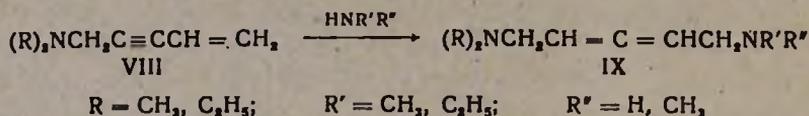
Показано также [2], что присоединение аминов к дивинилацетиленовым соединениям (IV) протекает аналогично с образованием алленовых аминов (V), которые в условиях эксперимента изомеризуются в соответствующие винил- (VI) и аллилацетиленовые (VII) аминосоединения:



При этом установлено, что в случае монозамещенных диенинов (IV) промежуточные алленовые амины (V) изомеризуются в аллил- (VII) и винилацетиленовые (VI) аминосоединения с преобладанием последних, а в случае двузамещенных диенинов (IV) единственным продуктом реакции являются винилацетиленовые амины (VI).

Представляло интерес изучить реакцию присоединения аминов к диалкиламиновинилацетиленам (VIII), которая дала бы возможность синтезировать целый ряд тетраалкилдиаминоалленовых соединений. Гидратацией последних можно получить тетраалкилдиаминокетоны, являющиеся хорошими исходными соединениями для синтеза биологически активных веществ.

При нагревании смеси водных растворов аминов с диалкиламинометилвинилацетиленами (VIII) в автоклаве в течение 10—20 часов при 100—120° образуются соответствующие алленовые диаминосоединения (IX):

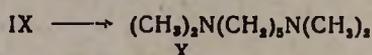


При более продолжительном нагревании или при проведении реакции в присутствии избытка аминов, а также при более высоких температурах (130°) алленовые диамины (IX) не изомеризуются в ожидаемые ацетиленовые диамины.

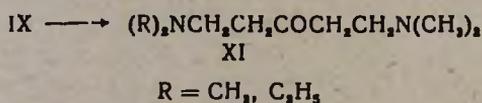
Строение полученных аминов (IX) доказано спектральным анализом и некоторыми их превращениями.

В ИК-спектрах аминов (IX) найдено характерное для соединений алленового строения интенсивное поглощение при 1940—1960 см⁻¹. В спектрах полностью отсутствовали полосы поглощения, характерные для ацетиленовой связи.

При гидрировании диамина (IX, R=R'=R''=CH₃) в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода, выделен 1,5-бис-(диметиламино)-пентан (X), константы которого совпали с литературными данными [3]:



При гидратации аминов (IX) в водном растворе серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получены бис-(β-диалкиламино)-пентан-3-оны (XI); некоторые из них были идентифицированы с известными образцами [4]:



Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диметиламинометилвинилацетилену. а) Смесь 21,8 г (0,2 моля) диметиламинометилвинилацетилена [5] и 90 мл 13%-ного (0,2 моля) водного диметиламина нагревалась в автоклаве при 100—110° в течение 10 часов. Затем избыток диметиламина удалялся, органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 7,5 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, R=R'=R''=CH₃); т. кип. 86—87° при 12 мм; n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,8505. MR_D найдено 50,56; вычислено 50,70.

Найдено %: N 18,44

$C_9H_{13}N_2$. Вычислено %: N 18,18.

Дипикрат, т. пл. 122—123° (из спирта).

Найдено %: N 17,75

$C_{21}H_{24}O_{14}N_8$. Вычислено %: N 18,33.

В ИК-спектре найдена характеристическая частота алленовой группировки с сильной интенсивностью при 1943 см^{-1} .

б) Смесь 32,7 г (0,3 моля) диметиламинометилвинилацетилена и 300 мл 25%-ного (1,8 моля) водного диметиламина нагревалась в автоклаве при 100—110° в течение 10 часов. После обычной обработки выделено 27 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$); т. кип. 86° при 12 мм; n_D^{20} 1,4700.

Дипикрат, т. пл. 123°.

Гидрирование 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$). Раствор 4 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 в 20 мл этилового спирта гидрировался в автоклаве в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода в 15 атмосфер.

Выделено 3 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентана (X); т. кип. 183—185° при 680 мм; 72—73° при 13 мм; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8273. MR_D найдено 51,02; вычислено 51,64.

Найдено %: N 18,25

$C_9H_{13}N_2$. Вычислено %: N 17,72.

Дипикрат, т. пл. 140° (из спирта) [3].

Гидратация 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$). Смесь 4 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3, 40 мл 7%-ного водного раствора серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути нагревалась при 70—80° в течение 6 часов. После соответствующей обработки выделено 2,5 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентан-3-она; т. кип. 88° при 20 мм; n_D^{20} 1,4630; т. пл. диоксалата 155—156°, что совпадает с литературными данными [5].

Присоединение диэтиламина к диметиламинометилвинилацетилену. Смесь 17 г диметиламинометилвинилацетилена, 150 мл 25%-ного водного диэтиламина аналогично вышеописанному нагревалась при 100—110° в течение 18 часов. После обработки выделено 7 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, $R=CH_3$, $R'=R''=C_2H_5$); т. кип. 100—102° при 15 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8436. MR_D найдено 59,54; вычислено 58,78.

Найдено %: N 15,09

$C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 15,38.

В ИК-спектре найдена характеристическая частота алленовой группировки при 1940 см^{-1} .

Дипикрат, т. пл. 176—177° (из спирта).

Найдено %: N 17,61
 $C_{23}H_{28}O_{14}N_8$. Вычислено %: N 17,03.

Присоединение метиламина к диметиламинометилвинилацетилену. Смесь 15 г диметиламинометилвинилацетилена и 150 мл 25%-ного водного метиламина нагревалась при 105—115° в течение 18 часов. Выделено 3,5 г 1-метиламино-5-диметиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=H, R''=CH₃); т. кип. 81—84° при 11 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8810. MR_D найдено 48,81; вычислено 49,64.

Найдено %: N 19,67
 $C_8H_{16}N_2$. Вычислено %: N 20,00.

В ИК-спектре найдена частота алленовой группировки при 1950 см⁻¹.

Присоединение диметиламина к диэтиламинометилвинилацетилену. Смесь 10 г диэтиламинометилвинилацетилена [4] и 100 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась при 120° в течение 20 часов. Выделено 3,4 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅); т. кип. 92° при 8 мм; n_D^{20} 1,4680.

Дипикрат, т. пл. 176° (из спирта).

Присоединение диэтиламина к диэтиламинометилвинилацетилену. Смесь 13,8 г диэтиламинометилвинилацетилена и 100 мл 25%-ного водного диэтиламина нагревалась при 150° в течение 15 часов. Выделено 3,7 г 1,5-бис-(диэтиламино)-пентадиена-2,3 (IX, R=R'=R''=C₂H₅); т. кип. 120—123° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8606. MR_D найдено 68,57; вычислено 69,18.

Найдено %: N 14,03
 $C_{13}H_{20}N_2$. Вычислено %: N 13,33.

ИК-спектр показывает характеристическую частоту алленовой группировки при 1940 см⁻¹.

Гикрат, т. пл. 115—117° (из спирта).

Гидратация 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅). Смесь 1,5 г диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3, 10 мл 10%-ной серной кислоты и 0,2 г сернокислой ртути нагревалась в течение 4 часов при 50—60°.

После обработки выделен 1 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентанона-3 (XI, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅); т. кип. 92° при 11 мм; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,8584. MR_D найдено 64,52; вычислено 60,88.

Найдено %: N 14,33
 $C_{11}H_{24}ON_2$. Вычислено %: N 14,00.

В ы в о д ы

1. Амины присоединяются к диалкиламинометилвинилацетиленам в положении 1,4 с образованием алленовых диаминов, которые в усло-

Виях опыта не подвергаются изомеризации в соответствующие ацетиленовые диамины.

2. Изучены некоторые превращения полученных алленовых диаминов, в частности их гидратация и гидрирование.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 XI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան և Ռ. Գ. Սղարարյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LI. Ամինների միացումը դիակիրամինամերիվինիլացետիլեններից

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Շարունակելով մեր նախկին ուսումնասիրությունները վինիլ- և դիվինիլացետիլենային սիստեմներին ամինների միացման ռեակցիայի շուրջը, այս աշխատանքում ցույց է տրված, որ ամինները դիակիրամինամերիվինիլացետիլենների միանում են 1,4-դիրքում, առաջացնելով ալլենային դիամիններ, որոնք փորձի պայմաններում իզոմերացման չեն ենթարկվում:

Ուսումնասիրված են սինթեզված ալլենային դիամինների մի քանի փոխարկումները, հատկապես նրանց հիդրումը և հիդրատացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 9, 107 (1956); ХН 10, 348 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958); 13, 141 (1960).
3. Bellst. 4, 4 Ver., 1 Erg., 421.
4. H. M. E. Cardwell, J. Chem. Soc. 1950, 1056.
5. D. E. Cofmann, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).

С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян и Э. Г. Дарбинян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXI. Изучение радикальной полимеризации β -алкилзамещенных дивинилкетонов

В одном из сообщений [1] было показано, что полимеризация замещенных дивинилкетонов, согласно предложенному нами механизму, может протекать по двум направлениям с образованием циклопентановых или циклогексановых колец в главной цепи полимера. Было найдено также, что при полимеризации и сополимеризации винилпропенил-, винилизобутирил- и пропенилизопропенилкетонов реакция однозначно направляется в сторону образования полимеров, содержащих пятичленные циклы [1, 2]. Представлялось интересным продолжить изучение влияния степени и характера замещения дивинилкетонов на ход и направление полимеризации. Оказалось, что полимеризоваться способны лишь те замещенные дивинилкетоны, у которых одна винильная группа не замещена или замещена в α -положении к карбонилу, т. е. содержит, например, изопропенильную группировку.

В настоящей работе описывается полимеризация ряда β -алкилзамещенных диенонов, содержащих одну свободную винильную группу: β -этилдвинилкетона, β -*n*-пропилдивинилкетона, β , β -метилэтилдвинилкетона, β , β -диэтилдвинилкетона, β , β -пентаметилдивинилкетона и β , β -метил-*трет*-бутилдвинилкетона. Синтез этих кетонов осуществляли по известной методике: отщеплением метанола от соответствующих β -метоксикетонов с помощью *n*-толуолсульфокислоты [3].

Изучение полимеризации мономеров проводили в блоке и в растворах при температурах 60—80° в присутствии свободнорадикальных инициаторов: перекиси бензоила (ПБ) и данитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Кинетика полимеризации некоторых замещенных дивинилкетонов в массе и в растворе, инициированной ПБ и ДАК при 80°, изображена на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунка 1, скорость полимеризации в присутствии ДАК значительно больше, чем в присутствии ПБ. Это объясняется, по-видимому, расходом части перекисного инициатора (ПБ) на побочные реакции; как известно, перекисные соединения легко реагируют с α , β -непредельными кетонами с образованием α -кетоокисей [4]. При полимеризации в массе и в растворе кинетические кривые до максимального значения глубины превращения имеют плавный ход; следовательно, ускорения полимеризации (гель-эффект) по мере образования полимера не наблюдается. Действительно, скорость полимеризации (в массе и в растворе) хорошо описывается уравнением первого порядка. Для уточнения порядка реакции полимеризации от-

носителю мономера на примере β, β -пентаметилдивинилкетона были поставлены опыты при различных начальных концентрациях в строго определенных условиях. Прямолинейная зависимость скорости полимеризации от первой степени начальной концентрации мономера (рис. 3) подтверждает первый порядок по мономеру. На примере этого

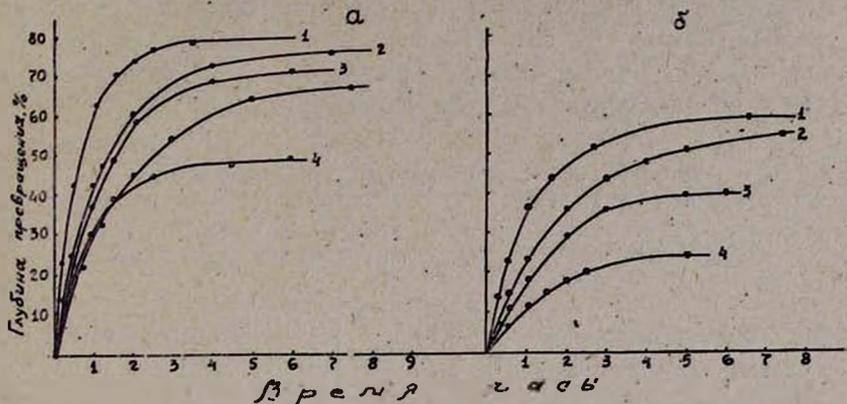


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в блоке при 80° в присутствии: а—0,5 мол. % ДАК; б—0,5 мол. % ПБ. 1— β, β -метилэтилдивинилкетон; 2— β, β -пентаметилдивинилкетон; 3— β, β -диэтилдивинилкетон; 4— β -н-пропилдивинилкетон; 5— β, β -метил-трет-бутилдивинилкетон.

мономера нами изучена также зависимость скорости полимеризации дивинилкетонов от начальной концентрации иницирующего агента. Из рисунка 4 следует, что скорость полимеризации, как и следовало ожидать, пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2,

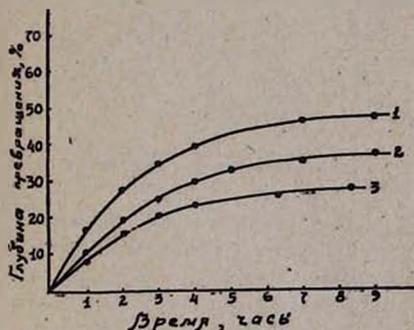


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в бензольном растворе при 80° в присутствии 1 мол. % ПБ (от мономера); концентрация мономеров 16,6 об. %. 1— β, β -метилэтилдивинилкетон; 2— β, β -пентаметилдивинилкетон; 3— β, β -диэтилдивинилкетон.

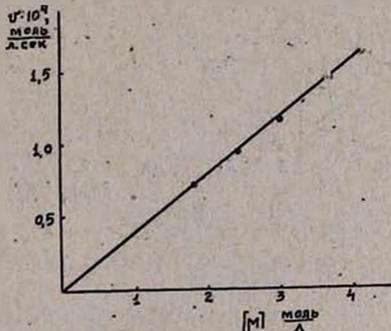


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (v) β, β -пентаметилдивинилкетона от концентрации мономера ($[M]$) в бензоле при 80°; концентрация ДАК 0,0558 моль/л.

что является следствием бимолекулярного обрыва реакционных цепей. Полученные результаты находятся в согласии с обычным уравнением скорости цепной полимеризации многих мономеров в жидкой фазе: общая скорость полимеризации пропорциональна концентрации моно-

мера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора [5].

Для оценки эффективной энергии активации (Е) были вычислены общие константы скорости полимеризации (К) при температурах 60, 65 и 70° из начальных стационарных скоростей блочной полимеризации β,β -метилэтилдивинилкетона и β,β -пентаметилендивинилкетона в присутствии 0,2 мол. % ПБ. На основании данных таблицы 1 и с помощью графика, приведенного на рисунке 5, были вычислены энергии активации полимеризации этих мономеров.

Таблица 1
Значения К и Е для некоторых дивинилкетонов

Мономер	$10^4 \cdot K$ в (моль/л) $^{-\frac{1}{2}}$ · с·к $^{-1}$			Е в ккал/моль
	60°	65°	70°	
β,β -метилэтилдивинилкетон	0,94	1,60	3,51	25,26
β,β -пентаметилендивинилкетон	0,66	1,21	2,32	28,34

Полученные величины совместимы с величинами, полученными при полимеризации изученных ранее [1] замещенных дивинилкетонов.

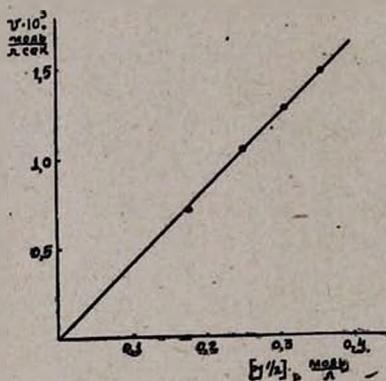


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (v) β,β -пентаметилендивинилкетона от концентрации ДАК ([I]) в массе при 80°.

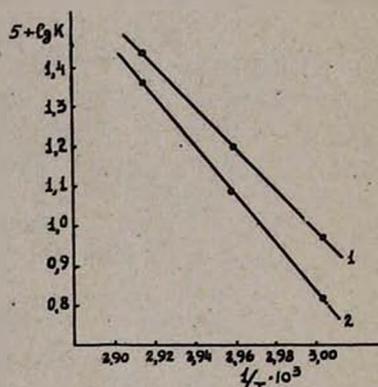


Рис. 5. Зависимость логарифма общей константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной температуры ($1/T$). 1 — β,β -метилэтилдивинилкетон; 2 — β,β -пентаметилендивинилкетон.

Все полученные полимеры β -алкилзамещенных дивинилкетонов представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе, но не растворимые в петролейном эфире, метаноле. Значения характеристических вязкостей (в бензоле при 20°) полимеров, полученных при различных условиях полимеризации, приведены в таблице 2. Из нее видно, что полимеры, полученные в присутствии ДАК, имеют более высокий молекулярный вес, чем полимеры, полученные в присутствии ПБ.

