

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ն. Ալշուրյան,
Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Յ. Քաղևոսյան (*պատ. Խմբագրի*),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Գրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Կոմիտասի հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24

Տնայն քանտրոլ 12/ՄԻՈ 1965 ք. Ստորագրոյալ ք քաշի 22/ՄԻ 1965 ք.
ՎՓ 06726. Ձաքաշ 361. Իքդ. 2588. Տիրաք 860, օբյեք 6,75 ք. լ.

Տիքոգրափիա Իքդաէաէաէա ՄՈ Արմիայնոյա ՏՏՐ, Երևան, Բարեկամուտիան, 24

ԸՆԳԵԱՅՈՒՐ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Ն. Մ. Մեղվեղև , Ա. Ա. Մարգարյան — Նեոզեմի ֆոտորիզ պարունակող ֆոտոբերիլառային ապակիների լուսաթափանցելիությունը սպեկտրի ուլտրամանրա-կազույն տիրույթում	437
Ն. Մ. Գոչարյան, Ա. Ք. Բարսամյան, Ա. Գ. Մացոյան, Վ. Ն. Պիկալովա, Լ. Ա. Տոլապեյան, Մ. Գ. Ոսկանյան — Դիֆիբրիացիաների ցեղեկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը զիպոլային մամենտների մեթոդով	441

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԾԱՆՎԻՏԻԿ ԲԻՄԻԱ

Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի — Ալյումինատային լուծույթների սիլիցիու-մազրկման պրոցեսում սառցած պինդ ֆազերի բազալրություն մասին	446
Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի, Ա. Ա. Խանամիրյան — Կրի ներկայությունը կալիումակալ ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման պրոցեսում առաջացած պինդ ֆազերի բազալրություն մասին	454
Մ. Վ. Դարբինյան, Ա. Հ. Դանիելյան — Մոլիբդենի, վոլֆրամի, վանադիումի և սե-նիումի իոնափոխանակային բաժանումը. II. Վանադիումի և սենիումի իոնա-փոխանակային բաժանումը	462
Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի ֆոտոմեթրիկ որոշումը սաղանիզա-յին մեթոդով ձեռքբերված միջավայրում	467

ՕՐԳԱՆՈՒԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Ե. Գ. Կարապետյան Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Վինիլացետիլենի հիդ-րատացումը մեթիլվինիլիկետոնի միարժեք պղնձի ձեռքբերված կալիումի լուծույթ-նեքով. III. Տարբեր ֆակտորների ազդեցությունը մեթիլվինիլիկետոնի առա-ջացման արագության վրա	472
Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան, Ն. Ս. Լարուբյանյան — Հեապո-տություններ զիացետիլենային շաբբի միացությունների բնագավառում. IV. Դիացետիլենի սառցման մեթոդների մասին	477
Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Տ. Էյզոս, Տ. Ա. Կալալ — Կարբալիոքսիման ռեակցիաներ. I. Պեն-տան-1-ի հիդրոկարբոմթոքսիլումը մրջնաթթվի օդնություն	487
Մ. Հ. Իճեհիլյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Մ. Ժ. Հովակիմյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հեապո-տություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավա-ռում. XXXI. Հնգհանուր ազդեցությունը քլոր պարունակող 1,4-զիմամենիու-մային ազերի հիմնային ճեղքումը	493
Մ. Հ. Իճեհիլյան, Ռ. Հ. Ալվազովա, Ա. Ք. Բաբայան — Հեապոտություններ ամին-ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. XXXII. Մեկից ալվիլ ռիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ճեղքումը	500
Ա. Հ. Վարդանյան, Ե. Լ. Մաղարյան — Վինիլացետիլենի քիմիան. LXIII. Մի քանի նոր բերեցիկի 4-պիպերիլոնների սինթեզ	511

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍԵԽՈՐՈՎԻԱ

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մառեսյան — Կերակրի աղի կոմպլեք-սային մշակում. III. Ալատիաային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի բիսուլֆատով	516
--	-----

Химическая технология

- С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян* — Комплексная переработка поваренной соли. III. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония 516
- С. С. Караханян, Г. О. Григорян* — Комплексная переработка поваренной соли. IV. Разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония и химизм процесса 521

Краткие сообщения

- С. А. Бабаян* — Взаимодействие ортосиликата кобальта с ортосиликатом итербия 529
- А. А. Абрамян, С. М. Аташян* — Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы и углерода, водорода, серы и галогенов в органических соединениях 532
- В. Д. Азатян, М. В. Василян, Л. Н. Айрапетян* — Синтез сульфозфирсов диметилдвинилэтинилкарбинола 535

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.2+546.45+546.657+62—787.24

Н. М. Медведев и А. А. Маргарян

Светопропускание фторобериллатных стекол
 с добавками фтористого неодима
 в ультрафиолетовой области спектра

В работе [1] было показано, что при синтезе монокристаллов флюорита в восстановительной атмосфере наблюдается повышение светопрозрачности кристалла в ультрафиолетовой области спектра от малых добавок редкоземельных фторидов. Это явление авторы статьи [1] объясняют предотвращением локализации электронов в кристалле, в присутствии ионов редкоземельных элементов на уровнях, на которых они вызывают появление относительно длинноволнового поглощения. Механизм действия редкоземельных ионов в этом явлении не разъясняется.

Возможность повышения светопропускания оптических материалов в ультрафиолетовой области спектра посредством малых добавок соединений редкоземельных элементов имеет большое практическое значение. Поэтому представляло интерес изучение влияния указанных добавок при синтезе фторобериллатных стёкол. Последние благодаря высокой светопрозрачности в ультрафиолетовой области спектра представляют весьма перспективный материал для оптических деталей, работающих в указанной спектральной области.

В данной работе приведено исследование влияния добавок фтористого неодима на светопропускание фторобериллатных стекол в области 220—380 мкм.

В таблице 1 представлены составы исходных стекол.

Таблица 1

№№	С о с т а в ы в м о л. %					
	BeF ₂	AlF ₃	CaF ₂	SrF ₂	MgF ₂	KF
1	35	20	20	15	10	—
2	49	15	12	—	—	24

Фтористый неодим добавлялся в количестве 0,02; 0,05; 0,1 сверх 100 мол. %. Для того, чтобы точно зафиксировать характерные по

лосы неодима в стекле, были синтезированы стекла с добавкой фтористого неодима в 1 мол. %. Синтез фторобериллатных стекол проводился по определенным температурно-временным режимам в атмосфере азота или, в некоторых случаях, в атмосфере аргона.

Как известно [2], светопропускание фторобериллатных стекол зависит от режима их варки и в первоначальный ее период стекла

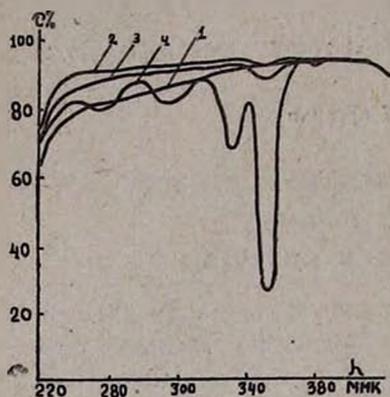


Рис. 1. Кривые светопропускания образцов стекла № 1. 1 — исходное стекло; 2 — стекло с добавкой 0,02 мол. % NdF_3 ; 3 — стекло с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 ; 4 — стекло с добавкой 1,00 мол. % NdF_3 . Толщина образцов 13,40—13,50 мм.