Таблица 2.

Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и частоты (ν ИК-спектров) полимеров 3-алкиламещенных дивинилкетонов

Мономер	$[\eta]$			ν в $см^{-1}$		
	0,5 мол. % ПБ при 80°	0,5 мол. % ДАК при 80°	1 мол. % ПБ при 80°*	(C=O) в цикле	(C=O)**	(C=C)**
$C_2H_5CH=CHCOCH=CH_2$	0,046	0,1	—	1710	1676	1635
$n-C_7H_7CH=CHCOCH=CH_2$	0,04	0,08	—	1714	1674	1633
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix} C=CHCOCH=CH_2$	0,27	0,30	0,17	1720	1674	1610
$(C_2H_5)_2C=CHCOCH=CH_2$	0,12	0,15	0,04	1717	1685	1615
 =CHCOCH=CH ₂	0,11	0,16	0,057	1716	1690	1611
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ (CH_3)_2C \end{matrix} =CHCOCH=CH_2$	—	0,07	—	1742	1696	1608

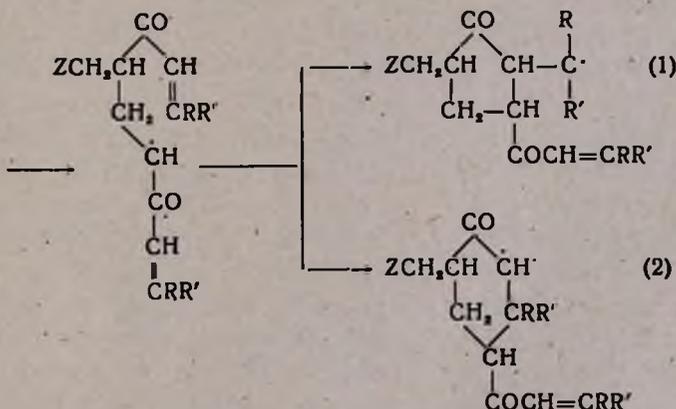
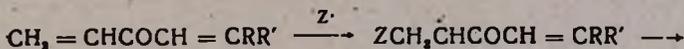
* Полимеризация в 16,6%-ном бензольном растворе.

** Сопряжена с двойной связью.

*** Сопряжена с карбонильной группой.

Уменьшение средней длины полимерных цепей можно объяснить понижением скорости роста цепи при перекисном иницировании.

На основании обобщенного механизма полимеризации замещенных диенов [1] механизм полимеризации β -алкиламещенных дивинилкетонов можно представить следующим образом:



Согласно этой схеме, остаточная ненасыщенность образующихся полимеров, независимо от направления циклизации, составляет 25% на единицу мономера (100%). Интересно, что бромирование бромид-броматным способом (который является хорошим методом определения остаточных двойных связей полимеров) не применимо для полимеров, образующихся по направлению (2), из-за их структурной особенности;

поэтому содержание двойных связей в этих полимерах определяли озонированием и хлорированием. Полимеры, образующиеся по направлению (1), по бромид-броматному методу дают количественные результаты: так, например, для поли- β,β -метил-*трет*-бутилдвинилкетона остаточная ненасыщенность составляет 25,05%.

С целью выяснения природы образующихся циклов ИК-спектры полученных полимеров были исследованы в области валентных колебаний карбонильной группы и двойной связи. Как видно из найденных частот (табл. 2), все полученные полимеры, за исключением полимера β,β -метил-*трет*-бутилдвинилкетона, имели полосу поглощения карбонильной группы циклогексанового кольца. В спектре же указанного полимера, аналогично ранее описанным полимерам замещенных дивинилкетонов [1,2], обнаружена частота, отвечающая только полосе поглощения карбонильной группы циклопентанового кольца. По данным ИК-спектроскопии, во всех образцах полимеров были обнаружены полосы поглощения двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, характерные и для мономеров*.

При сопоставлении строения изученных дивинилкетонов оказалось, что диеноны, содержащие аллильные группировки $-\text{COCH}=\text{CCH}_2-$, препятствуют образованию циклопентановых звеньев (направление 1) и направляют полимеризацию в сторону образования циклогексановых колец в полимерной цепи (направление 2). По-видимому, направление внутримолекулярной циклизации непредельного димерного радикала обусловлено состоянием стабильности образовавшегося циклического радикала. В случае дивинилкетонов, содержащих $-\text{COCH}=\text{CCH}_2-$ группировки, очевидно вследствие „аллильного“ обрыва [6]

кинетических цепей, стабилизация происходит путем циклизации и образования свободного радикала в α -положении к карбонилу, что приводит к образованию циклогексановых звеньев в полимерной цепи. При отсутствии же в молекуле мономера аллильных связей $\text{C}-\text{H}$ циклизация происходит путем возникновения радикала у β -углеродного атома с образованием энергетически выгодных пятичленных звеньев. Как и следовало ожидать, при полимеризации β,β -метил-*трет*-бутилдвинилкетона, у которого обе аллильные $\text{C}-\text{H}$ -связи в γ -положении к карбонильной группе замещены метильными группами, реакция направляется в сторону образования циклопентановых колец. Следует отметить, что невозможность анализа полимеров, образующихся по направлению (2), бромид-броматным способом вызвана металепсией за счет тех же $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Таким образом, степень и характер замещения является одним из основных факторов, определяющих направление реакции циклической полимеризации замещенных дивинилкетонов.

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

Экспериментальная часть

Исходные β -алкилзамещенные дивинилкетоны готовились по способу Назарова [3].

β,β -Метил-трет-бутилдивинилкетон получен впервые. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 70 г метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола [7], 210 г метанола и 3 г сернистой ртути. Реакционную смесь перемешивали при 60—65° в течение 15 часов, при этом добавляли еще 3 г катализатора. Метанол отгоняли в небольшом вакууме, остаток обрабатывали водным раствором поташа и экстрагировали эфиром. Получен 71 г 2-трет-бутил-6-метокси-2-гексен-4-она с т. кип. 107—109° при 9 мм; n_D^{20} 1,4571; d_4^{20} 0,9184. MR_D найдено 54,65; вычислено 54,19.

Найдено %: С 71,53; Н 11,06

$C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 71,70; Н 10,87.

15 г полученного метоксикетона нагревали при 120° в присутствии 0,03 г *p*-толуолсульфокислоты в вакууме (100 мм) до полного отщепления метанола, затем остаток перегоняли при 8—10 мм. После повторной перегонки получено 4,1 г β,β -метил-трет-бутилдивинилкетона с т. кип. 78—79° при 9 мм; n_D^{20} 1,4754; d_4^{20} 0,8830. MR_D найдено 48,58; вычислено 47,45.

Найдено %: С 79,22; Н 10,37

$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,50.

Полимеризация замещенных дивинилкетонов. В ампулы помещали свежеперегнанный мономер, очищенный бензол (в случае полимеризации в растворе) и инициатор. Ампулы охлаждали (−20°), продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате ($\pm 0,2^\circ$) определенное время. Полимер освобождали от мономера перегонкой с водяным паром или пересаживанием из бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме (10 мм) при 40—60° до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера.

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в бензоле.

Остаточную ненасыщенность полимеров, содержащих циклопентановые кольца, определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем [1,8]. Для полимеров, содержащих циклогексановые кольца, этот метод давал завышенные результаты вследствие металепсии за счет аллильной С—Н-связи.

Хлорирование поли- β,β -метилэтилдивинилкетона. В раствор 0,2 г полимера в 10 мл очищенного хлороформа в течение 30 минут пропускали сухой хлор. Образовавшийся хлорированный полимер осаждали внесением реакционного раствора в петролейный эфир.

Найдено %: Cl 21,80
 $(C_{16}H_{24}O_2Cl_2)_n$. Вычислено %: Cl 22,53.

Данные анализа соответствуют 24,2% ненасыщенности на единицу мономера (100%).

Озонирование поли-β,β-метилэтилдивинилкетона. Через раствор 2 г полимера в 60 мл сухого хлороформа при охлаждении (−15°) пропускали в течение 8 часов озонированный кислород; при этом осаждался образовавшийся озонид, который отфильтровывали и тщательно промывали хлороформом. Смесь полученного озонида и 30 мл 14%-ной перекиси водорода перемешивали при 70–80° в течение 10 часов, затем добавляли 10 мл 17%-ной соляной кислоты и перемешивание продолжали еще 5 часов. Продукт озонолиза после охлаждения отфильтровывали, промывали бидистиллятом и сушили до постоянного веса. Полученную поликислоту титровали 0,5 н. раствором едкого натра. Кислотное число ожидаемой поликислоты: $(C_{11}H_{16}O_3)_n$ вычислено 204; найдено 203.

В ы в о д ы

1. Изучена полимеризация β-этилдивинилкетона, β-н-пропилдивинилкетона, β,β-метилэтилдивинилкетона, β,β-диэтилдивинилкетона, β,β-пентаметилендивинилкетона и β,β-метил-*трет*-бутилдивинилкетона в массе и в растворах в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомаляной кислоты.

2. Общая скорость полимеризации замещенных дивинилкетонов пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора.

Эффективная энергия активации полимеризации β,β-метилэтилдивинилкетона и β,β-пентаметилендивинилкетона составляет 25,26 и 28,34 ккал/моль соответственно.

3. Полимеризация замещенных дивинилкетонов протекает путем циклизации двух молекул мономера и, в зависимости от природы алкильного заместителя, приводит к образованию пяти- или шестичленного циклов в главной цепи полимера. Дивинилкетоны, содержащие аллильные группировки $-COCH=CC_2H_5-$, препятствуют образованию

циклопентановых колец и направляют полимеризацию в сторону образования циклогексановых колец в полимерной цепи.

Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ավետյան և Է. Գ. Դարբինյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. Զ-Ալկիլտեղակալված դիվինիլկետոնների առդիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո մ

Նախորդ հաղորդումներից մեկում ցույց է տրված, որ համաձայն մեր առաջարկած մեխանիզմի, տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումը կարող է ընթանալ երկու ուղղությամբ՝ պոլիմերի հիմնական շղթայում ցիկլոպենտանոնային կամ ցիկլոհեքսանոնային օղակների առաջացմամբ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է β -էթիլդիվինիլկետոնի, β -ն-պրոպիլդիվինիլկետոնի, β , β -մեթիլէթիլդիվինիլկետոնի, β , β -դիէթիլդիվինիլկետոնի, β , β -պենտամեթիլհեքսանոնի և β , β -մեթիլ-երրորդային-բուտիլդիվինիլկետոնի ցիկլիկ պոլիմերացման ուղղությունը՝ կախված տեղակալիչի բնույթից: Մոնոմերների պոլիմերացման ուսումնասիրությունը կատարվել է բուլում և լուծույթներում, 60—80°C-ում, բենզոլի պերօքսիդի և ազոբյուտիլ-բազաթթվի դիմիտրիլի ներկայությամբ:

Գտնված է, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացման ընդհանուր արագությունը համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և ինիցիատորի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին: Ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումն ընթանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլների օդակալորմամբ և կախված ակիլ տեղակալիչի բնույթից՝ հանգեցնում է պոլիմերի հիմնական շղթայում հինգանդամանի և վեցանդամանի օղակների առաջացման:

Ալիլ խմբավորումներ՝ —COCH=CCH₂— պարունակող դիվինիլկետոն-

ները պոլիմերացման սեպիցիան ուղղում են դեպի պոլիմերի հիմնական շղթայում ցիկլոհեքսանային օղակների առաջացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, Альб. А. Саакян, Ф. С. Киоян, С. Г. Мацоян, Высокомоля. соед. 8, 3 (1964); С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖОХ 30, 2431 (1960).
2. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 247 (1963).
3. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949).
4. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ 20, 2183 (1950).
5. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации. АН СССР, Москва, 1959.
6. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе. ИЛ, Москва, 1960, 140.
7. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, ЖОХ 18, 896 (1948).
8. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 347 (1963).

С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян и А. А. Чолакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXII. Изучение совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с некоторыми виниловыми мономерами

Ранее нами было показано, что радикальная совместная полимеризация дивинилацеталей с винилацетатом и стиролом протекает по циклическому механизму, согласно которому дивинилацетальные звенья в сополимере образуют 1,3-диоксановые кольца [1,2]. Найденная реакция дает возможность простым и удобным способом ввести в главную цепь полимеров ацетализованные звенья винилового спирта. Нам казалось интересным продолжить с этой целью исследование циклической сополимеризации с участием дивинилацеталей.

При циклической сополимеризации алифатических дивинилацеталей с винилацетатом, как нами было установлено [2], мономеры обоих типов в любых молярных соотношениях реагируют друг с другом с одинаковой активностью, что приводит к образованию азеотропных сополимеров. Первой задачей настоящей работы являлось выяснение влияния состава и величины альдегидного остатка ацеталей на общую скорость сополимеризации. На рисунке 1 представлены кинетические кривые сополимеризации дивинилэтаноля (ДВЭ), дивинилбутирала (ДВБ) и дивинилизоамилаля (ДВИА) с винилацетатом (ВА) в молярных соотношениях 20:80, 50:50 и 80:20 соответственно.

Как видно из полученных кривых, увеличение содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров несколько понижает общую скорость сополимеризации; по мере утяжеления алькильных остатков дивинилацеталей, по-видимому вследствие стерического затруднения, способность мономеров к сополимеризации также уменьшается. Следует отметить, что такое поведение дивинилацеталей наблюдается и при их гомополимеризации в присутствии радикальных инициаторов [3]. Таким образом, изменение общей скорости сополимеризации в зависимости от соотношения исходных компонентов и величины альдегидного остатка почти не влияет на состав образующегося при этом азеотропного сополимера ($r_1 \approx r_2 \approx 1$).

Для изучения поведения дивинилацеталей в реакциях сополимеризации с другими виниловыми мономерами мы исследовали возможность циклической сополимеризации их с 2-метил-5-винилпиридином (МВП). В таблицах 1—3 и на рисунке 2 приведены данные сополимеризации дивинилформаля (ДВФ), ДВЭ и ДВБ с МВП. Полученные сополимеры всех составов, определенных по содержанию азота, пред-

составляют собой плавкие белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Как видно из данных таблиц 1—3, при увеличении содержания дивинилацетата в исходной смеси моно-

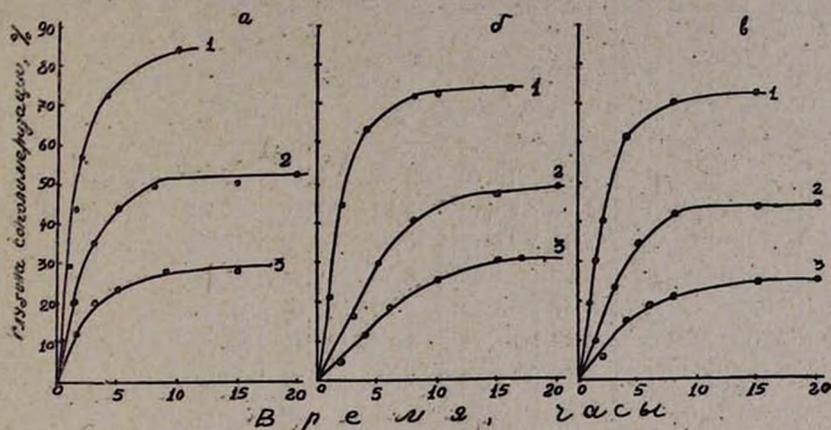


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации при 60° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила: а — ДВЭ—ВА, б — ДВБ—ВА, в — ДВИА—ВА; молярные соотношения дивинилацетата и ВА: 1 — 20 : 80; 2 — 50 : 50; 3 — 80 : 20.

меров, как и в случае сополимеризации с винилацетатом, общая скорость реакции значительно понижается. Увеличение содержания дивинилацетатных звеньев в сополимере приводит к понижению как температуры плавления, так и молекулярного веса полимера. По данным химического анализа и ИК-спектроскопии, в сополимерах практически не содержится остаточных двойных связей (винильной группы), что подтверждает циклический механизм реакции сополимеризации.

Таблица 1

Сополимеризация дивинилформаль (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1	M_2		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	10	8,82	52,92	11,45	3,18	96,82	145—155	—
20	80	15	9,36	37,44	10,99	7,75	92,25	145—155	0,039
30	70	20	9,99	24,97	10,78	9,01	90,99	—	—
40	60	35	11,36	19,47	9,97	17,64	82,36	145—155	—
50	50	45	10,62	14,16	9,65	20,69	79,31	145—155	0,039
60	40	120	11,54	5,72	9,37	23,32	76,68	135—145	0,039
70	30	160	9,85	3,63	8,83	28,35	71,65	125—135	0,039
80	20	260	13,58	3,13	8,16	34,46	65,54	105—115	0,04
90	10	240	10,26	2,56	7,39	41,32	58,68	95—100	0,02

Таблица 2

Сополимеризация дивинилэтаналя (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2)
1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1^0	M_2^0		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	20	5,60	16,80	11,32	3,94	96,06	165—175	—
20	80	55	13,90	15,16	10,91	7,56	92,44	155—165	0,078
30	70	40	7,44	11,16	10,67	9,68	90,32	120—130	0,066
50	50	80	6,22	4,66	9,75	17,75	82,25	120—130	0,048
70	30	240	13,17	3,29	8,63	27,49	72,51	—	—
80	20	200	6,08	1,82	7,21	39,72	60,28	90—100	0,048
90	10	270	6,97	1,54	6,98	41,71	58,29	—	—

Таблица 3

Сополимеризация дивинилбутирала (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2)
1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1^0	M_2^0		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	20	7,61	22,83	11,50	1,91	98,09	110—170	—
20	80	30	9,21	18,42	11,24	3,76	96,24	—	—
30	70	40	9,20	13,80	10,95	5,87	94,13	—	—
40	60	55	11,39	12,42	10,77	7,18	92,82	—	—
50	50	57	8,52	8,96	10,17	11,62	88,38	92—140	0,049
60	40	70	8,42	7,21	10,09	12,20	87,80	88—152	0,049
70	30	100	8,59	5,15	10,06	12,42	87,58	—	—
80	20	350	—	—	9,50	16,64	83,36	81—125	0,046
90	10	720	5,25	0,43	7,03	36,04	63,96	65—115	0,040

Для количественной характеристики способности дивинилацеталей вступать в реакцию сополимеризации с МВП нами по дифференциальному уравнению (для низких конверсий) Майо и Льюиса [4] графическим способом (табл. 4) вычислены константы сополимеризации r_1 и r_2 .

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1) и значения констант сополимеризации (табл. 4), дивинилацетальные мономеры (ДВФ, ДБЭ, ДВБ) являются менее активными компонентами, чем МВП; макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном дивинилацетала*,

* Активным радикалом с дивинилацетальной концевой группой является циклическая (1,3-диоксановая) структура.

так и звеном МВП, значительно быстрее реагируют с мономерным МВП, чем с мономерным дивинилацетатом, и поэтому обогащение сополимера последним компонентом происходит слабо. При молярном соотношении дивинилацетата и МВП 90:10 в продукты сополимеризации

Рис. 2

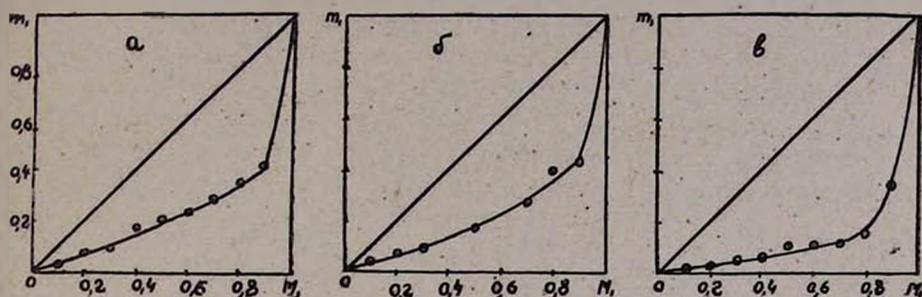


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси. m_1 — молярная доля дивинилацетата в сополимере; M_1 — молярная доля дивинилацетата в исходной смеси мономеров; а — ДВФ—МВП; б — ДВЭ—МВП; в — ДВБ—МВП.

можно ввести до 30—45 мол. % дивинилацетатных звеньев. Несмотря на большую погрешность при определении r_1 в гомологическом ряду дивинилацетатов, активность мономеров при сополимеризации с МВП постепенно понижается с увеличением альдегидного остатка ацетатов.

Таблица 4

Константы сополимеризации

Система M_1-M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$
ДВФ—МВП	$0,1 \pm 0,1$	$2,64 \pm 0,24$	0,26	10
ДВЭ—МВП	$0,04 \pm 0,04$	$3,78 \pm 0,23$	0,15	25
ДВБ—МВП	$0,005 \pm 0,005$	$6,5 \pm 0,1$	0,03	200
ДВБ—ДМКК	$0,24 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,03$	0,019	4,16
ДВБ—АДМКК	$0,045 \pm 0,045$	$0,34 \pm 0,04$	0,015	22,2

В ряду ДВФ—ДВЭ—ДВБ относительная реакционная способность мономерного МВП к циклическим радикалам дивинилацетатов ($1/r_1$) резко повышается. Величина произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) свидетельствует о том, что по эффекту чередования дивинилацетаты располагаются в следующем порядке: ДВБ > ДВЭ > ДВФ.

Мы изучали также возможность циклической сополимеризации дивинилацетатов с 1,2-дизамещенными этиленами, например типа кротонного эфира, которые сами по себе не способны к гомополимеризации, но легко сополимеризуются с виниловыми мономерами. В качестве такого сомономера был избран диметилкротонилкарбинол (ДМКК) и его ацетат (АДМКК), способ получения которых был разработан одним из нас совместно с Назаровым [5]. В таблицах 5 и 6

и на рисунке 3 приведены данные по сополимеризации ДВБ с ДМКК и АДМКК. Полученные сополимеры в отличие от продуктов сополимеризации дивинилацеталей и МВП представляют собой каучукоподобные твердые вещества. Они растворимы в органических растворителях

Таблица 5

Сополимеризация дивинилбутирала (M_1) с диметилкротонилкарбинолом (M_2)
1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°, продолжительность сополимеризации 7 часов

Исходная смесь мономеров				Глубина сополимеризации		Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации в миллимолях		Содержание в сополимере в вес. %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %	
в миллимолях		в мол. %		в %	в %/час	M_1	M_2		н-С ₇ H ₇ СНОО	M_1
M_1	M_2	M_1^0	M_2^0							
1,529	13,785	10	90	19,63	2,80	0,506	11,882	23,18	34,95	65,05
3,063	7,137	30	70	30,68	4,38	1,572	5,557	31,68	48,52	51,48
6,126	6,117	50	50	36,59	5,22	3,443	3,582	38,96	60,39	39,61
6,127	3,289	65	35	35,66	5,09	3,991	2,104	41,28	64,26	35,84
6,127	2,621	70	30	35,25	5,03	4,050	1,561	42,40	66,31	33,69
9,177	2,293	80	20	34,44	4,92	6,374	1,106	44,86	70,26	29,74
12,25	1,37	90	10	31,84	4,55	8,91	0,293	48,07	75,56	24,44

Таблица 6

Сополимеризация дивинилбутирала (M_1) с ацетатом диметилкротонилкарбинола (M_2)
1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°, продолжительность сополимеризации 7 часов

Исходная смесь мономеров				Глубина сополимеризации		Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации в миллимолях		Содержание групп в сополимере в вес. %		Содержание звеньев в сополимере в мол. %	
в миллимолях		в мол. %		в %	в %/час	M_1	M_2	н-С ₇ H ₇ СНОО	СН ₃ СОО	M_1	M_2
M_1^0	M_2^0	M_1^0	M_2^0								
1,2236	11,0123	10	90	17,90	2,55	6,985	9,2974	12,63	28,05	23,44	77,93
3,063	7,147	30	70	28,71	4,10	2,033	5,221	—	24,01	34,80	65,20
3,634	5,921	38	62	30,23	4,32	2,566	4,105	20,39	23,21	36,98	62,79
5,929	5,921	50	50	36,47	5,21	4,185	3,412	—	21,96	40,97	59,03
6,917	2,960	70	30	36,03	5,15	5,309	1,155	—	19,89	48,09	52,91
10,618	1,179	90	10	31,27	4,46	8,271	0,005	—	12,94	66,79	33,21

и не содержат остаточных двойных связей. Состав сополимера вычисляли по результатам анализа на бутиральные группы, а в случаях системы ДВБ—АДМКК и по содержанию ацетатных групп. Константы сополимеризации указанных систем рассчитывали графическим методом с помощью общего интегрального уравнения Майо и Льюиса [4]. Найденные значения γ_1 и γ_2 приведены в таблице 4.

Из таблиц 5 и 6 следует, что для систем ДВБ—ДМКК и ДВБ—АДМКК с увеличением содержания ДВБ до 50—60 мол. % скорость сополимеризации понижается, а затем становится практически постоянной (с незначительным падением скорости). Как видно из рисунка 3,

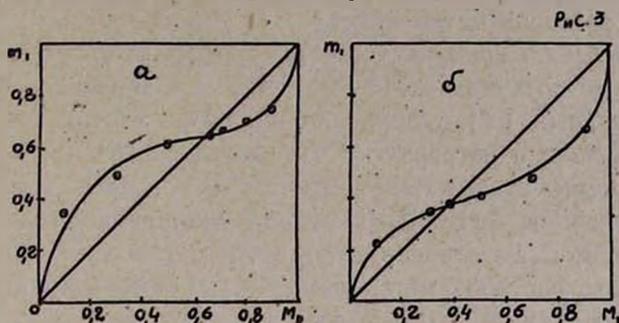


Рис. 3. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси; m_1 — молярная доля ДВБ в сополимере; M_1 — молярная доля ДВБ в исходной смеси мономеров; а — ДВБ—ДМКК; б — ДВБ—АДМКК.

сополимеры ДВБ с ДМКК и с АДМКК обогащены дивинилацетальным компонентом при исходных смесях, содержащих до 65 мол. % и 38 мол. % ДВБ соответственно; при последующих же соотношениях сополимеры обогащены кротонильным компонентом. Следовательно, для этих систем имеется момент азеотропной сополимеризации, условия которого можно вычислить из уравнения $M_1/M_2 = r_2 - 1/r_1 - 1$ [4], зная константы сополимеризации. В специально поставленных опытах было найдено, что имеет место удовлетворительное схождение между экспериментальными и расчетными данными. Так, для системы ДВБ—АДМКК азеотроп получается при содержании в исходной смеси 62,79 мол. % АДМКК вместо 59,13 мол. %, вычисленных теоретически. Эффект чередования в изученных системах примерно один и тот же, но больше, чем в системах дивинилацеталь—МВП. Это можно объяснить большим стремлением этих мономеров к присоединению к чужому радикалу, чем к своему (r_1 и r_2 меньше единицы).

Таким образом, неактивные мономеры ДМКК и АДМКК, которые сами практически не проявляют склонности к полимеризации, в присутствии циклического дивинилацетального радикала (ДВБ) способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

Экспериментальная часть

Синтез и очистку дивинилацетатов проводили как описано раньше [3, 6].

Винилацетат и 2-метил-5-винилпиридин—промышленные продукты—очищали по общепринятым методам. Диметилкротонилкарбинол и ацетат диметилкротонилкарбинола синтезировали по ранее описанной методике [5]; очистку их проводили двукратной фракционной перегон-

кой в вакууме. Нами было установлено, что эти мономеры, даже в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила и при нагревании в течение 15 часов при 80—150°, раздельно не полимеризуются.

Перекись бензоила с т. пл. 103° получали осаждением из хлороформного раствора метанолом.

Все опыты по сополимеризации проводили в стеклянных ампулах, в которые помещали смесь мономеров и перекись бензоила. Ампулы охлаждали (—15°), продували очищенным азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате ($\pm 0,5^\circ$).

Сополимеры, содержащие ВА, ДМКК и АДМКК, выделяли двукратной перегонкой бензольных растворов продуктов сополимеризации с водяным паром, а азотсодержащие (МВП) сополимеры осаждали из хлороформного раствора метанолом. Очищенные сополимеры сушили при 50—60° в вакууме (10 мм) до постоянного веса. Глубину сополимеризации устанавливали по весу образовавшегося сополимера. Опыты, предназначенные для определения констант r_1 и r_2 , обычно проводили при небольшой глубине превращения. Измерение удельной вязкости сополимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для 0,5%-ных растворов в бензоле. Температуру плавления определяли при нагревании порошкообразных образцов сополимера в капилляре. Остаточную ненасыщенность сополимеров определяли анализом бромид-броматным методом или по данным ИК-спектров в области двойной связи.

В ы в о д ы

1. Изучены кинетические кривые циклической сополимеризации дивинилэтанала, дивинилбутирала и дивинилизоамилаля с винилацетатом, приводящей к образованию азеотропных сополимеров. Показано, что увеличение содержания дивинилацетала в исходной смеси мономеров и величины их алкильных остатков понижает общую скорость сополимеризации.

2. Исследованы реакции совместной циклической полимеризации дивинилформала, дивинилэтанала и дивинилбутирала с 2-метил-5-винилпиридином и определены относительные активности (r_1 и r_2) мономеров. Показано, что 2-метил-5-винилпиридин является более активным мономером, чем указанные дивинилацетаты.

3. Изучена сополимеризация дивинилбутирала с не способными к гомополимеризации мономерами—диметилкротонилкарбинолом и ацетатом диметилкротонилкарбинола; определены константы сополимеризации r_1 и r_2 этих систем мономеров. Найдено, что эти неактивные мономеры в присутствии дивинилбутирального циклического радикала способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Է. Յ. Գևորգյան և Ա. Ս. Ջալալյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. Գիվինիլացետալների և մի քանի վինիլային մոնոմերների համառոտ
պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հաղորդումներից հայտնի է, որ ալիֆատիկ շարքի դիվինիլացետալների համատեղ պոլիմերացումը վինիլացետատի և սախրոլի հետ ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով, առաջացնելով պոլիմերի գլխավոր շղթայում 1,3-դիօքսանային օղակներ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է դիվինիլէթանալի, դիվինիլբուտիրալի և դիվինիլզոտամիլալի վինիլացետատի հետ ազեոտրոպ համատեղ պոլիմերացման կինետիկան: Յուրյ է տրված, որ մոնոմերների սկզբնական խառնուրդում դիվինիլացետալների պարունակությունը ավելացնելիս, ինչպես նաև նրանց ալիլալի են մնացորդի մեծացմամբ փոքրանում է համատեղ պոլիմերացման ընդհանուր արագությունը:

Պոլիմերալի են շղթայում պոլիվինիլալիտի ացետալացված օղակներ մտցնելու նպատակով ուսումնասիրվել է դիվինիլֆորմալի, դիվինիլէթանալի և դիվինիլբուտիրալի համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացումը 2-մեթիլ-5-վինիլալի-րիդինի հետ և որոշվել է մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը Γ_1 և Γ_2 : Յուրյ է տրված, որ ուսումնասիրված սխտեմներում 2-մեթիլ-5-վինիլալի-րիդինը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան նշված դիվինիլացետալները:

Հետաքրքիր էր զբաղվել դիվինիլացետալների համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացումով ալիպիսի մոնոմերների հետ, որոնք ընդունակ չեն հոմոպոլիմերացման: Այդ նպատակով դիվինիլբուտիրալը համատեղ պոլիմերվել է դիմեթիլկրոտոնիլարբիտոլի և նրա ացետատի հետ:

Որոշվել են համատեղ պոլիմերացման Γ_1 և Γ_2 հաստատունները: Պարզվել է, որ ոչ ակտիվ մոնոմերները դիվինիլբուտիրալի են ցիկլիկ ռադիկալի ներկայությամբ ոչ միայն համատեղ պոլիմերանում են, այլև պոլիմերանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

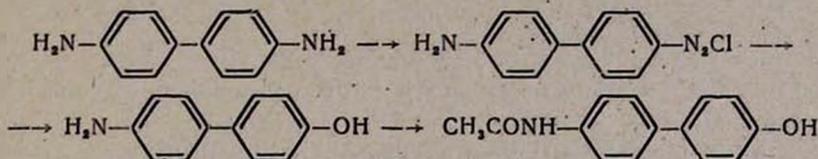
1. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед. 3, 1141 (1961); 4, 882 (1962).
2. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомол. соед. 5, 1035 (1963).
3. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 152 (1963).
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. ИЛ, Москва, 1953.
5. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ 27, 2128 (1957).
6. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед. 3, 562 (1961); С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Л. Н. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Моряни, М. А. Элиазян, там же 3, 1010 (1961).

производили перегонкой вещества в глубоком вакууме, нами осуществлена перегонкой в вакууме с парами глицерина.

Предварительное определение сцинтилляционной способности 4-метокси-*п*-терфенила показало, что в этом отношении исследуемое соединение превосходит *п*-терфенил на 50—60%.

Экспериментальная часть

4-Ацетамидо-4'-оксидифенил, являвшийся исходным веществом, синтезирован из бензидина по методу Тубера [2] согласно схеме:



4-Ацетамидо-4'-метоксидифенил. К 9 г 4-ацетамидо-4'-оксидифенила в 20 мл 10%-ного раствора едкого натра при помешивании небольшими порциями прибавлено 7 г диметилсульфата. Из разогрешего раствора выделился кристаллический продукт метилирования. После прибавления диметилсульфата и прекращения саморазогревания смесь нагревалась на кипящей водяной бане 20 минут, а затем оставлена на ночь. Вещество отфильтровано, промыто водой и высушено над серной кислотой. Получено 9 г (94,2%) бесцветного кристаллического вещества, плавящегося при 191°. Для 4-ацетамидо-4'-метоксидифенила в литературе [1] указана т. пл. 191—193°.

4-Нитрозоацетамидо-4'-метоксидифенил. Через перемешиваемый раствор 2 г 4-ацетамидо-4'-метоксидифенила при комнатной температуре в течение 2 часов пропускался ток сухих окислов азота. Выделение кристаллического продукта нитрозирования началось через полчаса после начала пропуска газа. После окончания реакции осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Получено 1,5 г (56,6%) желтых кристаллов, которые без дальнейшей очистки были использованы в синтезе 4-метокси-*п*-терфенила.