Таким образом, на фторобериллатных стеклах, при добавках к ним фтористого неодима, наблюдается то же явление, что и на монокристаллах фторидов.

Для выяснения природы эффекта повышения светопропускания фторобериллатных стекол от добавок фтористого неодима было проделано следующее: сварены стекла с добавками фтористого неодима и без них в атмосфере аргона при малой продолжительности варки. Известно, что в начальных стадиях варки фторобериллатных стекол в атмосфере над варочным тиглем присутствует аммиак, образующийся от разложения шихтных реактивов [3]. В этих восстановительных условиях, как показали многочисленные опыты, проведенные на кафедре стекла ЛТИ им. Ленсовета, образуется черный продукт, количество которого в стекломассе по мере продолжительности варки уменьшается.

На рисунке 2 представлены спектральные кривые светопропускания образцов стекла № 2 кратковременной варки. Исходное стекло, как показано на рисунке, имеет низкое значение светопропускания. Стекла с добавками фтористого неодима, синтезированные точно в тех же условиях, характеризуются намного большим светопропусканием. Это указывает на то, что черный продукт, образующийся в начальной стадии варки, реагирует с фтористым неодимом или, что Nd^{2+} , вы-

получаются с пониженным светопропусканием в ультрафиолетовой и в видимой областях спектра и даже серого цвета.

На рисунке 1 представлены спектральные кривые светопропускания образцов стекол, полученных при продолжительной варке. Как видно из рисунка, малые добавки фтористого неодима в стекле повышают светопропускание: для бесщелочного стекла повышение в области длин волн 220—300 мкм составляет 8—10%. Аналогичное явление имеет место и для щелочного стекла (стекло № 2), при котором в области длин волн 220—260 мкм повышение светопропускания составляет 5—10%.

ступая как акцептор электронов, препятствует образованию черного вещества. И в том и в другом случае концентрация последнего будет, очевидно, меньше, чем в стекле без Nd^{3+} . Можно предполагать, что в высокопрозрачных стеклах черное вещество находится в некотором количестве в стекле в растворенном состоянии (возможно и в виде веществ из него образовавшихся). Повышение светопропускания стекол, по-видимому, является результатом уменьшения концентрации этого вещества в стекле при введении фтористого неодима. Повышение светопропускания стекла № 1 кратковременной варки при добавке фтористого неодима носит такой же характер, как у стекла № 2 (рис. 2). На рисунке 3 показано изменение светопропускания стекла № 2 в зависимости от количества вводимого фтористого неодима.

Рисунок 4, на котором показаны спектральные кривые образцов стекла, сваренных на воздухе, дополнительно подтверждает изложенные выше соображения о характере влияния добавок фтористого неодима на светопрозрачность фторобериллатных стекол. Ослабление

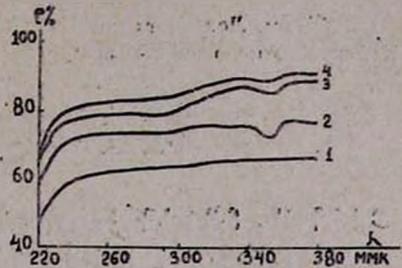


Рис. 2. Кривые светопропускания серых стекол. 1 — исходное стекло № 2; 2 — стекло № 2 с добавкой 0,10 мол. % NdF_3 ; 3 — стекло № 2 с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 ; 4 — стекло № 2 с добавкой 0,02 мол. % NdF_3 . Толщина образцов 8,3–8,5 мм.

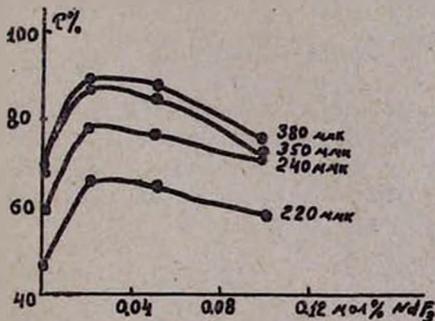


Рис. 3. Влияние добавок NdF_3 на светопрозрачность стекла № 2.

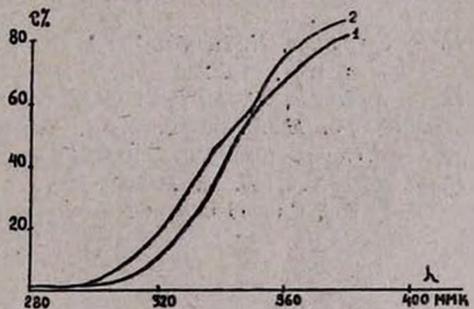


Рис. 4. Кривые светопропускания образцов стекла № 1, сваренных в атмосфере воздуха: 1 — исходное стекло; 2 — стекло с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 .

эффекта от добавок фтористого неодима для образцов стекла, сваренных в окислительных условиях, по сравнению с серыми стеклами, очевидно, вызывается добавочным уменьшением от действия кислорода воздуха концентрации черного вещества, растворенного в стекломассе.

В ы в о д ы

Фторобериллатные стекла, синтезированные с малыми добавками фтористого неодима, дают повышение светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Дана интерпретация этого явления.

ЛТИ им. Ленсовета
Кафедра технологии стекла

Поступило 3 III 1965

Ն. Մ. Մեդվեդև և Ա. Ա. Մարգարյան

ՆԵՈՂԻՄԻ ՖՏՈՐԻԳ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱԹԱՓԱՆՑԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՊԵԿՏՐԻ ՈՒԼՏՐԱՎԻՍԱՆԻՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ՏԻՐՈՒՅՑՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նեոդիմի ֆտորիդի փոքր քանակների ներկայությունը ֆտորբերիլատային ապակիների մեջ զգալի չափով բարձրացնում է նրանց լուսաթափանցելիությունը սպեկտրի ուլտրամանրակազույն տիրույթում (նկ. 1):

Նկ. 2, 3 կորերից երևում է նեոդիմի ֆտորիդի ակտիվ ազդեցությունը ապակյա մասնայում դանվող սև պրոդուկտի և նրա միացությունների վրա:

Կատարված հետազոտությունները հնարավորություն են տալիս ստանալ բարձր լուսաթափանցելիության ֆտորբերիլատային ապակիներ:

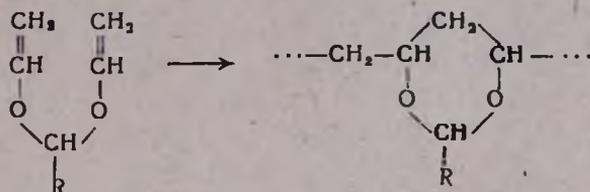
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Степанов, П. П. Феофилов, Доклады на первом совещании по росту кристаллов, 1957, стр. 236—241, Москва.
2. Н. М. Медведев, В. М. Рейтеров, Оптико-механическая промышленность, 1963, №№ 3, 5. Н. М. Медведев, В. М. Рейтеров, В. Д. Халилев, Оптико-механическая промышленность, 1963, № 6.
3. Н. М. Медведев, В. М. Рейтеров, Г. А. Цюрикова, Авторское свидетельство № 157069, Способ получения фторобериллатных стекол.