4-Метокси-*п*-терфенил. Медленно перемешиваемый раствор 4-нитрозоацетамидо-4'-метоксидифенила в 100 мл сухого бензола оставлен при комнатной температуре на 48 часов; за это время бензольный раствор приобрел темную окраску. После отгонки бензола с водяным паром осталось темно-коричневое твердое вещество, которое было промыто спиртом и очищено перегонкой в вакууме с глицерином.

Вещество помещено в колбу Клайзена, покрыто небольшим слоем глицерина, смесь перегнана при 160° и 9 мм остаточного давления. Собранная в приемнике смесь вещества с глицерином разбавлена водой и отфильтрована. Вещество на фильтрате промыто водой. Для окончательной очистки светло-желтые кристаллы перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты.

Получено 0,5 г (34,7%) бесцветных кристаллов с т. пл. 223°. Для 4-метокси-*n*-терфенила в литературе [1] указана т. пл. 223—224°.

В ы в о д

Осуществлен синтез 4-метокси-*n*-терфенила с целью последующего изучения скнтилляционных свойств этого вещества. В ходе синтеза внесены существенные изменения в применявшуюся ранее общую схему Франса и сотрудников.

Поступило 3 XII 1963

Ս. Ա. Վարդանյան և Ա. Գ. Վարդանյան

4-ՄԵԹՕՔՍԻ-Վ-ՏԵՐՖԵՆԻԼԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վ-Տերֆենիլը, ինչպես հայտնի է, հաճախ օգտագործվում է որպես սցինտիլյատոր լիցքավորված մասնիկների ուսումնասիրության ուղղութիամբ կատարվող աշխատանքներում: Այդ ածխաջրածնի վ-դիրքում գտնվող մեթօքսի խումբը ուժեղ արտահայտված ինդուկցիոն և մեզոմեր ազդեցության հետևանքով պետք է նկատելի ազդեցություն ունենա վ-տերֆենիլի ֆիզիկական, մասնավորապես սցինտիլյացիոն, հատկությունների վրա:

4-Մեթօքսի-վ-տերֆենիլի սցինտիլյացիոն հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով իրագործվել է այդ նյութի սինթեզը, ընդ որում Ֆրանսի և աշխատակիցների նախկինում առաջարկած սինթեզի սխեման որոշ ստադիաներում ենթարկվել է որոշ փոփոխությունների:

Նախնական որոշումները ցույց տվեցին, որ սցինտիլյացիոն ունակության տեսակետից 4-մեթօքսի-վ-տերֆենիլը 50—60%⁰-ով գերազանցում է վ-տերֆենիլին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. France, J. M. Hellbron, D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1939, 1283.
2. E. Täuber, Ber. 27, 2629 (1894).

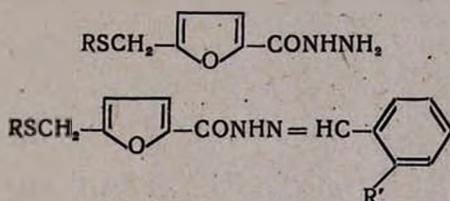
А. Л. Мнджоян и Н. М. Диванян

Производные фурана

XXXI. Гидразиды и замещенные гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот

В последние годы синтезированы и изучены гидразиды большого числа органических кислот различного состава и строения. К этому ряду соединений принадлежат наиболее активные противотуберкулезные препараты изониазид, фтивазид, солюзид и др. Рассмотрение имеющегося материала приводит к заключению, что наиболее перспективными соединениями этого ряда являются гидразиды гетероциклических кислот. В частности, имеются указания об антитуберкулезной активности гидразида фуран-2-карбоновой кислоты [1].

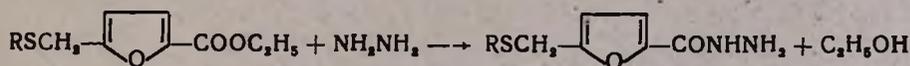
Поэтому для изучения антибактериальных, и в частности антитуберкулезных, свойств представлялось интересным синтезировать гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот следующего строения:



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

$R' = \text{H}, \text{OH}$

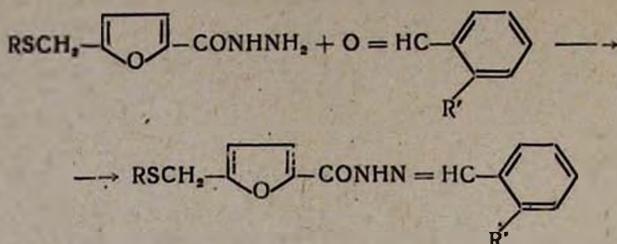
Гидразиды получались конденсацией этиловых эфиров 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот [2] с гидратом гидразина в спиртовом растворе:



Все они оказались кристаллическими веществами, образующимися с выходами 64—85%. Гидразиды образуют кристаллические хлоргидраты.

С той же целью синтезированные гидразиды были переведены в замещенные гидразоны бензальдегида и салицилового альдегида.

Конденсация гидразидов с ароматическими альдегидами проводилась в абсолютноспиртовой среде в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты:



Выходы гидразидо-гидразонов, также являющихся кристаллическими веществами, составляли 67—89%.

Экспериментальная часть

Гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот. В круглодонную 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 0,05 моля этилового эфира 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты, 4 г (0,07 моля) гидрата гидразина и 25 мл абсолютного спирта. Смесь кипятилась на водяной бане в течение трех часов, после чего обратный холодильник заменялся нисходящим и растворитель отгонялся. Некоторые из гидразидов очищались перегонкой в вакууме, а остальные—перекристаллизацией из абсолютного спирта.

Хлоргидраты получены прибавлением эфирного раствора хлористого водорода к эфирному раствору гидразида.

Гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот, а также их хлоргидраты являются кристаллическими веществами светлокремового цвета. Свободные гидразиды нерастворимы, а их соли умеренно растворимы в воде.

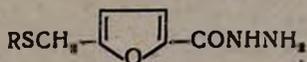
Формулы и физико-химические данные, характеризующие синтезированные гидразиды, приведены в таблице 1.

Бензилиденгидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот. Смесь 0,05 моля гидразида 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты, 3,2 г (0,03 моля) свежеперегнанного бензальдегида, 15 мл абсолютного спирта и 2—3 капель ледяной уксусной кислоты кипятилась в течение 30 минут с обратным холодильником. Вскоре после начала нагревания начиналось выделение кристаллического осадка гидразона. После охлаждения смеси кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта.

Некоторые физико-химические константы бензилиденгидразонов 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот приведены в таблице 2.

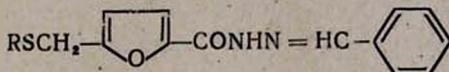
Салицилиденгидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот. В круглодонную 50 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 0,025 моля гидразида 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты, 3,7 г (0,3 моля) свежеперегнанного салицилового альдегида, 15 мл абсолютного спирта и 3 капли ледяной

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %				Т. пл. хлоргидратов в °С
			N		S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	64,5	101	15,05	15,24	17,2	17,04	190
C ₂ H ₅	81,3	86,7	14,0	13,79	16,0	16,25	164—165
C ₃ H ₇	79,2	62	13,09	12,97	15,0	15,34	133—134
(CH ₃) ₂ CH	83,0	71	13,09	13,00	15,0	14,84	140
C ₄ H ₉	85,0	55	12,28	12,48	14,03	13,93	177
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	84,3	83	12,28	12,01	14,03	13,89	120
C ₆ H ₁₁	78,9	49	12,06	11,76	13,18	13,48	140—141
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	82,1	53	12,06	12,10	13,18	13,48	143

Таблица 2



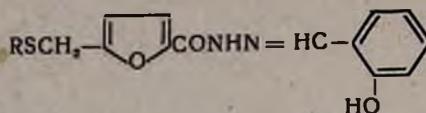
R	Выход в %	Т. пл в °С	Анализ N в %	
			вычислено	найдено
CH ₃	87,3	139	10,22	10,32
C ₂ H ₅	82,0	144	9,72	9,79
C ₃ H ₇	79,9	130	9,23	9,25
(CH ₃) ₂ CH	67,3	165	9,23	8,93
C ₄ H ₉	80,9	118	8,86	8,62
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	78,8	92	8,86	9,07
C ₆ H ₁₁	86,1	117	8,48	8,37
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	85,2	91	8,48	8,54

уксусной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане 30 минут. После охлаждения выделившиеся кристаллы гидразона отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта. Замещенные гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот представляют собой бесцветные кристаллические вещества, не растворимые в воде, умеренно растворимые в спирте и уксусной кислоте.

Некоторые физико-химические константы салицилиденгидразидов 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот приведены в таблице 3.

Результаты биологических испытаний синтезированных препаратов показали, что некоторые гидразиды обладают слабой антитубер-

Таблица 3



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
			вычислено	найдено
CH ₃	88,7	112	9,65	9,68
C ₂ H ₅	87,1	97—98	9,21	9,48
C ₃ H ₇	85,4	106	9,27	9,21
(CH ₃) ₂ CH	78,9	104	9,27	9,10
C ₄ H ₉	80,9	102—3	8,43	8,50
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	73,8	105	8,43	8,34
C ₆ H ₁₁	86,5	99	8,09	8,28
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	83,2	93	8,09	8,00

кулезной активностью, а замещенные гидразиды не проявили никакой активности.

Элементарные анализы проведены сотрудниками аналитической лаборатории Р. А. Мегроян и С. Н. Тонаканян.

Выводы

1. Синтезировано 8 гидразидов и 16 замещенных гидразидов 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот, предназначавшихся к испытанию их антитуберкулезной активности.

2. Исследование биологических свойств гидразидов 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот показало, что некоторые из них имеют антитуберкулезную активность. Замещенные гидразиды тех же кислот не проявили никакой активности.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 19 I 1964

Ս. Լ. Մեջոյան և Ն. Մ. Դիվանյան

ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XXXI. 5-Ալկիլմերկապտամերիֆուրան-2-կարբոնաթթուների հիդրազիդները և աղափալված հիդրազիդները

Ա մ փ ո փ ո մ

Հակապալարախտալին նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզվել են 5-ալկիլմերկապտամերիֆուրան-2-կարբոնաթթուների հիդրազիդներ, այդ թթուների էթիլէսթերների և հիդրազին հիդրատի փոխազդեցությամբ բացարձակ սպիրտի միջավայրում: Չատրաստված են սինթեզված հիդրազիդ-

ների քլորազրածնական աղերը՝ Սինթեզված են նաև այդ հիդրազիդների բենզիլիդեն և սալիցիլիդեն ածանցյալները։

Բիոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ Ծ-ակլիլմերկապտամեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների հիդրազիդները ցուցաբերում են շատ թույլ հակապարախտային հատկություն, իսկ տեղակալված հիդրազիդները ոչ մի ակտիվություն չեն ցուցաբերում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Libermann, J. Himbert, L. Hengl, Bull. Soc. Chim. France 1948, 1120; R. J. Metzger, A. D. Lewis, J. A. King, J. Am. Chem. Soc. 77, 4062 (1955); G. Brunt, Giorn. chim. ind. appl. 4, 533 (1922) [C. A. 17, 1625 (1923)].
2. А. Л. Мнджоян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР 24, 37 (1957).

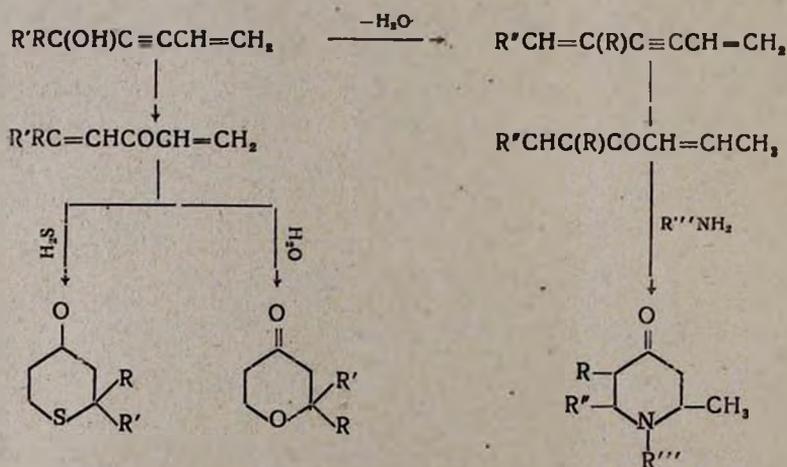
С. А. Вартамян, А. С. Нораян и В. Н. Жамагорцян

Взаимные превращения шестичленных гетероциклов, содержащих серу, азот и кислород

В последнее время 4-пиперидоны, тетрагидротиопиран-4-оны и тетрагидропиран-4-оны получили широкое применение для синтеза разнообразных физиологически активных веществ [1]. Поэтому разработка новых методов получения вышеуказанных шестичленных гетероциклических соединений может иметь важное значение для дальнейшего развития работ в этой области.

Для получения упомянутых соединений Назаров с сотрудниками использовали винилацетиленовые спирты, прямая гидратация которых дает тетрагидропиран-4-оны [2].

Известно, что дегидратацией винилэтинилкарбинолов и последующей гидратацией полученных диенинов образуются соответствующие диеноны [3]. Назаровым и Руденко на базе этих диенонов разработан доступный метод синтеза 4-пиперидонов различного строения [4], один из которых использован как исходное соединение для синтеза высокоактивного анальгетика промедола [5]. Показано также, что эти дивинилкетоны под влиянием сероводорода циклизируются с образованием тетрагидротиопиран-4-онов [6]:

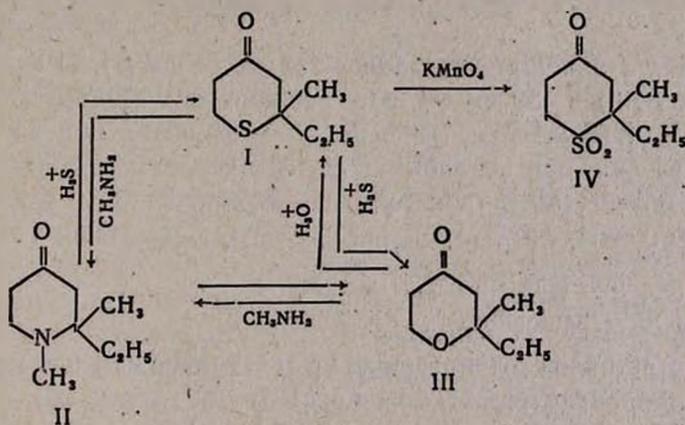


Как видно из сказанного, синтез этих гетероциклических соединений разработан хорошо, но в некоторых случаях в зависимости от строения исходных диенонов хорошо получаются кислород- и серусодержащие гетероциклы, а 4-пиперидоны получаются с плохими выходами (когда кетон содержит незамещенную винильную группу).

Противоположная картина наблюдается в случае замещенных дивинилкетонов [3]. Поэтому представлялось интересным изучить возможность взаимного превращения вышеупомянутых гетероциклических соединений. Этот вопрос может иметь теоретический и практический интерес, так как его решение открывает новую возможность синтеза упомянутых гетероциклических соединений.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что при взаимодействии с водным раствором метиламина тетрагидропиран-4-оны образуют соответствующие 4-пиперидоны [7]. Оказалось, что 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-он (I), 1,2-диметил-2-этил-4-пиперидон (II) и 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-он (III) легко переходят один в другой. Нагреванием тетрагидропиранона (I) и тетрагидропиранона (III) с водным раствором метиламина с хорошим выходом получается пиперидон (II). В растворе сероводорода, подкисленном серной кислотой, пиперидон (II) и тетрагидропиранон (III) превращаются в тиопиранон (I), окислением которого с помощью марганцевокислого калия получен сульфон (IV). Аналогичным образом тиопиранон (I) или пиперидон (II) в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии сернистой руги превращаются в тетрагидропиранон (III).

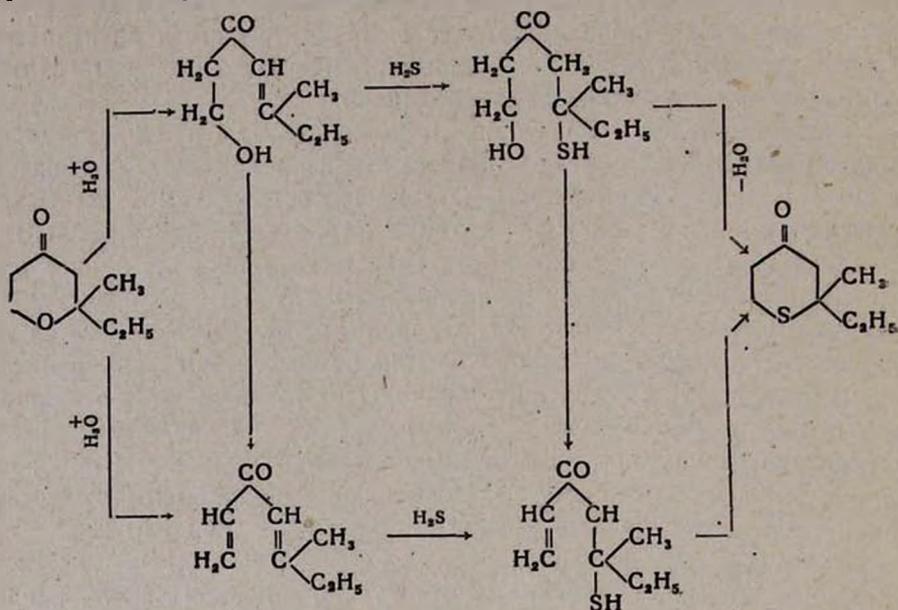
Таким образом, в зависимости от избранных условий оказалось возможным превратить каждый из трех гетероциклов в любой из двух других, как это видно из схемы:



Строение синтезированных гетероциклов доказано идентификацией их кристаллических производных. Химизм этих реакций представляется аналогичным аминолизу β -алкоксикетонов [8]. Ранее нами было показано, что β -алкоксикетоны, вступая в реакцию с аминами, отщепляют молекулу спирта с образованием α,β -непредельного кетона который затем присоединяет амин, образуя соответствующий β -аминокетон [8].