Н. М. Кочарян, С. Т. Барсамян, С. Г. Мацоян,
 В. Н. Пикалова, Л. С. Толапчян и М. Г. Восканян

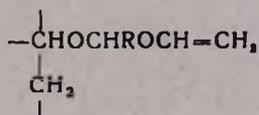
Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей методом дипольных моментов

Известно, что ацетальные производные поливинилового спирта— поливинилацетали можно получить непосредственно из мономеров путем циклической полимеризации дивинилацеталей [1,2].



Циклическая направленность полимеризации была доказана химическим и спектроскопическим методами. В данной работе мы попытались изучить циклическую полимеризацию дивинилацеталей методом дипольных моментов.

Возможным направлением полимеризации дивинилацеталей при наличии растворимости и плавкости полимеров может быть обычная винильная полимеризация по одной двойной связи мономеров.



Конфигурация макромолекулярных цепей, в основном, зависит от строения полимерных звеньев, от гибкости, объема и полярности бокового разветвления звена. Эти характерные особенности хорошо выявляются при исследовании взаимосвязи между звеньями в цепочке макромолекулы в разбавленных растворах полимеров в неполярных растворителях [3] путем определения параметров корреляции (g). Такое взаимодействие приводит к некоторой ориентации звеньев в полимерной цепи; уменьшается дипольный момент звеньев ($\mu_{эф}$) в системе макроцепи по отношению к их моментам (μ), когда они не находятся между собой в валентной связи [4,5]. В последнем случае речь идет о полярных звеньях, непосредственно не связанных друг с другом

условиями внутреннего вращения в макроцепи. На них действует только ориентационная поляризация низкомолекулярной конденсированной среды [6,7]. Известно, что параметр корреляции определяется отношением:

$$g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu^2 \quad (1)$$

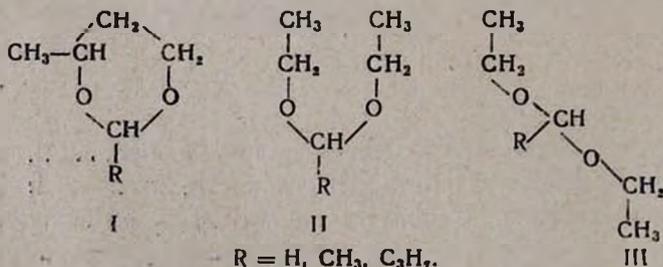
Вышеуказанные особенности параметра корреляции, как характеризующего строение элементарных полимерных цепей, использованы нами для определения направления реакции полимеризации поливинилацеталей. Для этой цели нами были определены эффективные дипольные моменты полидивинилформаля, полидивинилэтаноля, полидивинилбутирала в разбавленных растворах в бензоле по методу расчета Г. П. Михайлова и Л. Л. Бурштейн [5].

Дипольный момент звеньев в низкомолекулярной конденсированной среде определялся нами по соотношению Онзагера [7].

$$\mu = \mu_0 \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + n^2} \quad (2)$$

где ϵ и n — соответственно статистическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления конденсированной среды, μ_0 — дипольный момент изолированного элементарного звена. В качестве μ_0 обычно используются дипольные моменты гидрированных мономеров, как например, в случае полимеров эфиров метакриловой кислоты [4,5] или полимера п-хлорстирола [8], звенья которых идентичны с соответствующими молекулами гидрированных мономеров.

В нашей работе для случая циклического направления полимеризации специально были синтезированы модельные вещества — 4-метилзамещенные 1,3-диоксаны (I), а для случая направления винильной полимеризации — гидрированные мономеры — диэтилацетали. Последние, как ранее было показано на примере дивинилацеталей [9], могут существовать в двух поворотных изомерных формах с цисоидной (II) и трансоидной (III) конформациями.



Экспериментальная часть

Подготовка веществ. Синтез и циклическую полимеризацию дивинилформаля, дивинилэтаноля и дивинилбутирала осуществляли, как описано ранее [1]. Диэтилформаль, диэтилэтаноаль, диэтилбутираль готовили обычным способом; константы их совпали с литературными данными. Синтез 4-метилзамещенных 1,3-диоксанов осуществляли аце-

талированием бутандиола-1,3 с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом в присутствии соляной кислоты.

4-Метил-1,3-диоксан (выход 79,4%); т. кип. 111—112° при 680 мм; n_D^{20} 1,4132, d_4^{20} 0,9733; MR_D найдено 26,14, вычислено 26,37. Найдено %: С 58,94; Н 10,23. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 58,82; Н 9,80.

2,4-Диметил-1,3-диоксан (выход 70%); т. кип. 115—117° при 680 мм; n_D^{20} 1,4127 d_4^{20} 0,9364; MR_D найдено 31,53, вычислено 30,98. Найдено %: С 61,59; Н 10,10. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 62,07; Н 10,34.

4-Метил-2-пропил-1,3-диоксан (выход 68,7%); т. кип. 50° при 10 мм; n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,9100. MR_D найдено 40,20, вычислено 40,23. Найдено %: С 66,49; Н 11,10. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 11,11.

Бензол очищался от примеси и воды для электрических измерений: n_D^{20} 1,5011; d_4^{20} 0,8775; ε^{20} 2,2830.

Методика измерений. Для измерения $\mu_{эф}$ полидивинилацеталей готовились бензолные растворы полимеров с каждого по 4 концентрации, максимально до ~ 3%. Для измерения μ_0 остальных низкомолекулярных соединений готовились бензолные растворы из свежеперегнанных веществ с каждого по 4 концентрации, максимально до ~ 5%. Плотность растворов измерялась пикнометром с точностью 0,005%. Показатель преломления полимеров в виде специально пресованных образцов измерялся на рефрактометре типа ИРФ—22 с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Затем производился проверочный расчет по принципу аддитивности молекулярных рефракций химических связей [10]. Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась прибором Е-12-1 с точностью $\pm 1\%$. Для измерения электрической емкости применялась металлическая ячейка с коаксиальными электродами с воздушной электрической емкостью 122 пф. Все измерения были проведены при температуре $20^\circ \pm 0,5^\circ C$. Методика расчетов $\mu_{эф}$ и μ_0 описана в работе [11]. μ —определяется по формуле (2), g —по формуле (1). Точность расчетных дипольных моментов $\pm 0,02 D$.

Таблица 1

Дипольные моменты и параметры корреляции веществ

Вещество	μ_0 [D]	$\mu_{эф}$ [D]	μ [D]	g
Полидивинилформаль	—	1,485	—	—
Полидивинилэтаналь	—	1,484	—	—
Полидивинилбутираль	—	1,420	—	—
4-метил-1,3-диоксан	2,37	—	2,75	0,29
2,4-диметил-1,3-диоксан	2,108	—	2,46	0,36
4-метил-2-пропил-1,3-диоксан	2,10	—	2,44	0,34
Диэтилформаль	1,097	—	1,37	1,18
Диэтилэтаналь	1,53	—	1,87	0,63
Диэтилбутираль	1,495	—	1,81	0,61
Дивинилформаль	1,24	—	—	—
Дивинилэтаналь	1,65	—	—	—

Результаты определения $\mu_{эф}$, μ_0 , μ и g приводятся в таблице 1. Из данных таблицы видно, что значения дипольных моментов, изоли-

рованных молекул (μ_0) в основном, обусловлены группой С—О—С (связь С—О имеет дипольный момент $\approx 1,12$ Д [10]).