По всей вероятности, и в данном случае реакция в кислой и щелочной средах протекает через частичное и полное расщепление гетероциклического кольца с образованием соответствующего непре-

дельного кетона, и под влиянием нового реагента идет циклизация с образованием другого гетероцикла по схеме:



Экспериментальная часть

2-Метил-2-этилтетрагидротиопиран-4-он (I). 11 г тетрагидропиран-4-она (III) в 150 мл 9%-ного раствора сероводорода, подкисленного 2 г серной кислоты, нагревались в закрытой ампуле в течение 52 часов на кипящей водяной бане. После соответствующей обработки получено 5,5 г (45%) тиокетона (I); т. кип. $83-85^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,9908. M_{RD} найдено 44,38; вычислено 44,95.

Найдено %: S 19,69

$C_8H_{16}OS$. Вычислено %: S 20,25.

С азотистой кислотой реакции на сульфгидрильную группу не дает. Семикарбазон разлагается при $167-168^\circ$ (из воды).

Найдено %: S 14,58; N 19,33

$C_8H_{17}ON_2S$. Вычислено %: S 14,88; N 19,53.

Окисление 2-метил-2-этилтетрагидротиопиран-4-она (I). К раствору 2 г тиопиран-4-она (I) в 20 мл ацетона и 8 мл 10%-ной серной кислоты при охлаждении ледяной водой прибавлено 60 мл 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двуокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой. Продукт тщательно экстрагирован эфиром из фильтрата. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 0,8 г сульфона (IV) в виде бесцветных кристаллов; т. пл. $76-77^\circ$ (из эфира и петролейного эфира 1:1).

Найдено %: S 17,18
 $C_8H_{14}O_3S$. Вычислено %: S 16,84.

Аналогично вышеописанному из 2 г пиперидона (II) в 30 мл кислого раствора сероводорода получено 1,5 г (73,5%) тиопиранона (I). Константы совпадают с константами предыдущего образца. Т. пл. смешанной пробы обоих семикарбазонов депрессии не дает.

1,2-Диметил-2-этил-4-пиперидон (II). 8 г тетрагидропиранона (III) и 50 мл 25%-ного водного раствора метиламина нагревались в закрытой ампуле при 80—82° в течение 11 часов. Обработка обычная. Получено 5 г (57,47%) пиперидона (II); т. кип. 71—72° при 10 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,9738. M_{RD} найдено 43,92; вычислено 45,51.

Найдено %: N 8,62
 $C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,03.

Пикрат, т. пл. 132—133° (из спирта).

Найдено %: N 14,82
 $C_{15}H_{20}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,58.

Из 3 г тиопиранона (I) аналогично вышеописанному получен 1 г (39%) пиперидона (II), константы которого совпадают с константами предыдущего образца; т. пл. смешанной пробы пикратов обоих образцов депрессии не дает.

2-Метил-2-этилтетрагидропиран-4-он (III). 3 г тиопиранона (I) в 40 мл 3%-ной серной кислоты в присутствии 0,8 г сернокислой ртути нагревались в течение 18 часов при 80—82°. После обычной обработки получено 2 г (74,07%) тетрагидропиран-4-она (III), константы которого совпадают с литературными данными [2]. Т. кип. 77—78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4590.

Семикарбазон, т. пл. 163—164° (из водного спирта).

Аналогично вышеописанному из 2 г пиперидона (II) получен 1 г (55,5%) тетрагидропиранона (III). Константы совпали с константами вышеописанного образца; т. пл. смешанной пробы семикарбазонов депрессии не дает.

В ы в о д

Показано, что 2-метил-2-этилтетрагидротпиран-4-он (I), 1,2-диметил-2-этилпиперидон-4 (II) и 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-он (III) взаимопревращаемы. Разработан новый вариант синтеза 4-пиперидонов, тетрагидро-4-пиранонов и тетрагидротпиранонов.

Ս. Հ. Վարդաբյան, Ս. Ս. Կորովյան և Վ. Կ. Ժամազործյան

ԾԾՈՒՄԲ, ԱԶՈՏ ԵՎ ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՓՈԽԱԴԱՐՁ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ 2-մեթիլ-2-էթիլտետրահիդրո-թիոպիրան-4-ոնը (I), 1,2-դիմեթիլ-2-էթիլ-4-պիպերիդոնը (II) և 2-մեթիլ-2-էթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը (III) փոխարկվում են մեկը մյուսին:

Ծծմբական թթվով թթվեցրած ծծմբաջրածնի լուծույթով տաքացնելով պիպերդոնը (II) և տետրահիդրոպիրանոնը (III) վերածվում են թիոպիրանոնի (I), որի օքսիդացումով ստացված է համապատասխան սուլֆոն (IV): Ցաքացնելով տետրահիդրոպիրանոնը (III) և տետրահիդրոթիոպիրանոնը (I) մեթիլամինի շրային լուծույթում, լավ ելքով ստացվում է պիպերիդոն (II): Նման ձևով տաքացնելով թիոպիրանոնը (I) կամ պիպերիդոնը (II) ծծմբական թթվի նոսր լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ առաջանում է տետրահիդրոպիրանոն (III):

Այսպիսով, կարելի է երեք հետերոցիկլերից մեկը վերածել մյուս երկուսին, ինչպես այդ ցույց է տրված սխեմայում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

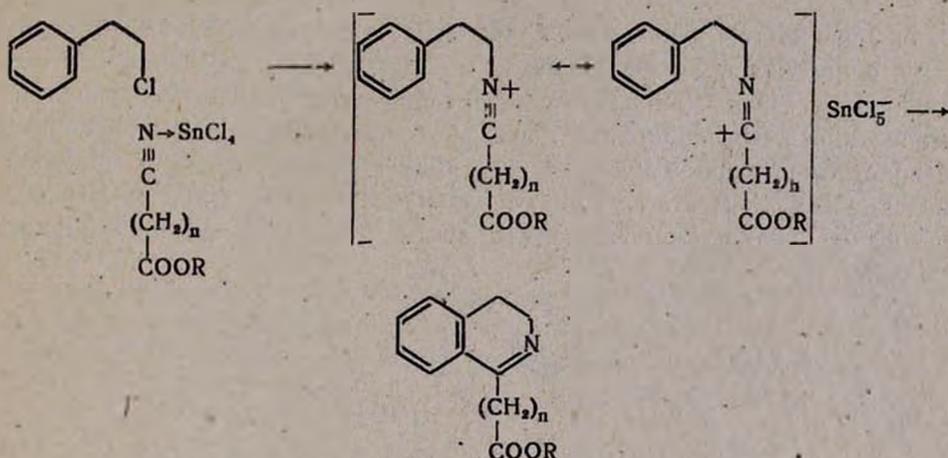
1. И. Н. Назаров, И. С. Простяков, И. И. Михеева, Мед. пром. СССР 6, 26 (1960); J. Lee, A. Ziering, S. Heineman, L. Berger, J. Org. Chem. 12, 885 (1947).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
3. И. Н. Назаров, Усп. химии 20, 71 (1951).
4. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 613.
5. А. И. Несмеянов, Вестник АН СССР 22, 8 (1952).
6. И. Н. Назаров, А. Н. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 118.
7. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян; ЖОХ 23, 1990 (1953).
8. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1952); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 25, 1117 (1955).

С. Г. Агбальян и Л. А. Нерсисян

Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот

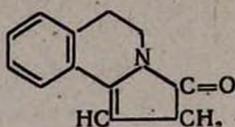
II. Синтез эфиров 3,4-дигидроизохиолин-1-валериановой и -энантовой кислот

В предыдущем сообщении был описан синтез эфиров 3,4-дигидроизохиолин-1-уксусной кислоты циклизацией нитрилиевых солей [1]. В данной работе описывается попытка получения эфиров 3,4-дигидроизохиолин-1-пропионовой, -валериановой и -энантовой кислот по следующей схеме:

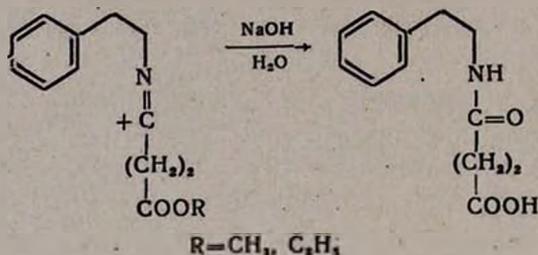


Нами было установлено, что эфиры β -цианпропионовой, δ -цианвалериановой и ω -цианэнантовой кислот энергично реагируют с хлорным оловом, образуя комплексы $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{CN} \rightarrow \text{SnCl}_4$. Однако взаимодействие этих комплексов с β -хлорэтилбензолом происходит не так гладко, как с эфирами циануксусной кислоты.

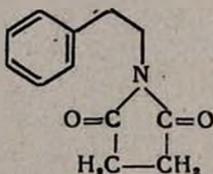
При нагревании комплексов $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{SnCl}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{SnCl}_4$ с β -хлорэтилбензолом уже при 120° происходит частичное осмоление. При обработке реакционной смеси нам удалось выделить из эфирного слоя лишь незначительное количество вещества, окрашенного в синий цвет. Однако оказалось, что это вещество не содержит основного азота, а следовательно, не является ожидаемым эфиром. Основываясь на аналитических данных и литературных сведениях о легкой циклизации пиперидин-2-пропионовой кислоты в лактам [2], можно предполагать, что полученное нами вещество также является лактамом следующего строения:



Из щелочного раствора нами была выделена в обоих случаях одна и та же кислота, не содержащая основного азота. Она могла быть продуктом щелочного гидролиза не подвергшейся циклизации нитрильной соли:

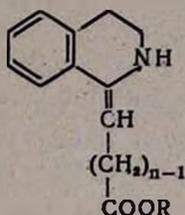


т. е. β -фенилэтилсукциновой кислоты. И действительно, температура плавления полученной нами кислоты совпала с известной в литературе температурой плавления β -фенилэтилсукциновой кислоты. Далее, при нагревании этой кислоты в метиловом и этиловом спирте в присутствии серной кислоты был получен один и тот же продукт, являющийся лактамом, т. е. *N*-(β -фенилэтил)-сукцинимидом. Его образование полностью подтвердило наше предположение о строении кислоты:



Взаимодействие β -хлорэтилбензола с эфирами δ -цианвалериановой и ω -цианэнантовой кислот при температуре ниже 110° не приводит к циклизации. Повышение температуры вызывает осмоление, вследствие которого эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот образуются с маленькими выходами (6—7%).

Пикраты и хлоргидраты полученных метиловых и этиловых эфиров—вязкие масла. При спектральном изучении синтезированных эфиров во всех случаях были обнаружены частоты, характерные для эфирного карбонила ($1745, 1739 \text{ см}^{-1}$), вторичного азота (от 3235 до 3361 см^{-1}) и двойной связи ($1664, 1642 \text{ см}^{-1}$). Полученная информация дает основание думать, что эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот находятся в таутомерной форме, аналогично эфирам 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты:



Из щелочных растворов выделены монофенилэтиламины адипиновой и пробковой кислот, образовавшиеся в результате щелочного гидролиза не подвергшихся циклизации нитрильных солей.

Строение этих соединений подтверждается данными спектрального анализа. В их ИК-спектрах обнаружены частоты, характерные для амидного азота, амидного карбонила и карбонила карбоксильной группы.

Экспериментальная часть

Взаимодействие β -хлорэтилбензола с эфирами β -цианпропионовой кислоты. К 11,3 г (0,1 моля) метилового эфира β -цианпропионовой кислоты прилили 11,7 мл (0,1 моля) хлорного олова. К образовавшемуся кристаллическому комплексу добавили 14 г (0,1 моля) β -хлорэтилбензола. Смесь нагревали при 110—115° 2 часа. Реакционную массу обработали теплым раствором 50 г едкого натра в 200 мл воды. Синий маслообразный продукт экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты высушили прокаленным сульфатом магния. Из остатка после отгонки эфира в вакууме отогнали непрореагировавшие β -хлорэтилбензол и метиловый эфир β -цианпропионовой кислоты. Смолистую массу, оставшуюся на дне, перекристаллизовали из разбавленной соляной кислоты. Получено 0,35 г синих кристаллов лактама с т. пл. 85—90°.

Найдено %: С 77,20; Н 6,48; N 7,23

$C_{12}H_{11}NO$. Вычислено %: С 77,83; Н 5,99; N 7,56.

Щелочной раствор подкислили соляной кислотой до рН=6, выпавшие в осадок неорганические соли отфильтровали, фильтрат оставили на ночь, затем слили прозрачный раствор в химический стакан и подкислили соляной кислотой до рН=1. Выпали белые тонкие пластинки с перламутровым блеском. Выход N-(β -фенилэтил)-сукциновой кислоты 4 г, т. пл. 125° (по литературным данным, 125—126° [3]).

Найдено %: С 62,55; Н 6,89; N 6,54

$C_{11}H_{13}O_2N \cdot 1,5H_2O$. Вычислено %: С 62,63; Н 7,05; N 6,08.

Взаимодействие этилового эфира с β -хлорэтилбензолом происходит аналогично с образованием тех же конечных продуктов.

Циклизация. Нагревали 2,03 г (0,01 моля) β -фенилэтилсукциновой кислоты в 25 мл абсолютного этилового спирта в присутствии 2—3 капель серной кислоты в течение 20 часов. После отгонки спирта

остались кристаллы, которые после тщательного промывания водой перекристаллизовали из спирта. Выход β -фенилэтилсукцинимида 1,7 г, т. пл. 135° (по литературным данным, 134—135° [3]).

Найдено %: С 70,60; Н 6,50; N 7,30

$C_{12}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 70,92; Н 6,40; N 6,95.

Тот же продукт получен при циклизации в метиловом спирте в присутствии серной кислоты.

Взаимодействие β -хлорэтилбензола с эфирами δ -цианвалериановой кислоты. В круглодонной колбе при 110° в течение 3 часов грели 15,7 г (0,1 моля) этилового эфира δ -цианвалериановой кислоты и 11,7 мл (0,1 моля) хлорного олова с 14 г β -хлорэтилбензола. Теплую реакционную смесь обработали раствором 50 г едкого натра в 200 мл воды. Маслянистый слой экстрагировали эфиром. Из эфирных экстрактов извлекли основание в виде хлоргидрата, экстрагируя разбавленной соляной кислотой. Из солянокислых экстрактов 50%-ным едким натром выделили свободное основание, экстрагировали эфиром, высушили эфирные экстракты прокаленным сульфатом магния. После перегонки в вакууме получили 1,6 г этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой кислоты с т. кип. 184—185°/1 мм; n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 1,0680. M_{RD} найдено 74,70; вычислено 75,41. λ_{NH} 3361—3321 cm^{-1} ; λ_{C-O} (сложноэфирный) 1735 cm^{-1} ; λ_{C-C} 1632 cm^{-1} .

Найдено %: С 75,00; Н 8,19; N 6,18

$C_{18}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 75,45; Н 8,16; N 6,17.

Аналогично из 0,1 моля метилового эфира δ -цианвалериановой кислоты получили 1,7 г метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой кислоты с т. кип. 179—180°/1 мм; n_D^{20} 1,5118; d_4^{20} 1,0577. M_{RD} найдено 68,89; вычислено 70,79.

Найдено %: С 73,20; Н 7,60; N 5,43

$C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 73,44; Н 7,80; N 5,71.

Щелочной слой обработали так же, как и в первом опыте; получили 1,5 г моно-(β -фенилэтил)-амида адипиновой кислоты с т. кип. 117° (из воды); λ_{NH} 3293 cm^{-1} ; λ_{C-O} (амидный) 1640 cm^{-1} ; λ_{C-O} (карбок-сильный) 1697 cm^{-1} .

Найдено %: С 67,65; Н 7,52; N 6,05

$C_{14}H_{17}NO_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 67,44; Н 7,68; N 5,62.

Взаимодействие β -хлорэтилбензола с эфирами ω -цианэнантовой кислоты. Нагревали 3 часа при 110—120° 18,3 г (0,1 моля) этилового эфира ω -цианэнантовой кислоты, 11,7 мл (0,1 моля) хлорного олова и 14 г (0,1 моля) β -хлорэтилбензола. После обработки получили из эфирного слоя 1,9 г этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-энантовой кислоты с т. кип. 187—190°/1 мм; n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,0148. M_{RD} найдено 83,39; вычислено 84,64. λ_{NH} 3308—3235 cm^{-1} ; λ_{C-O} (сложноэфирный) 1735 cm^{-1} ; λ_{C-C} 1632 cm^{-1} .

Найдено %: С 74,90; Н 9,15; N 4,80
 $C_{18}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 75,22; Н 8,77; N 4,87.

Аналогично из 0,1 моля метилового эфира ω -цианэнантовой кислоты получено 1,8 г метилового эфира с т. кип. 186—188°/1 мм; n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,0154. M_{RD} найдено 78,56; вычислено 80,03. λ_{NH} 3254 cm^{-1} ; $\lambda_{C=O}$ (сложноэфирный) 1739 cm^{-1} ; λ_{C-C} 1641 cm^{-1} .

Найдено %: С 74,78; Н 9,05; N 4,80
 $C_{17}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 74,64; Н 8,48; N 5,19.

Из щелочного слоя дробным осаждением выделили сырой монофенилэтиламид пробковой кислоты, прекрасно перекристаллизовавшийся из горячей воды. Получено 1,9 г белых чешуйчатых кристаллов с т. пл. 104°. λ_{NH} 3301 cm^{-1} ; $\lambda_{C=O}$ (амидный) 1642 cm^{-1} ; $\lambda_{C=O}$ (карбокисильный) 1697 cm^{-1} .

Найдено %: С 69,11; Н 7,90; N 5,31
 $C_{18}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 69,30; Н 8,36; N 5,05.

В ы в о д ы

1. Установлено, что метиловые и этиловые эфиры β -цианпропионовой, δ -цианвалериановой и ω -цианэнантовой кислот реагируют с хлорным оловом, образуя комплексы $ROOC(CH_2)_nCN \rightarrow SnCl_4$.
2. Взаимодействием этих комплексов с β -хлорэтилбензолом синтезированы метиловые и этиловые эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 13 XI 1963

Ս. Գ. Աղբալյան և Լ. Ա. Ներսիսյան

ՆԻՏՐԻԼԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

11. 3,4-Դիհիդրոսիզոսիհնոլին-1-վալերիանա- և -էնանթաբրուցների էսթերների սինթեզը

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Փորձ է արված ստանալ 3,4-դիհիդրոսիզոսիհնոլին-1-պրոպիոնա-, -վալերիանա- և -էնանթաթթուների էսթերները, համապատասխան ցիանթթուների էսթերների և անագի քլորիդի կոմպլեքսի փոխազդեցությամբ β -քլորէթիլբենզոլի հետ:

Ցույց է տրված, որ ալդ պայմաններում β -ցիանպրոպիոնաթթվի էսթերներից գոյացել է հիմնականում β -ֆենիլէթիլսուկցինամաթթու, որն իրենից ներկայացնում է ցիկլիզացիայի չենթարկված նիտրիլիումի աղի հիմնալին հիդրոլիզի պրոդուկտ: 3,4-Դիհիդրոսիզոսիհնոլին-1-վալերիանաթթվի և -էնանթ-

աթթվի էսթերները գոլանում են ցածր ելքերով ադիպինաթթվի և խցա-
նաթթվի β-ֆենիլէթիլամիդների հետ միասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, А. Р. Нишанян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 75 (1963).
2. Loffler, *Kalm*, Ber. 42, 94 (1909).
3. J. T. Ghosh, S. K. Ganguly, B. Battacharya, J. Ind. Chem. Soc. 36, 699 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Л. Епископсян

Изучение кинетики процесса цементации меди железом из растворов CuCl_2

Хотя осаждение меди железом на гидрометаллургических предприятиях практикуется давно, однако механизм и кинетика процесса вытеснения меди железом как из сульфатных, так и хлоридных растворов изучены мало. Работа наших цементационных установок анализировалась Барабошкиным [1]. Интересна работа Шахова, посвященная исследованию кинетики процесса осаждения меди из хлористых растворов металлическим цинком [2]. Работа по осаждению меди железом из хлористых растворов проводилась также Чижиковым [3]. В целях установления оптимальных условий выделения меди железом из сернокислых растворов кинетика данного процесса изучалась Плаксиным и Суворовской [4]. Ими установлена линейная зависимость скорости реакции от концентрации медных ионов в растворе и влияние различных факторов (температуры, кислотности, интенсивности перемешивания раствора) на скорость цементации.

Цель настоящего исследования заключается в изучении механизма и скорости процесса вытеснения меди железом из растворов CuCl_2 при различных условиях проведения опыта.

Методика

В основу методики проведения исследований был взят метод вращающегося диска [5]. Реакционный сосуд установки (рис. 1) емкостью 2,8 л закрывался пластмассовой крышкой, в которую вставлялся шарикоподшипник стеклянного вала. Особое внимание было обращено на центровку мешалки. Нижняя поверхность мешалки находилась под прямым углом к оси вращения. В центрах текстолитовых дисков, надетых на конец стеклянного вала, были выточены отверстия глубиной 2 мм. Диаметры их равнялись диаметрам растворяемых железных дисков (30—40 мм). Диски вклеивались (клей БФ—2) в углубления так, что их поверхности были в одной плоскости с поверхностью текстолитовых дисков-держателей. Для приготовления раствора применялась как готовая соль CuCl_2 , так и катодная медь (содержание Cu —99,97%) Алавердского меднохимического комбината. Диски для цементации готовились из малоуглеродистой листовой стали. Скорость реакции определялась путем периодического отбора проб из раствора до и после цементации. Анализ на медь прово-

дился йодометрическим методом. В очищенный от железа раствор добавляли йодистый калий и выделившийся йод титровали раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Расчет скорости осаждения меди производился по количеству меди, цементируемой каждым см^2 поверхности диска в секунду:

$$v = Q/st \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \quad (1)$$

Такая скорость реакции не зависит от общего объема раствора и называется удельной скоростью.

При правильной центровке вала на поверхности вращающегося диска после растворения металла должны появляться своеобразные фигуры травления, соответствующие, по Левичу [5], линиям движения жидкости (рис. 2). В наших многократных опытах также наблюдалось это явление (рис. 3). Винтообразные линии на растворяющемся

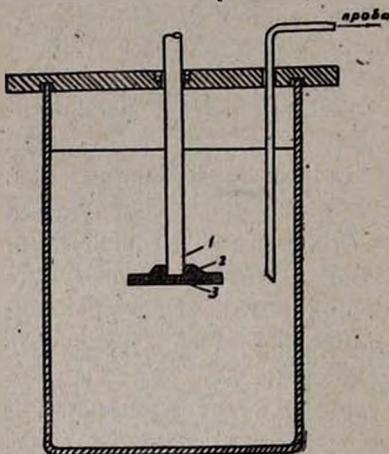


Рис. 1. Реакционный сосуд: 1—стеклянный вал, 2—текстолитовый диск, 3—железный диск.

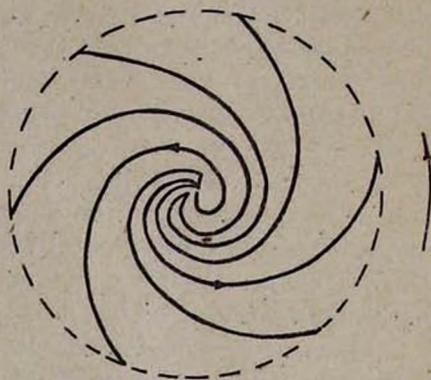
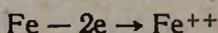
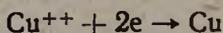


Рис. 2. Схема движения жидкости у поверхности вращающегося диска (по Левичу).

железе являются траекториями частиц жидкости, находящихся в сложном движении (вертикальном, круговом, радиальном) у поверхности диска. Для проверки влияния обработки поверхности железного диска на скорость цементации меди было поставлено два опыта. В первом опыте поверхность диска была отшлифована и отполирована, а во втором—обработана грубой наждачной бумагой. Скорость цементации в обоих случаях была одинакова. Следовательно, микроструктура поверхности не влияет на скорость реакции.

Результаты опытов

Зависимость скорости цементации от концентрации меди в растворе. Скорость процесса цементации меди железом в основном должна зависеть от двух факторов: скорости реакции окисления—восстановления, т. е.



и скорости диффузии окислителя (ионов меди) к металлу (железу). Какой из этих факторов является решающим для данного процесса, можно определить только экспериментально. Для установления зависимости скорости реакции от концентрации меди в растворе был проведен ряд опытов при следующих условиях:

а) Постоянство числа оборотов мешалки (950 об/мин), кислотности исходного раствора (0,25 г/л) и температуры процесса цементации (30°C).

б) Содержание меди в исходном растворе 2,54; 0,968; 0,479; 0,245 г/л.

в) Диаметр диска 3,6 см и объем раствора 2,8 л.

Результаты опытов, характеризующие зависимость скорости цементации от времени и исходных концентраций меди в растворе, приводятся в таблице 1. Из таблицы видно, что скорость реакции в зависимости от концентрации меди в растворе изменяется по закону

Таблица 1
Зависимость скорости цементации от времени и исходных концентраций меди в растворе

Исходная концентрация меди в растворе в г/л	Время цементации в часах	Концентрация меди в конце цементации в г/л	Количество осажденной за период цементации меди в г	Средняя константа скорости реакции $K/\text{л}\cdot\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$
0,245	2	0,193	0,155	$9,145 \cdot 10^{-6}$
	4	0,153	0,278	$8,850 \cdot 10^{-6}$
	6	0,120	0,327	$9,178 \cdot 10^{-6}$
	8	0,093	0,419	$9,178 \cdot 10^{-6}$
0,479	2	0,381	0,283	$8,671 \cdot 10^{-6}$
	4	0,298	0,5281	$9,086 \cdot 10^{-6}$
	6	0,238	0,695	$8,920 \cdot 10^{-6}$
	8	0,185	0,824	$9,086 \cdot 10^{-6}$
0,968	2	0,767	0,588	$8,756 \cdot 10^{-6}$
	4	0,605	1,051	$9,040 \cdot 10^{-6}$
	6	0,479	1,381	$9,125 \cdot 10^{-6}$
	8	0,385	1,656	$8,887 \cdot 10^{-6}$
2,667	2	2,100	1,584	$9,067 \cdot 10^{-6}$
	4	1,696	2,718	$8,612 \cdot 10^{-6}$
	6	1,367	3,782	$8,544 \cdot 10^{-6}$
	8	1,062	4,484	$8,739 \cdot 10^{-6}$

мономолекулярной реакции, т. е. для процесса осаждения меди железом из раствора CuCl_2 справедливо выражение:

$$K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C} \quad (\text{формула Богуски}) \quad (2)$$

где K — константа скорости реакции, t — время от начала реакции в сек, C_0 — исходная концентрация меди в растворе в г/л, C — концентрация меди в момент t в г/л, S — поверхность железного диска в см², V — объем раствора в л. Константа скорости цементации в пределах 8 часов для четырех различных исходных концентраций колеблется от $8,739 \cdot 10^{-6}$ до $9,178 \cdot 10^{-6}$ л·см⁻²·сек⁻¹. Отклонение крайних пределов от среднего значения K ($8,995 \cdot 10^{-6}$) не превышает 3%. Кроме этого, данные экспериментов показывают, что количество осажденной меди есть функция второго порядка от времени (т. е. $Q = At + Bt^2$) и линейно зависит от исходной концентрации меди в растворе:

$$A = aC_0 \quad B = bC_0$$

где a и b постоянные для концентрации 1 г/л. Следовательно, выражение Q можно представить так: $Q = (at + bt^2) C_0$.

Значения a и b в условиях наших экспериментов (до концентрации меди в исходном растворе 2,667 г/л) соответственно составляют $0,3200$ л·час⁻¹ и $0,0141$ л·час⁻², тогда:

$$Q = (0,3200t + 0,0141t^2) C_0 \quad (3)$$

где Q выражено в г, t — в часах, C_0 — в г/л.

Зависимость скорости цементации от числа оборотов диска.

Опыты по определению влияния числа оборотов диска на скорость реакции проводились при следующих условиях: концентрация меди в исходном растворе — 12,68 г/л, кислотность раствора — 0,25 г/л, температура 25°. Число оборотов вала менялось от 100 до 950 об/мин. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Данные таблицы 2 подтверждают применимость уравнения Левича к реакции осаждения меди железом из раствора $CuCl_2$: скорость цементации строго пропорциональна числу оборотов в степени 0,5. Эта зависимость графически выражена на рисунке 4, где на оси ординат отложена $K \cdot 10^6$, а на оси абсцисс \sqrt{n} .

Зависимость скорости цементации от температуры. В целях определения аналитической зависимости скорости осаждения меди от температуры раствора было проведено пять опытов при температурах 25, 35, 45, 55, 65°. Кислотность (своб. HCl 0,25 г/л) и число оборотов диска (скорость вращения мешалки 100 об/мин) для всех опытов оставались постоянными.

Таблица 2

Зависимость скорости цементации от числа оборотов диска

Число оборотов диска в минуту	Константа скорости реакции $K/\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
100	$2,618 \cdot 10^{-6}$
250	$4,282 \cdot 10^{-6}$
500	$5,684 \cdot 10^{-6}$
625	$6,528 \cdot 10^{-6}$
950	$7,784 \cdot 10^{-6}$

Результаты опытов сведены в таблицу 3. На основании данных таблицы построен график Аррениуса (рис. 5). По тангенсу угла наклона

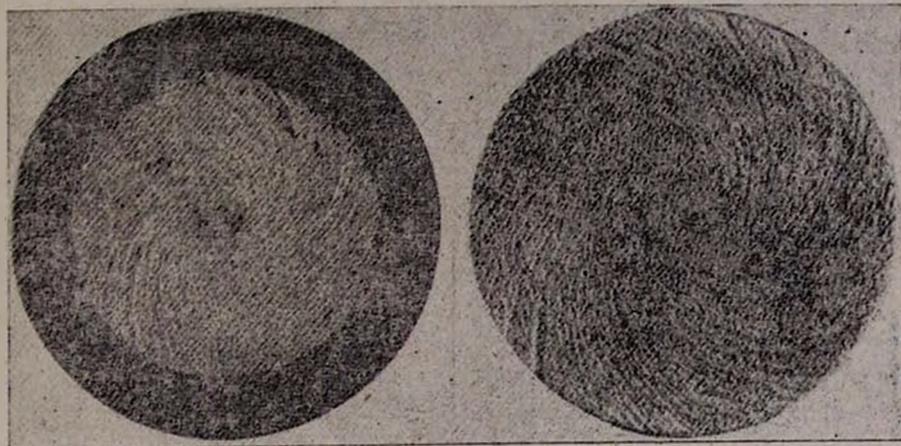


Рис. 3. Поверхность железного диска после цементации.

прямой (659,7) вычислено соотношение между скоростью реакции и температурой:

$$\lg K = -3,365 - 659,7/T \quad (4)$$

Таблица 3

Зависимость константы скорости реакции от температуры

Т. в °С	$\frac{1000}{T^\circ \text{К}}$	$\frac{K \cdot 10^6}{\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}}$	$\lg K$	Избыток растворен- ного железа (против теории) в г	Примечание
25	3,3539	2,622	-5,577	0,683	Константа скорости реакции вычислялась по формуле $K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C}$ Концентрация меди в исход- ном растворе 13,844 г/л
35	3,2451	3,163	-5,500	0,115	
45	3,1443	3,706	-5,432	0,155	
55	3,0488	4,257	-5,371	0,285	
65	2,9585	4,810	-5,317	0,6464	

Отклонение экспериментальных точек от вычисленных по этому уравнению не превышает 2%. Энергия активации (кажущаяся) изучаемого процесса равна $659,7 \cdot 4,5757 = 3018$ кал/г-моль. Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,281 (в интервале температур 25—35°) и постепенно снижается с повышением температуры (для интервала 55—65°) до 1,146. Сравнительно низкое значение энергии активации говорит о том, что данная гетерогенная реакция идет в диффузионной области. Было установлено также, что температурный фактор положительно влияет и на скорость растворения железа в свободной соляной кислоте в растворе CuCl_2 . С повышением температуры увеличивается расход сверхэквивалентного количества железа. Кривая

зависимости скорости растворения железа в свободной соляной кислоте от температуры приводится на рисунке 6.

Влияние кислотности раствора на скорость реакции. Следующая серия опытов проводилась для установления зависимости константы скорости цементации от концентрации свободной кислоты в растворе. Опыты были проведены при следующих условиях: температура раствора 25° , число оборотов ведомого диска 150 об/мин, концентрация меди в исходном растворе 12,5 г/л. Кислотность раствора постепенно

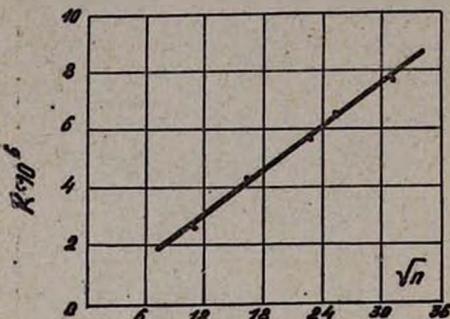


Рис. 4. Зависимость константы скорости цементации от числа оборотов вращающегося диска.

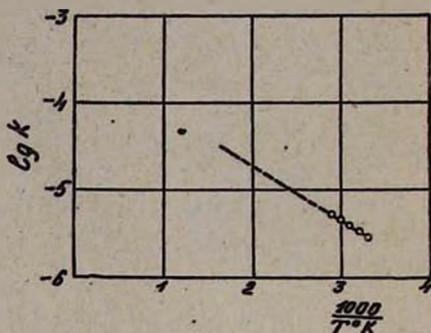


Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от $1/T$.