У гидрированных мономеров — диэтилацеталей для цисоидной формы $\mu_0 > 0$, а для трансоидной формы μ_0 принимает минимальное значение, близкое к нулю и чем больше трансоидного изомера в системе, тем меньше μ_0 . Было показано, что чем больше алкильный остаток ацеталей (R), тем более устойчива цисоидная конформация молекулы из-за стерического препятствия свободного вращения вокруг С—О связей. Этот эффект подтверждается данными μ_0 — тем, что μ_0 диэтилформаль меньше μ_0 диэтилэтаноля и диэтилбутирала. Такой эффект имеет место также и для дивинилацеталей, что доказано нами экспериментально (см. таблицу 1).

Многочисленными исследованиями показано, что для полимерных систем параметр корреляции g должен быть меньше единицы. Чем g меньше единицы, тем больше затруднено вращение мономерных единиц в цепи под действием ориентирующего внешнего электрического поля. Кроме того, Г. П. Михайловым и сотрудниками [4,5] показано, что параметры корреляции в гомологическом ряду полимеров должны быть близки друг к другу по их значениям, что наглядно видно из данных [5] и таблицы 2. С этими двумя условиями находятся в хорошем согласии параметры корреляции, определяемые между $\mu_{эф}$ полидивинилацеталей и μ для модельных циклических соединений (I). Несколько заниженные значения g свидетельствуют о затрудненном вращении шестичленных полярных колец в жесткой цепочке полидивинилацеталей по сравнению с полимерами эфиров метакриловых кислот. Указанным условиям удовлетворяют параметры корреляции полимеров дивинилэтаноля и дивинилбутирала, однако, этому несколько противоречит первый член гомологического ряда — дивинилформаль.

Таблица 2

Параметры корреляции некоторых полимеров метакрилового ряда

Полимеры	g
Полиметилметакрилат	0,55
Полиэтилметакрилат	0,55
Полипропилметакрилат	0,56
Полибутилметакрилат	0,55

В ы в о д ы

Таким образом, можно сделать основное заключение, что химическая структура модельных циклических соединений соответствует элементарным звеньям полимерных цепочек полидивинилацеталей, и следовательно, полимеризация дивинилацеталей протекает по циклическому механизму.

Центральная научно-исследовательская физико-техническая лаборатория АН Арм. ССР,
Институт органической химии АН Арм. ССР

Поступило 13 I 1965.

Ն. Մ. Գոլարյան, Ս. Յ. Բաբաճյան, Ս. Գ. Ստեփանյան, Վ. Ն. Գրիգորյան,
Լ. Ս. Յուզեֆյան և Ս. Գ. Ոսկանյան

ԴԻԿԻՆԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՄՈՍԵՆՏՆԵՐԻ ՍԵՓՈՂՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ պոլիվինիլացետալները կարելի է ստանալ անմիջականորեն մոնոմերներից դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերման միջոցով, որն ապացուցվել է քիմիական ու սպեկտրալ ուսումնասիրությունների միջոցով:

Այս աշխատանքում փորձ է արվել դիպոլային մոմենտների ուսումնասիրման մեթոդով ցույց տալ այդ տիպի պոլիմերացման ցիկլիկ ուղղությունը:

Այդ նպատակով համեմատվել են պոլիդիվինիլացետալների շարքի՝ պոլիդիվինիլֆորմալի, պոլիդիվինիլէթանալի և պոլիդիվինիլբուտիրալի էլեմենտար օղակների կորեկացիոն պարամետրերը, նկատի ունենալով պոլիմերման ցիկլիկ ուղղությունը և դրան հակադրելով դիվինիլացետալների պոլիմերման սովորական վինիլային ուղղությունը: Նշված պոլիմերների էլեմենտար օղակների չափված էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտների և սինթեզված հատուկ մոդելային ցածրամոլեկուլային նյութերի չափված դիպոլային մոմենտների օգնությամբ հաշվվել են կորեկացիոն պարամետրերը պոլիմերացման երկու ուղղությունների դեպքում:

Գտնի որ դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերման դեպքում սաացված կորեկացիոն պարամետրերն իրենց արժեքներով մոտ են իրար (աղյուսակ 1), որը նկատույն է մինչև այժմ կատարված մի շարք պոլիմերների հոմոլոգիական շարքերի բոլոր անդամների համար, օրինակ պոլիմեթիլակրիլատների շարքի դեպքում (աղյուսակ 2), ապա կարելի է անել այն եզրակացությունը, որ դիվինիլացետալների պոլիմերացումն ընթանում է պոլիմերման ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соединения 3, 562 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. А. Элиазян, Э. Ц. Геворкян, там же, 4, 1515 (1962).
3. Т. М. Бурштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ, 24, 1998 (1954); О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ, 27, 2744, 2762, (1957).
4. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 27, 688 (1957).
5. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 27, 694 (1957).
6. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys. 21, 1031 (1953); F. E. Harris, J. Chem. Phys. 23, 1663 (1955).
7. Г. Фрелих, "Теория диэлектриков", ИЛ, 1960.
8. К. Э. Фаттахов, ЖТФ, 24, 1401 (1954).
9. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомолек. соединения 5, 1035 (1963); С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 455 (1963).
10. М. В. Волкенштейн, "Строение и физические свойства молекул", АН СССР, 1957.
11. Н. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, Л. С. Толпачян, Н. М. Морлян, ДАН Арм. ССР, 37, № 1, 7 (1963).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.945.8 + 546.621

М. Г. Мацвелян и Б. А. Таллашвили

О составе твердых фаз, получаемых в процессе
обескремнивания алюминатных растворов

Несмотря на сравнительно полную изученность процесса обескремнивания натриевых алюминатных растворов, единого мнения о составе получающихся при этом твердых фаз пока не существует.

Большинство исследователей считает, что твердые фазы, образующиеся при обескремнивании, являются гидроалюмосиликатом натрия [1] типа цеолита, близкого к содалиту [2], с адсорбированным щелочным алюминатом [3].

О составе осадков, выделенных из калиевых алюминатных растворов, имеется очень мало данных. Мацвеляном и сотрудниками [4] было показано, что в процессе обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов в изученных ими условиях образуется алюмосиликат типа каллиофилита. Шварцман и другие [5] считают, что полученные при 173—250° гидроалюмосиликаты калия и натрия состоят из пермутитового ядра, к которому присоединены молекулы $KAlO_2$ и $NaAlO_2$. Согласно Авдеевой и Новолодской [6], химический состав выделенных при обескремнивании алюмосиликатов калия зависит от температуры и продолжительности кристаллизации: при низких температурах (75, 105°) образуется гидроалюмосиликат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, а при повышенных (150, 220°) — $5(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Для изучения состава гидроалюмосиликатов калия и натрия эти соединения получались нами в процессе обескремнивания чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 и 2,5 г/л SiO_2 , в интервале температур 150—250°C при экспозициях 1—10 часов. Основное внимание уделялось нами исследованию калиевых гидроалюмосиликатов. Методика проведения опытов описывалась ранее [7]. Состав исходных синтетических растворов был близким к производственным растворам Волховского алюминиевого завода в пересчете щелочи на эквивалентное количество K_2O : $R_2O_{общ.} = 130$ г/л; $R_2O_{карб.} = 33$ г/л; $Al_2O_3 = 85$ г/л; $SiO_2 = 3,7$ или 2,5 г/л.

Осадки, получаемые в разных условиях обескремнивания, промывались 1500 мл воды, подогретой до 40—50°C, высушивались при температуре 105° до постоянного веса, после чего подвергались химическому, термографическому и рентгенометрическому анализам. Результаты химического анализа твердых фаз и промывных вод, получаемых при обескремнивании чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов с разным исходным содержанием кремнезема приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂

Условия опыта		Состав твердой фазы в %										Состав промывных вод в г/л					
темпера- тура, °С	экспозиция в часах	полученной при обескремнивании калиевых алюминатных растворов					полученной при обескремнивании натриевых алюминатных растворов					от промывки калиевого алюмосиликата			от промывки натриевого алюмосиликата		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	CO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O в пересчете на K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
150	1	—	—	—	—	—	33,86	31,86	24,12	7,09	3,01	0,50	0,30	0,003	0,44	0,10	0,006
150	3	33,58	30,40	26,30	9,31	0,41	—	—	—	—	0,30	0,17	0,002	—	—	—	
150	5	—	—	—	—	—	34,45	33,00	22,54	6,86	3,13	0,33	0,18	0,010	0,76	0,20	0,007
150	10	—	—	—	—	—	34,04	32,02	24,10	—	—	0,54	0,43	0,015	0,77	0,45	0,005
175	1	32,60	28,00	25,43	13,98	0,53	34,03	33,04	22,86	7,06	3,04	—	—	—	0,77	0,37	0,007
175	3	33,73	29,02	26,76	13,46	0,51	—	—	—	—	0,45	0,22	0,009	—	—	—	
175	5	33,77	29,40	26,81	9,35	0,67	33,94	31,88	23,88	6,25	3,94	0,41	0,21	0,007	0,78	0,62	0,006
175	10	34,52	29,95	27,41	7,86	0,21	34,50	34,16	24,50	—	—	0,45	0,30	0,008	0,90	0,57	0,003
200	1	34,03	29,28	26,74	9,77	0,18	33,97	33,17	22,80	7,36	2,84	0,51	0,28	0,008	0,62	0,60	0,007
200	3	32,38	28,02	25,52	13,64	0,44	—	—	—	—	0,52	0,27	0,008	—	—	—	
200	5	33,04	28,60	26,20	11,68	0,48	33,81	32,36	23,71	7,67	2,45	0,69	0,38	0,006	0,84	0,58	0,003
200	10	35,65	30,74	28,12	5,36	0,13	33,45	32,86	24,45	4,87	2,33	0,46	0,18	0,006	0,93	0,45	0,003
225	1	35,45	30,70	28,20	5,49	0,16	34,00	32,00	24,02	7,41	2,57	0,46	0,18	0,007	0,99	0,34	0,008
225	3	34,21	29,20	26,56	9,75	0,28	—	—	—	—	0,60	0,30	0,008	—	—	—	
225	5	34,08	28,78	26,91	9,87	0,37	33,95	30,90	25,00	7,78	2,39	0,62	0,36	0,006	0,99	0,56	0,006
225	10	34,94	31,16	27,16	6,40	0,34	34,70	32,16	26,05	—	—	0,80	0,46	0,005	0,99	0,37	0,002
250	1	34,00	29,80	26,66	9,99	0,35	34,34	34,13	24,48	3,94	3,08	0,66	0,36	0,006	0,84	0,28	0,005
250	3	33,55	29,25	26,50	10,29	0,42	—	—	—	—	0,62	0,36	0,008	—	—	—	
250	5	—	—	—	—	—	34,70	32,18	26,05	4,10	3,00	0,40	0,25	0,005	1,16	0,20	0,004
250	10	35,65	30,31	25,77	8,01	0,26	35,60	30,14	23,85	7,27	3,14	0,48	0,30	0,005	1,16	0,52	0,003

Таблица 2

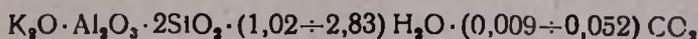
Результаты обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO₂

Условия опыта		Состав твердой фазы в %										Состав промывных вод в г/л					
темпера- тура, °С	экспозиция в часах	полученной при обескремнивании калиевых алюминатных растворов					полученной при обескремнивании натриевых алюминатных растворов					от промывки каллевого алюмосиликата			от промывки натриевого алюмосиликата		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	CO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O в пересчете на K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
150	1	—	—	—	—	—	33,96	34,00	25,74	4,18	2,12	—	—	—	0,79	0,34	0,008
150	5	—	—	—	—	—	32,44	32,23	24,34	8,41	2,58	—	—	—	1,09	0,42	0,005
150	10	—	—	—	—	—	34,33	33,21	24,61	—	—	—	—	—	1,11	0,45	0,006
200	1	—	—	—	—	—	34,37	34,18	24,45	4,58	2,42	—	—	—	1,53	0,52	0,008
200	3	34,92	30,00	27,88	6,90	0,30	—	—	—	—	—	0,33	0,40	0,008	—	—	—
200	5	—	—	—	—	—	34,04	33,11	22,72	7,34	2,79	—	—	—	1,55	0,60	0,007
200	10	34,60	29,80	27,40	7,79	0,41	33,90	33,10	22,80	7,43	2,77	0,35	0,44	0,005	1,52	0,57	0,008
225	1	32,72	28,00	25,99	12,65	0,64	—	—	—	—	—	0,81	0,50	0,010	—	—	—
225	3	33,64	28,43	26,20	11,18	0,55	—	—	—	—	—	0,38	0,30	0,006	—	—	—
225	5	34,17	29,00	26,76	9,66	0,41	—	—	—	—	—	0,15	0,20	0,006	—	—	—
225	10	34,45	29,25	26,86	8,90	0,34	—	—	—	—	—	0,39	0,22	0,005	—	—	—
250	1	32,80	28,00	25,43	13,43	0,34	34,39	32,42	25,70	5,19	2,30	0,24	0,21	0,009	0,91	0,40	0,006
250	3	32,50	27,50	26,44	13,17	0,39	—	—	—	—	—	0,41	0,55	0,009	—	—	—
250	5	—	—	—	—	—	34,30	34,15	24,50	4,32	2,73	—	—	—	0,91	0,50	0,004
250	10	35,02	30,02	27,74	6,97	0,25	34,59	34,37	23,63	4,91	2,50	0,53	0,43	0,003	0,91	0,48	0,004

Из полученных данных можно заключить, что при обескремнивании чисто калиевых алюминатных растворов, независимо от температуры, экспозиции опытов, а также исходного содержания кремнезема (3,7 или 2,5 г/л) получаются осадки аналогичного состава. Молярные соотношения компонентов в них колеблются в следующих пределах:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,96 \div 2,00; & \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,98 \div 1,00; \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,02 \div 2,83; & \text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,009 \div 0,052. \end{aligned}$$

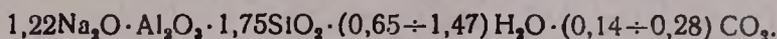
Исходя из приведенных молярных соотношений, гидроалюмосиликаты калия во всех случаях соответствуют формуле:



Молярные соотношения компонентов натриевого гидроалюмосиликата меняются в пределах:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,72 \div 1,78; & \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,21 \div 1,23; \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,65 \div 1,47; & \text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,14 \div 0,28, \end{aligned}$$

т. е. осадки, полученные при обескремнивании чисто натриевых алюминатных растворов, соответствуют составу:



Как видно из сопоставления данных химического анализа, алюмосиликат калия содержит меньше щелочи, чем алюмосиликат натрия: молярная доля K_2O в алюмосиликатном осадке $0,27 \div 0,29$, а $\text{Na}_2\text{O} - 0,37 \div 0,39$.