увеличивалась от 0 до 87 г/л. Константа скорости реакции вычислялась по формуле (2).

На основании полученных данных была построена кинетическая кривая, состоящая из трех участков (рис. 7). Первый участок является наклонной прямой, изображающей линейную зависимость скорости реакции от концентрации соляной кислоты, причем на этом участке с повышением кислотности раствора константа скорости цементации растет до $4,812 \cdot 10^{-6}$ (предельная концентрация HCl 8,5 г/л). Аналитически эту зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$K = K_n (1 + 0,58C) \quad (5)$$

где K_n константа скорости реакции для нейтрального раствора, C —концентрация соляной кислоты в г/л.

Дальнейшее повышение кислотности до 15 г/л HCl не оказывает никакого влияния на K . Этому положению соответствует горизонтальный участок кривой. Дальнейшее повышение кислотности раствора вызывает резкое падение значения K . Этому участку соответствует отрезок кривой, являющийся, видимо, графиком показательной функции:

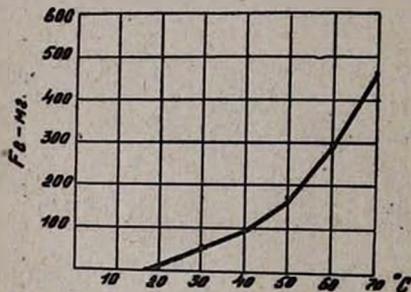


Рис. 6. Кривая зависимости растворения железа (в свободной соляной кислоте) от температуры.

$$K = 4,798 \cdot 0,5^{\frac{C-15}{5}} \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

где C концентрация соляной кислоты в г на л раствора.

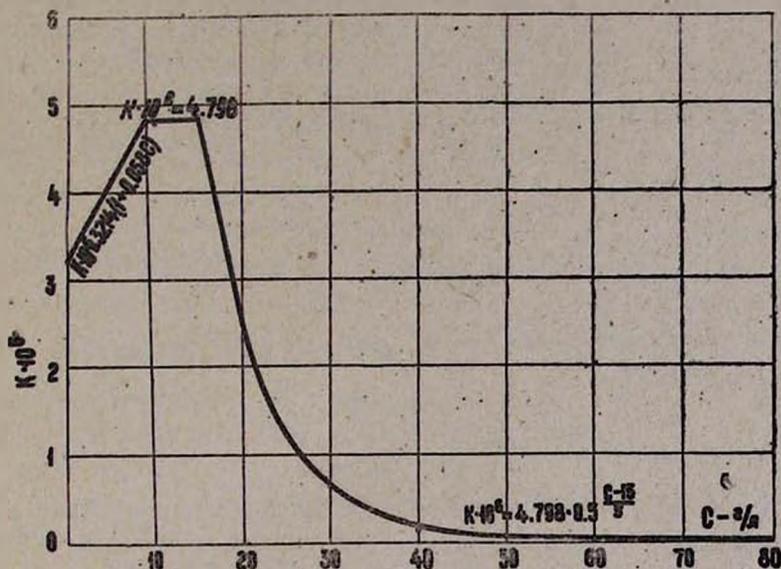


Рис. 7. Кривая зависимости скорости реакции от концентрации HCl в растворе.

Падение скорости реакции с повышением кислотности раствора после предельной концентрации (15 г/л) связано, очевидно, с выделением водорода и поляризацией поверхности железного диска, аналогично тому, как это бывает при работе гальванического элемента. На данном участке кривой скорость реакции постепенно переходит из диффузивной области в кинетическую. Первоначальное повышение константы скорости цементации с увеличением концентрации HCl (до предельной) можно объяснить воздействием хлорного иона соляной кислоты на скорость диффузии.

Зависимость скорости цементации от концентрации хлористого натрия в растворе. Опыты по изучению влияния NaCl на скорость реакции были проведены при следующих условиях: температура 25° , число оборотов диска 150 об/мин, концентрация HCl в растворе 0,25 г/л. Концентрация поваренной соли менялась от 0 до предела насыщения (26,8%). Из таблицы 4 видно, что добавление NaCl к раствору CuCl_2 вызывает повышение константы скорости цементации меди, которая достигает максимального значения ($K = 10,048 \cdot 10^{-6}$) при 15%-ной концентрации NaCl в растворе.

Такое резкое повышение скорости цементации с увеличением содержания NaCl в растворе подтверждается теорией Аррениуса для

диффузии солевых смесей [7] и связано с однотипностью анионов CuCl_2 и NaCl . Аррениусом установлено, что если к водному раствору

в) Таблица 4

Концентрация NaCl в %	$K \cdot 10^3 / \text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
0	3,262
2,5	5,813
5,0	7,371
7,5	8,604
10,0	9,585
12,7	9,844
15,0	10,048
20,0	9,147
25,0	7,652
26,8	7,000

соляной кислоты добавлять KCl или NaCl , то скорость диффузии HCl возрастает. Увеличение скорости диффузии при этом пропорционально отношению молярных концентраций солей к кислоте. Так, например, добавление KCl к водному раствору соляной кислоты из расчета девятикратного соотношения увеличивает скорость диффузии в 2,5 раза [7]. Для нашего случая десятикратное соотношение приводит к увеличению константы скорости реакции примерно в 2,8 раза.

Обсуждение результатов

Проведенные по методике вращающегося диска, т. е. на равнодоступной поверхности, опыты показали, что реакция осаждения

меди из хлоридных растворов в изученных условиях происходит в диффузивной области, а концентрация меди в период цементации в зависимости от времени изменяется по закону реакции первого порядка. Период полураспада реакции:

$$t^{1/2} = 0,693V/KS \quad (7)$$

Если объем раствора (V) выразить в л, K в $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а S в см^2 , то время полураспада выразится в секундах. Для нашего случая, (кислотность раствора CuCl_2 0, температура 25° и число оборотов железного диска — 1 в секунду):

$$t^{1/2} = 0,693V/1,574 \cdot 10^{-6} S = 0,440 \cdot 10^6 V/S \quad (8)$$

Значение константы скорости для формулы (8) при других температурах можно вычислить, используя уравнение:

$$\lg K = -3,365 - \frac{659,7}{T}$$

С повышением концентрации HCl в растворе до предельного его содержания (8,5 г/л) скорость реакции возрастает линейно. Дальнейшее повышение кислотности раствора, начиная от 15 г/л, приводит к постепенной поляризации поверхности железа (вероятно, вследствие выделения водорода) и снижению скорости цементации до нуля. Результаты изучения процесса цементации меди из хлоридных растворов металлическим железом показали, что скорость реакции можно выразить формулой:

$$V = KSCW^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

где C —концентрация меди в растворе в г/л, S —площадь поверхности диска в см², W —скорость вращающегося вала в об/мин. При 25°, числе оборотов диска—1 в секунду и отсутствии соляной кислоты в растворе эта формула принимает вид:

$$V = 1,574 \cdot 10^{-6} SC \quad (10)$$

$$\text{При } W = 1 \text{ рад/сек} \quad V = 0,65 \cdot 10^{-6} CS \quad (11)$$

Согласно уравнению Левича для скорости диффузии нейтральных частиц к поверхности диска, можно написать:

$$V = 0,618 \cdot D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} CSW^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

где D —коэффициент диффузии, ν —кинематическая вязкость, W —угловая скорость вращения диска в рад/сек, C —концентрация окислителя в г/см³. Если в этой формуле концентрацию выразить в г/л, то получим:

$$V = 10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} CSW^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Легко заметить, что выражение $10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$ соответствует константе скорости реакции (К) и при $W = 1$ рад/сек оно должно быть равно $0,65 \cdot 10^{-6}$. Подставляя значения D и ν в произведение $10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$, будем иметь:

$$\begin{aligned} K &= 10^{-3} \cdot 0,618 (0,968 \cdot 10^{-5})^{\frac{2}{3}} \cdot (8,843 \cdot 10^{-3})^{-\frac{1}{6}} = \\ &= \frac{10^{-6} \times 0,618 \times 3,162 \times 0,98}{3,05} = 0,626 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Разность между теоретически подсчитанной и экспериментально найденной константами скорости реакции составляет около 4%. Объяснить это явление можно либо увеличением поверхности железного диска в период цементации, либо неточностью определения коэффициента диффузии для CuCl_2 . Ввиду отсутствия литературных данных, коэффициент диффузии был определен нами экспериментально. Для 16° $D = 0,71 \cdot 10^{-5}$. Кинематическая вязкость была определена по соотношению скорости истечения воды и раствора через трубку. Для раствора CuCl_2 с содержанием меди 10,52 г/л она оказалась равной 0,9881 у воды.

В ы в о д ы

1. Кинетика исследуемой реакции охватывается уравнением первого порядка; процесс цементации меди железом протекает в диффузионной области.

2. Установлена аналитическая зависимость константы скорости реакции от температуры, кислотности раствора, скорости вращения мешалки и других факторов.

3. Данные экспериментов находятся в хорошем количественном согласии с требованием теории Левича.

4. Установлено влияние температуры на избыток расхода железа при цементации.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 11 I 1964

Մ. Լ. Եպիսկոպյան

ՊԵՐԵՐԱԲՈՒՄԻ ԵՐԱՄՈՒԿՈՒՄԸ CuCl_2 ԼՈՒՄՈՒՅՅՆԵՐԻՑ ՑԵՄԵՆՏԱՑՆԵԼՈՒ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տվյալ աշխատանքում ընդգրկված են հարցեր, որոնք կապված են պղնձի CuCl_2 լուծույթից հրկաթի միջոցով ցեմենտացման կինետիկայի հետ: Փորձերի մեթոդիկայի հիմք հանդիսանում է պտտվող սկավառակի մեթոդը, որը մշակել է Լեվիչը: Ըստ փորձերի ավյալների դուրս են բերված անակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը լուծույթի թթվայնությունից, պրոցեսի շերտաստիճանից, խառնելու արագությունից և այլ պայմաններից: Ապացուցված է ցեմենտացիայի դիֆուզիոն բնույթը և թողուկու հավասարման $\left(K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C}\right)$ կիրառելիությունը տվյալ պրոցեսի համար: Կառուցված է Արրենիուսի գրաֆիկը և հաշված է $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$ անակցիայի ակտիվացման էներգիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Барбошкин, Цвет. металлы 6, 83 (1959).
2. А. С. Шахов, ЖФХ 8, 4 (1936).
3. Д. М. Чижиков, Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, Москва, 1936.
4. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, Цвет. металлы 3, 37 (1948).
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, Москва, 1952; И. А. Каковский, Ю. Б. Холманских, Изв. АН СССР (металлургия и топливо) 5, 97 (1959).
6. А. В. Раковский, Химическая кинетика и катализ. Госхимиздат, Москва, 1952.
7. Ж. Докло, Диффузия в жидкостях. ГОНТИ, Москва—Ленинград, 1939.

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

О книге „Купрокатализ“

Книга О. А. Чалтыкяна, занимающая 133 страницы, состоит из предисловия, введения и четырех глав. К ней приложен список литературы из 144 названий.

В главе I приводятся литературные данные, относящиеся к характеру связи между купроионом и разными анионами и свидетельствующие о том, что в кристаллической решетке купросолей связь между купроионом и анионом является частично ковалентной.

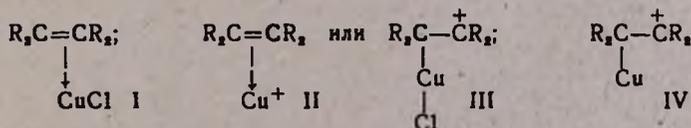
В главе II автор приводит данные по комплексообразованию солей одновалентной меди с ацетиленом и образованию ацетиленидов меди.

В главе III описывается образование комплексных соединений олефинов с однохлористой медью, далее характеризуются возможные соединения этой соли, образующиеся при растворении ацетилена в каталитическом растворе Ньюланда.

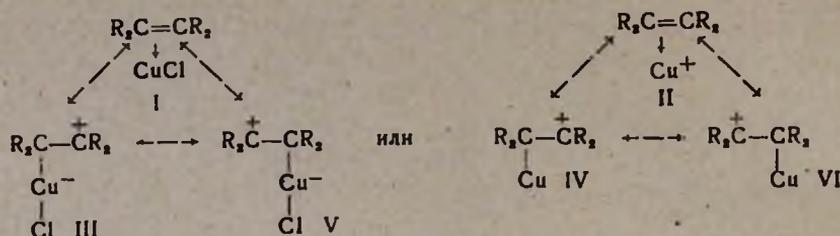
В главе IV приводятся некоторые реакции из органической химии и которые протекают в присутствии солей одновалентной меди. В конце главы описываются реакции гидрохлорирования, гидроцианирования, гидратации ацетилена с помощью каталитического раствора ($\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$).

Книга написана живым, доступным языком и читается с интересом. Однако в ней имеется много ошибок, неточностей и искажений литературных данных. Одним из недостатков работы следует считать то, что автор часто приписывает тем или иным авторам мысли, которых они не высказывали, делая на основании этого свои выводы. Так, например:

1. Остановливаясь на вопросе образования комплексов однохлористой меди с олефинами, автор пишет: „Упомянутые исследователи предполагают образование π -комплекса (I, II) и электрическую поляризацию молекулы (III, IV)“ — и приводит формулы (стр. 38):



Однако Эндрюс с сотрудниками [1], исходя из теории резонанса, представляют структуру образовавшегося комплекса следующим образом:

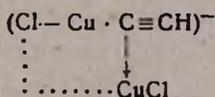


Из формул видно, что структуры (III) и (IV) являются резонансными: они не существуют в отдельности и не могут иметь физического смысла. О. Чалтыкян для удобства отделил часть резонансной формы и приписал ей так называемую „электрическую поляризацию молекулы“, что явно неверно.

2. При чтении книги часто создается впечатление, будто купрокатализом занимался лишь О. Чалтыкян. При разъяснении сущности той или иной работы получается, по О. Чалтыкяну, что она проделана им раньше других авторов, однако литературные ссылки говорят об обратном (стр. 38, 45, 48, 99, 115 и др.). На стр. 45 и 46 написано: „Совместно с Тарханияном нами сделано...“, однако в литературном списке такой ссылки нет.

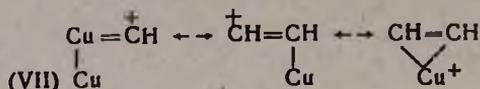
3. На стр. 48 О. Чалтыкян пишет: „Наши наблюдения были подтверждены другими авторами [2]“. Эти наблюдения относятся к повышению кислотности каталитического раствора Ньюланда при растворения в нем ацетилена. В книге Ньюланда, опубликованной в 1945 году [3], автор писал, что „...рН кислого раствора $CuCl$ и NH_4Cl падает до неизмеримо низкой величины при насыщении раствора ацетиленом“. Это обстоятельство было положено О. Чалтыкяном в основу толкования механизма полимеризации ацетилена в винилацетилен и образовавшихся при этом побочных продуктов. В своей статье (ЖОХ 18, 1626 (1948)) О. Чалтыкян повторил работу Ньюланда и пришел к выводу, что повышение кислотности каталитического раствора связано с образованием ацетиленидов меди. Он писал: „Максимальное приращение концентрации водородных ионов составляло 2 г-эквивалента на 1 моль растворенного ацетилена; в случае же винилацетилена только лишь 1 г-эквивалент на моль растворенного газа“; при этом цифровые данные не приводились. Таким образом, в статье не было экспериментальных данных, подтверждающих правильность изложенной автором точки зрения. Однако О. Чалтыкян, исходя из вышеприведенного, дал „схему ацетиленовых превращений в растворах купрокатализа“ с помощью ацетиленида меди по структуре $ClCuC\equiv CH$ и $(CuCl)_2C^2$. Надо отметить, что эти же данные приводятся в рецензируемой книге в иной форме (стр. 48—49) и автор по существу отказывается от прежней точки зрения. Авторы [2], которые, по мнению О. Чалтыкяна, подтверждали его наблюдения, детально изучали, как меняется кислотность каталитического раствора как в процессе его приготовления, так и при полимеризации ацетилена, и на основании

этих экспериментов пришли к заключению, что в каталитическом растворе в активном комплексе ацетиленовые водороды, вопреки мнению О. Чалтыкяна, не подвергаются замещению, а остаются в комплексе и что изменение рН каталитического раствора вовсе не связано с диссоциацией ацетилена, а является результатом других процессов. Исходя из этого (см. подробно [2]), авторы предложили механизм реакции присоединения разных молекул к ацетилену с помощью купрокатализа. Согласно этому механизму, эти реакции протекают не через ацетиленид меди, как писал О. Чалтыкян, а через π -комплекс ацетилена, т. е. по нуклеофильному механизму. Аналогичные объяснения этих процессов были опубликованы и другими [4,5]. В книге „Купрокатализ“ толкование механизма указанной реакции также аналогично, но автор монографии не дает ссылок на первоисточники [2,4,5,6]. В конечном счете остается неясным, каким образом О. Чалтыкян отождествляет эти два явно противоположных объяснения. Кроме того, при объяснении механизма димеризации ацетилена остается не разъясненным, что О. Чалтыкян считает активным носителем для этой реакции. Он как будто, как и раньше, считает таким активным комплексом ацетиленид меди (стр. 46—48, 53); цитируя Больмана [7] (стр. 52) и критикуя Вестина [8] (стр. 110), он считает, что вообще ацетилен не должен давать π -комплекса, когда существование последнего общепризнано и доказано [2, 4,5,6,10]. Интересно отметить, что автор книги, признавая далее π -комплекс, пишет: „Купроион снижает электронную плотность π -связи путем образования π -комплекса“ (стр. 115). Далее—„Активация молекулы ацетилена заключается в оттягивании электронов π -связи купроионом и уменьшении электронной плотности у С-атомов (или у одного из них), благодаря чему отрицательный ион CN^- (так же, как и Cl^- , OH^- и др. активные и потенциальные основания в широком смысле этого слова) присоединяется к молекуле ацетилена“ (стр. 120), т. е. по нуклеофильному механизму. Однако первоисточники опять-таки не приводятся [2,4,5,6]. Далее О. Чалтыкян идет на компромисс со своим прежним предположением и пишет нечто среднее: ацетиленид меди с π -комплексом следующего строения (стр. 53—55):