В промывные воды в основном переходят щелочные алюминаты с избытком щелочи, причем количество адсорбированной осадком натриевой щелочи, переходящей в промывные воды, больше, чем калиевой, несмотря на одинаковые условия промывки осадков; молярные отношения в промывных водах $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,70 \div 2,60$, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,08 \div 4,77$.

Количество кремнезема, переходящего в промывные воды, в обоих случаях приблизительно одинаково (0,006 г/л) (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,02 - 0,06$) и соответствует, по-видимому, растворимости щелочного алюмосиликата в воде.

На термограммах осадков, полученных при разных температурах и экспозициях обескремнивания калиевых алюминатных растворов, наблюдается четкий эндозэффект в температурном интервале $130^\circ - 370^\circ$. Разная температура конца эндозэффекта на термограммах осадков, полученных в различных условиях, указывает на цеолитовый характер воды в калиевых гидроалюмосиликатах — такой же, как и в натриевых алюмосиликатах, при нагревании которых выделение воды происходит постепенно и не вызывает разрушения кристаллической решетки соединения [8].

Небольшие эндозэффекты в интервале температур $590 - 795^\circ$ на кривых нагревания можно объяснить удалением связанной кристаллизационной воды. С увеличением температуры получения осадка глу-

бна эффектов увеличивается, что указывает на оформление определенной кристаллической структуры осадка с повышением температуры. Термограммы всех изученных твердых фаз однотипны, причем термограммы осадков, полученных из растворов с меньшим содержанием кремнезема (2,5 г/л), более просты, чем термограммы осадков, полученных из растворов с большим содержанием кремнезема (3,7 г/л) (рис. 1 и 2).

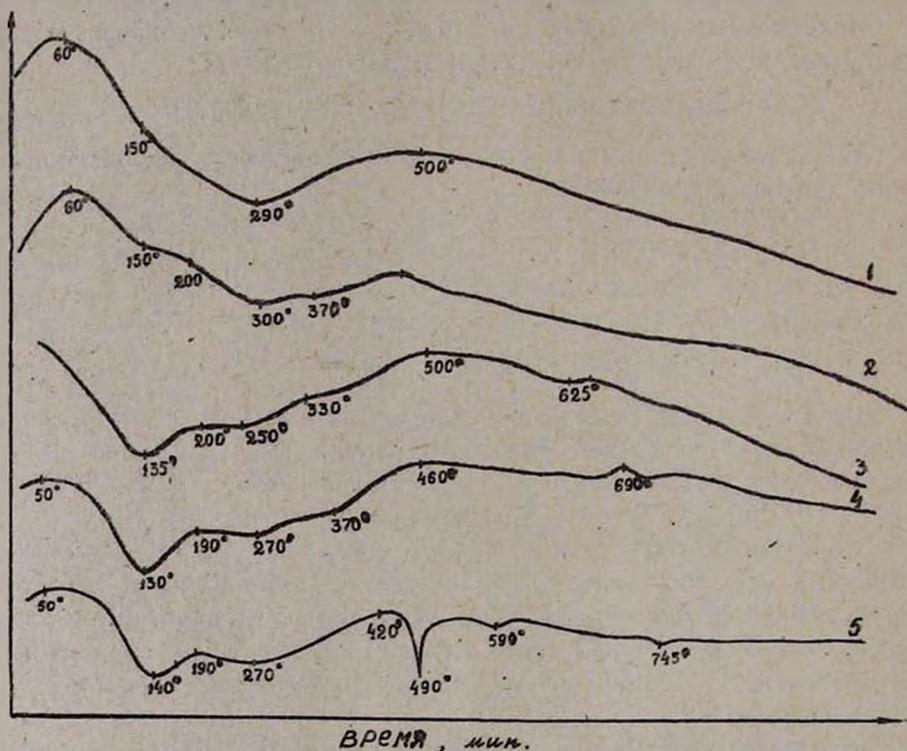


Рис.1. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 : 1 — при 150° в течение 3 часов; 2 — при 175° в течение 3 часов; 3 — при 200° в течение 3 часов; 4 — при 225° в течение 10 часов; 5 — при 250° в течение 1 часа.

Рентгенометрическое исследование твердых фаз, полученных при различных температурах и экспозициях обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов, показало, что все они имеют кристаллическую структуру. Рентгенометрические исследования также подтверждают идентичность калиевых гидроалюмосиликатов, полученных в разных условиях обескремнивания.

При сравнении наших данных, приведенных в таблице 3, с данными рентгенометрических исследований, имеющимися в литературе [9], можно все выделенные нами твердые фазы идентифицировать как гидратированный калиофилит.

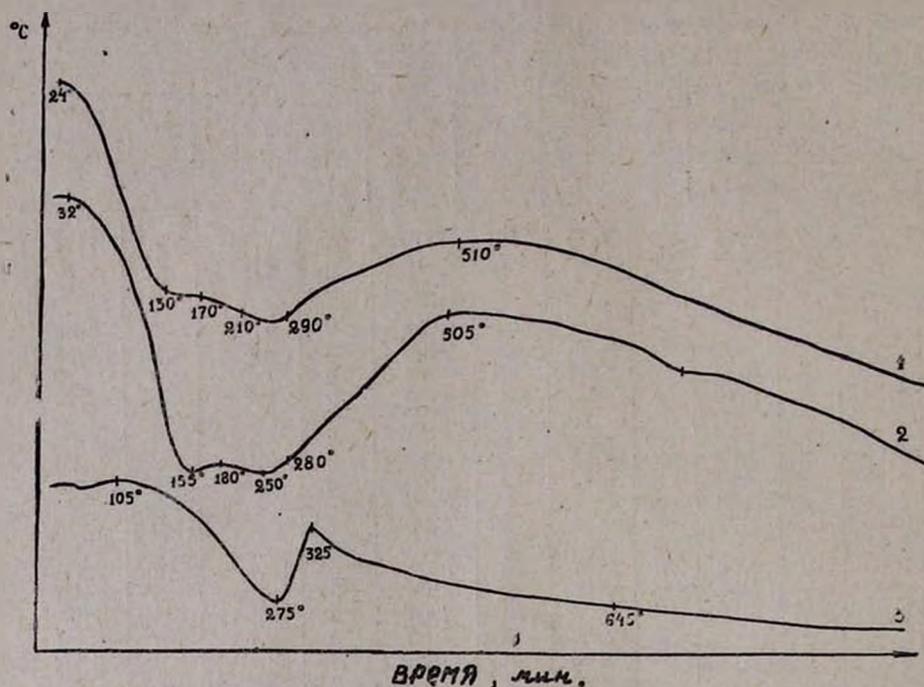
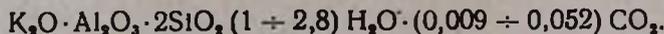


Рис. 2. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO_2 : 1 — при 200° в течение 3 часов; 2 — при 225° в течение 3 часов; 3 — при 250° в течение 10 часов.

Выводы

Проведено химическое, рентгенометрическое и термографическое изучение твердых фаз, выделенных при обескремнивании алюминатных растворов в различных условиях. Алюмосиликаты калия, полученные при обескремнивании алюминатных растворов, содержат меньше щелочи (молярная доля K_2O в калиевом алюмосиликате 0,28), чем алюмосиликаты натрия (молярная доля Na_2O в натриевом алюмосиликате 0,39). Этим, возможно, объясняются сравнительно большие потери щелочи при обескремнивании натриевых алюминатных растворов.

На основании проведенных исследований можно предполагать, что осадок, выпадающий при обескремнивании калиевых алюминатных растворов в изученных нами условиях, имеет состав:



Մ. Գ. Մանվելյան և Ռ. Ա. Թախաչվիլի

ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՍԱՑԿԱԾ ՊԻՆԴ ՖԱԶԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒՅՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

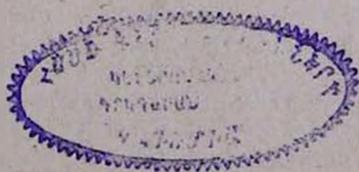
Ա մ փ ո փ ու մ

Մաքուր կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ առաջանում են պինդ ֆազեր, որոնք հետազոտվել են քիմիական, ռենտգենոչափական և թերմոգրաֆիկ մեթոդներով: Վերոհիշյալ հետազոտությունների հիման վրա կարելի է ենթադրել, որ ուսումնասիրվող պինդ ֆազերն իրենցից ներկայացնում են հիդրատացված կալիոֆիլիտներ:

Նկատված է, որ ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ ստացված կալիումի ալյումոսիլիկատն ավելի քիչ ակալի է պարունակում, քան նատրիումի ալյումոսիլիկատը (K_2O -ի մոլային բաժինը կալիումի ալյումոսիլիկատում 0,28 է, իսկ Na_2O -ի մոլային բաժինը՝ 0,39): Սրանով կարելի է բացատրել կալիումական ալյումինատային լուծույթների համեմատությամբ՝ նատրիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ ակալու ավելի մեծ կորուստը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиздат, Москва, 1955 г.; М. Ф. Малышев, Труды ВАМИ, № 44, 47 (1960).
2. В. А. Бернштейн, Е. А. Маценок, Труды ВАМИ, № 44, 5 (1960).
3. И. С. Лилеев, Докторская диссертация. ЛХТИ. Новосибирск, 1948 г.; А. И. Лайнер, Производство глинозема. Metallurgizdat, Москва, 1961.
4. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, С. А. Бахчисарайцева, Б. А. Талиашвили, Н. Т. Мкртчян, Цветные металлы. № 7, 45 (1962).
5. Б. Х. Шварцман, М. С. Белецкий, Н. С. Волкова, Т. А. Леоненкова, ЖПХ 36, 2103 (1963).
6. Т. И. Авдеева, А. А. Новолодская, Цветные металлы, № 7, 52 (1964).
7. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 636 (1964).
8. О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Труды 6-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. АН СССР, Москва, 1962 г.
9. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, Москва, 1957 г.



УДК 542.945.8+546.621

М. Г. Манвелян, Б. А. Талнашвили и А. А. Ханамирян
**О составе твердых фаз, образующихся
 в процессе обескремнивания калиевых алюминатных
 растворов в присутствии извести**

Процесс обескремнивания алюминатных растворов с добавками извести значительно менее изучен, чем процесс обескремнивания без химических добавок. В настоящее время доказано, что в присутствии СаО результаты этого процесса улучшаются, но химическая роль извести в нем объясняется по-разному.

Данных о составе шламов, образующихся при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, в литературе нам не удалось найти. Знание же состава таких твердых фаз необходимо, так как при переработке высококремнеземистого сырья методом калиевого химического обогащения породы, разработанным в ЕРНИИХИМ-е, получаются преимущественно калиевые алюминатные растворы.

Нами исследовался процесс обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов в различных условиях: при температурах 150—250°C, экспозициях 1—10 часов, с добавкой извести в количествах 2,5—100 г/л. Исходные алюминатные растворы имели следующий средний состав: $K_2O_{\text{общ.}} = 130,14$ г/л; $K_2O_{\text{карб.}} = 33,00$ г/л; $Al_2O_3 = 84,50$ г/л; $SiO_2 = 3,70$ г/л; $\alpha_{\text{крем.}} = 22,90$; $\alpha_{\text{кауст.}} = 1,23$. Методики проведения опытов и анализов описывались нами ранее [1, 2]. Результаты химического анализа твердых фаз, получаемых в процессе обескремнивания алюминатных растворов, и промывных вод приведены в таблицах 1—2.

При сопоставлении этих таблиц с данными работы [2] можно отметить, что молекулярные соотношения основных компонентов в осадках, полученных при разных условиях обескремнивания калиевых алюминатных растворов без добавок извести (1) и с добавками 2,5 г/л СаО (2), близки*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{SiO_2}{Al_2O_3} &= 1,98; \\ \frac{K_2O}{Al_2O_3} &= 0,99 \end{aligned} \right\} (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{SiO_2}{Al_2O_3} &= 2,09; \\ \frac{K_2O}{Al_2O_3} &= 0,78 \end{aligned} \right\} (2)$$

При малых количествах добавляемой извести (2,5 г/л) обескремнивание калиевых алюминатных растворов в основном осуществляется,

* В уравнениях (1), (2) и (3) приведены [средние значения соотношений компонентов.

Таблица 1

Результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов при температуре 150°

Условия опыта		Состав твердой фазы в %					Молекулярные соотношения в твердой фазе			Состав промывных вод в г/л		
экспози- ция, час	добавка СаО, г/л	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	п.п.п				K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
							$\frac{K_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{CaO}{Al_2O_3}$			
1	2,5	23,49	19,80	18,00	15,10	23,61	0,82	2,02	1,66	0,68	0,34	0,005
1	10,0	11,99	20,00	40,00	2,41	25,60	0,13	1,02	3,64	0,88	0,51	0,004
1	20,0	8,81	21,70	45,10	1,68	22,71	0,08	0,69	3,78	0,50	0,64	0,008
1	100,0	1,81	19,50	49,00	0,95	28,74	0,05	0,16	3,57	1,20	0,67	0,003
5	2,5	28,18	24,46	17,72	15,56	14,08	0,69	1,96	1,32	0,75	0,40	0,009
5	5,0	20,05	24,03	25,83	12,81	17,28	0,57	1,41	1,95	0,95	0,61	0,004
5	10,5	15,05	21,16	37,27	3,23	23,29	0,16	1,21	3,20	1,40	0,75	0,009
5	25,0	7,51	22,94	48,30	0,95	20,30	0,04	0,56	3,82	1,65	0,82	0,008
5	50,0	3,74	21,30	49,56	0,84	24,56	0,04	0,29	4,23	1,80	1,75	0,009
5	100,0	1,81	19,30	50,93	0,46	27,50	0,03	0,16	4,80	2,00	1,80	0,004
10	2,5	28,35	22,17	20,34	15,03	14,11	0,72	2,18	1,67	0,73	0,37	0,005
10	5,0	25,85	21,36	28,86	11,10	12,83	0,56	2,06	2,46	0,96	0,49	0,004
10	10,0	13,51	22,20	34,00	4,01	26,28	0,19	1,04	2,79	1,00	0,54	0,006
10	25,0	7,30	21,13	43,80	0,87	26,91	0,05	0,59	3,77	1,21	0,55	0,008
10	50,0	3,46	21,39	45,94	0,76	28,45	0,05	0,28	3,91	1,35	0,71	0,007
10	100,0	1,75	20,33	47,00	0,56	30,36	0,03	0,15	3,21	2,00	0,95	0,007

по-видимому, за счет образования калиевого алюмосиликата, поскольку содержание K₂O в твердых фазах достаточно велико (около 18%) и такое количество извести в процессе обескремнивания мало эффективно. В осадках, полученных при обескремнивании с добавкой 10 г/л СаО, наблюдается резкое уменьшение содержания щелочи (до 3,5%), а следовательно, и калиевого алюмосиликата.