На каком принципе построен этот комплекс и каким образом оттягиванием электронов от тройной связи комплекс приобретает (—) знак, остается непонятным. Вообще в книге спутаны сущность и понятие π -комплекса, карбкатиона, ацетиленида меди и тройного комплекса (стр. 53—55, 106, 107, 113, 115, 120) При образовании комплексных соединений солей тяжелых металлов с молекулой ацетилена центральный атом комплексообразователя не может оттягивать π -электроны только к одному углеродному атому ацетилена, т. к. в резуль-

тате этого, как пишет сам Чалтыкян, происходит перемещение положительного заряда ко второму углероду ацетилена, что приведет к образованию структуры (VII) (стр. 113, 115, 120). Такое состояние молекулы энергетически невыгодно и не может существовать. При этом не должно произойти разрыва тройной связи. Следует отметить также, что структуру (VII) Вестин [10] справедливо считает резонансной формой и пишет таким образом:



Уместно вспомнить, что даже один из авторов теории резонанса Дж. Уэланд пишет: „Нужно постоянно следить за тем, чтобы не приписывать различным резонансным структурам физического смысла, которого они не имеют“ [9]. В книге часто встречаются неправильные (стр. 77, 78, 79) и непонятные заглавия (главы II и III, стр. 14, 33). На стр. 80 написано: „Каталитическое получение алифатических продуктов полимеризации ацетилена впервые было осуществлено Ньюландом и его сотрудниками“. Как известно, при этом получают винилацетилен, дивинилацетилен, ацетилендидивинил, тетрамеры и др. Следовательно, все они являются не алифатическими соединениями, а ацетиленовыми углеводородами.

4. Отождествление мнений Гарда и Вартапяна и Пиреняна (стр. 113) явно ошибочно. Последние еще в 1956 г. дали объяснение механизма реакции гидрохлорирования, гидроцианирования, гидратации и димеризации ацетилена в медном катализаторе с помощью π -комплекса [2]. Что касается высказываний Гарда, то образование винилацетилена он объясняет с помощью карбкатиона, а не π -комплекса. Гард при всем желании не мог объяснить этого явления с помощью π -комплекса, так как тогда, в 1937 г., понятия о π -комплексе не было.

Литературный список, являющийся одной из ценных частей любой монографии, составлен очень небрежно. В ссылках часто не указан номер тома или год издания журнала (№№ 51—56, 84, 102, 110, 113, 115, 137, 138, 139). Во многих ссылках указано loc. cit. (отмечено выше), что затрудняет ориентировку в источниках (№№ 12, 15, 22, 29, 30, 36, 64, 106, 117, 120). Во многих случаях не указаны номера патентов и откуда взяты эти ссылки (№ 77, 102, 110, 111, 113, 114, 115, 135). В ссылке № 119 написано: „смотри ссылки 54—57“, что неправильно. Не приведены инициалы многих авторов. Все эти недостатки лишают читателя возможности найти с помощью литературной ссылки первоисточники. Цитированная литература далеко не полна. Отсутствует полный перечень работ А. Клебанского, И. Долгопольского, Р. Флида, К. Кефнера, С. Вартапяна с сотрудниками и других. Творческий анализ при изложении материала почти полностью отсутствует, допущено большое количество неточностей, ошибок и искажений.

Вышеизложенное дает основание считать, что монография „Купрокатализ“, которая далеко не полно освещает затронутую тему, в целом не соответствует современным требованиям.

26 II 1964

С. А. ВАРТАНЯН

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Keefer, L. J. Andrews, R. E. Kerner, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2381 (1949).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. М. Мусаханян, ДАН АрмССР **22**, 23 (1956); **27**, 81 (1958).
3. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, The Chemistry of Acetylene. 1945, 162.
4. О. Н. Томкин, Р. М. Флид, Э. Д. Герман, Г. А. Онищенко, Кинетика и катализ **2**, 205 (1961); Р. М. Флид, там же **2**, 66 (1961).
5. Р. М. Флид, Докт. диссертация. МИТХТ, Москва, 1959; О. Н. Томкин, Канд. диссертация. МИТХТ, Москва, 1962; С. К. Пиренян, Канд. диссертация. ИОХ АН АрмССР, Ереван, 1962.
6. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, ДАН АрмССР **22**, 23 (1956); ЖОХ **31**, 1269 (1961); Материалы научной конференции институтов химии АН Армянской, Азербайджанской и Грузинской ССР. Ереван, 1962, 192.
7. F. Bohlman, Angew. Chem. **69**, 82 (1957).
8. R. Vestin, Acta Chem. Scand. **3**, 650 (1949).
9. Дж. Уэланд, Теория резонанса. ИЛ, Москва, 1948, 49.
10. R. Vestin, A. Somersalo, R. Mueller, Acta Chem. Scand. **7**, 745 (1953); J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry. Oxford, 1949.

О рецензии С. Вартапяна на монографию „Купрокатализ“

В рецензии на книгу „Купрокатализ“ С. А. Вартапян приходит к заключению, что мне не удалось справиться с поставленной задачей. Основная причина заключения кроется в том, что у нас с т. Вартапяном различный подход к анализу экспериментальных данных и к выводам из них.

При исследовании химических явлений мы на основании макроскопических данных делаем заключения о микроскопических процессах, и, никогда не забывая этого, мы должны быть чрезвычайно осторожными в своих выводах и заключениях. Для этого требуется из совокупности экспериментальных данных по какой-либо области тщательно выделить самое существенное и однозначно доказанное или доказуемое количественными экспериментами или теоретическими расчетами. Если какое-либо положение не удовлетворяет этим требованиям, то следует примириться с мыслью, что этот вопрос для нас еще не ясен.

Другой подход у т. Вартапяна. Он считает, что если написать символ предполагаемого соединения, привлекая к этому условные обозначения, и качественно рассуждать о поведении такого соединения, то это вполне достаточное доказательство реальности написанной на бумаге структуры.

В моей книге разбирается в основном вопрос, каким образом молекула ненасыщенного соединения становится реакционноспособной при образовании соединения или комплекса с солью одновалентной меди. С самого начала нужно дать себе отчет, что детальный микроскопический механизм активации молекулы на современном уровне знаний дать пока невозможно. В монографии приведены и сопоставлены данные различных авторов, сделаны самые существенные выводы, однозначно вытекающие из совокупности опытных данных. Эти данные говорят и могут говорить только о следующем: ненасыщенные соединения способны образовывать с CuCl также аддиционные соединения, ненасыщенные соединения при сочетании с солями одновалентной меди становятся более реакционноспособными и присоединяют к своей молекуле отрицательные остатки. Эти данные приводят к выводу, что в аддиционном соединении под влиянием купроиона электронная плотность смещается, благодаря чему у одного или обоих С-атомов (точно нельзя сказать, не доказано и для данного вопроса несущественно) уменьшается плотность электронов. Различные способы выражения структуры аддиционного соединения на бумаге или доске, чему очень большое значение придает т. Вартапян, не меняют существа вопроса, т. к. нет данных, доказывающих реальное существование их (нет данных о статистическом весе резонансных структур,

об их энергии, об энергии суперпозиционной структуры, нет расчетов и сопоставления с экспериментально найденной энергией). Поэтому спор об этих структурах, с точки зрения современной химической науки, носит несколько схоластический характер.

С. А. Вартамян утверждает, что Вестин и сотрудники *экспериментально* (подчеркнуто здесь и далее мною — О. Ч.) доказали существование π -комплекса. Вряд ли сам Вестин возьмет на себя смелость утверждать это: по крайней мере в его статьях этого нет. Что же доказали Вестин и сотрудники экспериментально?

а) С помощью тщательно выполненных измерений растворимости они установили количественный состав купрохлорацетиленового соединения в сильноокислых растворах. Этот состав совпал с ранее определенным Маншо составом.

б) Вестин и сотрудники установили далее, что при переходе от сильноокислой среды к слабоокислой окраска раствора купрохлорацетиленового соединения меняется от бесцветной до желтой. Это очень полезное наблюдение использовано в монографии для обоснования предположения об обратимом переходе аддиционного соединения в полуацетиленидное. Вестин *предполагает*, что аддиционное соединение является π -комплексом, точно так же, как Эндрюс с сотрудниками *предполагают* о π -комплексном характере аддиционных соединений олефинов с CuCl .

Однако, по С. А. Вартамян, получается, что предположить и экспериментально доказать — это одно и то же. В таком же духе говорит т. Вартамян и о своих предположениях и объяснениях механизмов реакций: он искренне верит, что его предположения и объяснения равносильны доказательству.

В упомянутых предположениях Вестина, Эндрюса и других, как в в ранних предположениях о поляризации анионов и молекул в поле катионов (деформация электронной оболочки К. Фаянса) и в предположениях Херда, заложена в основном одна и та же идея: смещение электронной плотности в сторону катиона. В случае ненасыщенных соединений это смещение приводит к недостатку электронной плотности у С-атомов (одного или обоих, во многих местах монографии это подчеркивается с целью отметить, что этого мы дифференцировать не можем). Прибавление знака δ^+ к символам С-атомов ничего не изменяет в сущности предположения о смещении электронной плотности. Поэтому в монографии не приводятся рассуждения С. Вартамяна и С. Пиреняна по объяснению механизма купрокаталитических превращений: они существенно нового к имеющимся представлениям не добавляют.

Переоценка т. Вартамян роли предположений приводит его к заключению, что я недооцениваю его работы и приравниваю его представления к другим адекватным представлениям. То полезное, что сделано С. Вартамян и сотрудниками в области купрокатализа, отмечено в книге, приведены ссылки на них. Например, ими показано,

что внесение HCl или пропускание C_2H_2 в раствор CuCl и NH_4Cl повышает потенциал стеклянного электрода на 200 мв, а внесение дополнительного количества NH_4Cl только максимум на 32 мв. Эти данные подтвердили ранние наши наблюдения, о которых говорится в нашей статье (ЖОХ 18, 1633 (1948)); в статье указано, как измерены потенциалы, какие основные результаты получены, какие сделаны выводы. Однако табличный или графический материал не приведен, т. к. статья обзорного характера. Статья цитируется в монографии, но не в том абзаце, о котором пишет т. Вартанян. Но если бы я написал „ссылку“, то рецензент опять упрекнул бы меня, как он делает это в других местах.

Далее, в монографии отмечается положительная работа С. Вартаняна и сотрудников в деле увеличения активности купрокатализатора добавками сернистых соединений, что опять-таки подтвердило ранние наблюдения других исследователей. В третьем пункте рецензии т. Вартанян сплошь и рядом сам себе противоречит. С одной стороны, он пишет, что наши наблюдения — не наши, а Ньюланда, с другой стороны — что мы ссылаемся на Ньюланда как на первого наблюдателя повышения кислотности каталитического раствора при пропускании ацетилен в раствор. При внимательном и непредубежденном чтении монографии становится ясным, что нами не просто измерено приращение кислотности, а установлена зависимость между количеством растворенного ацетилена (и винилацетилена) и приращением кислотности (рис. 6, стр. 48). С. А. Вартанян не признает этого, потому что в нашей статье (см. ЖОХ 18, 1633 (1948)) график зависимости не приведен, а просто сказано о ней. Но, возражая против этих данных, он возражает заодно и против данных Ньюланда, Клебанского и своих собственных. При этом он упоминает об активном комплексе, имея в виду, очевидно, кинетически активный при димеризации ацетилена комплекс. Но т. Вартанян не занимался изучением кинетики димеризации ацетилена. Наши с Хажакяном кинетические исследования и данные Шмитца и Шумахера однозначно говорят о составе кинетически активного комплекса; об этом говорится и в монографии, но т. Вартанян больше верит написанным на бумаге предположительным формулам, чем выводам из количественных данных кинетических измерений. Эти данные говорят, что в кинетически активный комплекс входят одна молекула ацетилена и две молекулы CuCl , что он малоустойчив, образуется трудно и поэтому стадия его образования наиболее медленная, определяющая общую скорость реакции. Из этого неоспоримого факта следует необходимость допущения двумерно-ацетиленового комплекса, одной из возможных структур которого является наша „компромиссная“ формула.

И тут т. Вартанян заводит схоластический спор о деталях строения этого комплекса, на что я могу ответить: напишите, т. Вартанян, любую другую формулу, в общих чертах отражающую экспериментальные факты, — она будет в той же степени вероятна и предположи-

тельна, что и написанная мною. Написанная мною формула не противоречит ни законам химии, ни законам термодинамики.

Резюмируя, следует отметить, что рецензия С. Вартаняна недостаточно объективна, т. к. затрагивает в основном те вопросы, которые прямо или косвенно рассматривались в его работах. Между тем работы С. Вартаняна и других авторов, в той мере, в какой они относятся к разбираемой теме, приведены в соответствующих местах и в нужном объеме. Поэтому рецензию С. Вартаняна на книгу „Купрокатализ“ нельзя признать полезной.

Этим я не хочу сказать, что работа лишена недостатков. Я буду весьма признателен тем товарищам, которые своей критикой помогут мне и читателям в совместном исправлении этих недостатков.

При составлении монографии я поставил перед собой скромную задачу: обратить внимание химиков, работающих в области катализа, на некоторые самые существенные общие черты купрокаталитических процессов на основании имеющихся достоверных литературных и своих данных и возбудить интерес к этой области ионноорганического катализа. Я надеюсь, что книга принесет некоторую пользу химикам, что доставит автору моральное удовлетворение.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Сополимеры ацетальдегида

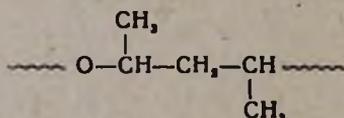
В ходе работ по получению полимерных материалов на базе ацетальдегида нами получены сополимеры ацетальдегида с некоторыми мономерами (метилвинилкетон, стирол, пропилен и др.).

Сополимер ацетальдегида с пропиленом является интересным эластомером и сохраняет свои эластичные свойства в широком интервале температур от -60° до $+300^{\circ}$. При длительном нагревании выше 250° полимер не меняется ни в весе, ни в цвете; охлажденный после нагревания полимер полностью сохраняет свои первоначальные свойства.

Сополимеризацию проводили при низких температурах в присутствии металлоорганических катализаторов.

Хроматографическим анализом газов разложения полимера установлено наличие ацетальдегида и пропилена. Кроме того, содержание ацетальдегида было установлено разложением полимера в подкисленном растворе 2,4-динитрофенилгидразина.

В ИК-спектре пленки полимера обнаружены полосы поглощения в области 1190 см^{-1} (эфирный кислород), 1380 см^{-1} ($\text{C}-\text{CH}_3$ -группа), указывающие на наличие структуры:



Г. А. Чухаджян,
 С. М. Восканян,
 Т. Ш. Мигранян,
 Н. Г. Карапетян

Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 29 IV 1964

ХРОНИКА

Вагарш Давидович Азатян

(К 60-летию со дня рождения)

В январе сего года исполнилось 60 лет одному из старейших научных работников нашей республики В. Д. Азатяну.

Вагарш Давидович является участником небольшой группы химиков-энтузиастов, которые под руководством С. П. Гамбаряна организовали Химический институт Армянского филиала АН СССР (ныне Институт органической химии АН АрмССР) и способствовали развитию химии в республике.

Излюбленным объектом исследований В. Д. Азатяна является ацетилен. Еще до того, как это соединение стало базой мощной химической промышленности в Армении, он изучает ряд его превращений. Позже он проводит широкие исследования по использованию побочного продукта хлоропренового каучука — дихлорбутена, синтезу и превращениям ацетиленовых γ -гликолей и циклооктатетраена. В. Д. Азатян имеет также ряд работ по исследованию алюминия и других металлов в реакции конденсации галоидалкилов и галоидацилов с ароматическими углеводородами.

В последние годы исследования Азатяна направлены к нахождению новых средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных культур.

Вагарш Давидович не только высококвалифицированный научный работник, но и активный общественник. Являясь неутомимым членом общества „Знание“, активным организатором Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и заместителем редактора журнала „Известия АН АрмССР, серия химических наук“, он проводит большую работу по распространению химических знаний в самых широких слоях населения.

Коллектив Института органической химии АН АрмССР и редакция журнала „Известия АН АрмССР, серия химических наук“ горячо поздравляют Вагарша Давидовича с юбилейной датой и желают ему долгих лет плодотворной научной и общественной деятельности.