При сравнении молекулярных соотношений компонентов в твердых фазах обескремнивания, проводимого с добавками больших количеств извести (20—100 г/л) (3),

$$\left. \begin{aligned} \frac{SiO_2}{Al_2O_3} &= 0,68 \div 0,14; \\ \frac{K_2O}{Al_2O_3} &= 0,06 \div 0,04 \end{aligned} \right\} (3)$$

с молекулярными соотношениями компонентов в осадках, полученных в процессе обескремнивания без добавок (1) или с добавками малых количеств извести (2), можно видеть, что значения их в уравнениях (3) уменьшаются. Твердые фазы, полученные при обескремнивании алюминатных растворов с добавкой 100 г/л СаО, содержат всего 0,4% K₂O. Одновременно растет молекулярное соотношение $\frac{CaO}{Al_2O_3}$ — от 1,75 (в осадках, полученных при обескремнивании с добавкой 2,5 г/л СаО) до 3,84 ÷ 4,11 (в осадках, полученных при обескремнивании с добав-

Результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов
при температурах 200° и 250°

Условия опыта		Состав твердой фазы в %					Молекулярные соотношения в твердой фазе			Состав промывных вод в г/л		
экспозиция, час	добавка СаО, г/л	SiO ₂	Al ₂ O ₃	СаО	K ₂ O	п.п.п.				K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
							K ₂ O / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	СаО / Al ₂ O ₃			
При температуре 200°												
1	2,5	24,05	22,35	19,64	15,60	18,36	0,76	1,83	1,60	0,56	0,44	0,00
1	10,0	13,95	22,02	40,39	3,41	20,23	0,17	1,07	3,34	0,95	0,65	0,00
1	20,0	7,74	20,60	43,16	1,40	27,10	0,07	0,64	3,81	1,25	1,11	0,00
1	100,0	1,68	21,63	45,73	0,92	30,04	0,05	0,13	3,85	2,00	1,80	0,00
5	2,5	23,44	21,10	18,32	15,27	21,87	0,78	1,89	1,58	0,60	0,54	0,00
5	10,0	13,51	21,25	40,07	3,55	21,62	0,18	1,08	3,43	1,34	1,02	0,00
5	20,0	8,84	19,00	44,06	1,30	25,85	0,07	0,79	4,22	1,54	1,19	0,00
5	100,0	1,69	19,95	46,31	0,77	31,28	0,04	0,14	4,22	2,74	2,33	0,00
10	2,5	27,50	21,84	23,09	15,20	12,37	0,75	2,00	1,92	0,89	0,81	0,00
10	10,0	12,95	21,19	35,15	3,21	27,20	0,20	1,04	3,02	1,15	1,40	0,00
10	20,0	8,10	21,51	43,99	1,03	25,37	0,05	0,64	3,72	1,67	1,78	0,00
10	25,0	6,59	20,47	45,18	0,85	26,91	0,04	0,55	4,03	2,11	2,45	0,00
10	50,0	3,43	21,00	46,80	0,71	28,06	0,04	0,28	4,50	2,30	2,40	0,00
10	100,0	1,76	21,11	48,30	0,55	27,28	0,03	0,13	3,92	2,50	2,35	0,00
При температуре 250°												
1	2,5	27,80	21,83	21,27	16,40	12,70	0,81	2,16	1,77	0,94	0,51	0,00
1	10,0	14,00	20,33	39,50	3,48	22,69	0,19	1,16	3,53	1,60	1,00	0,00
1	20,0	8,22	19,02	43,85	1,08	27,83	0,06	0,73	4,30	1,99	1,40	0,00
1	100,0	1,79	20,03	48,90	0,86	28,41	0,05	0,15	4,44	2,00	1,58	0,00
5	2,5	27,51	21,08	20,86	16,13	14,42	0,81	2,22	1,60	0,53	0,51	0,00
5	10,0	15,95	18,33	39,50	3,48	22,75	0,20	1,48	3,92	1,34	0,99	0,00
5	20,0	8,65	20,00	46,50	0,92	23,91	0,05	0,73	4,23	0,65	0,92	0,00
5	100,0	1,86	22,08	50,70	0,83	24,53	0,04	0,14	4,18	1,95	1,85	0,00
10	2,5	29,50	21,83	25,30	16,40	6,97	0,81	2,27	2,11	1,28	1,11	0,00
10	5,0	25,55	20,17	29,78	11,28	13,22	0,61	2,16	2,69	1,45	1,50	0,00
10	10,0	13,78	20,16	38,15	3,63	24,28	0,20	1,16	3,44	2,00	2,20	0,00
10	20,0	8,00	20,35	43,50	1,43	26,72	0,08	0,67	3,89	2,20	1,60	0,00
10	50,0	3,35	21,37	45,48	1,01	28,79	0,05	0,27	3,87	2,11	1,95	0,00
10	100,0	1,68	20,54	44,95	0,46	32,37	0,01	0,14	3,98	2,50	2,60	0,00

кой 20—100 г/л СаО). Эти данные подтверждают сделанное ранее предположение [1], что с увеличением количества добавляемой ивести (выше 5 г/л) обескремнивание алюминатных растворов протекает в основном за счет образования не щелочных, а кальциевых алюмосиликатов, а переход Al₂O₃ из раствора в осадок сверх стехиометрического соотношения в алюмосиликате кальция обусловлен образованием кальциевых алюминатов.

В промывные воды переходят главным образом K₂O и Al₂O₃ адсорбированные твердыми фазами в виде калиевого алюмината; увеличением количества добавляемой при обескремнивании известняк их содержание в промывных водах растет. Степень перехода кремнезема в промывные воды, независимо от условий обескремнивания

Таблица 3

Межплоскостные расстояния кристаллов осадков, полученных при обескремнивании алюминатных растворов с добавками извести

CaCO ₃ [4]		5CaO·3Al ₂ O ₃ [3]		Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)·4H ₂ O [4]		K(AlSiO ₄) [4]		Твердые фазы, полученные при обескремнивании чисто калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO ₂ в течение 10 часов											
								при 150° с до- бавкой 2,5 г/л CaO		при 150° с до- бавкой 10 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 15 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 20 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 50 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 100 г/л CaO	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
—	—	—	—	10	7,64	—	—	2	7,64	2	7,71	—	—	—	—	4	7,55	2	7,59
—	—	—	—	10	6,91	—	—	8	6,98	3	7,25	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	6,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	8	5,04	4	5,24	4	4,24	6	5,22	4	5,21	5	5,73	8	5,05	5	5,12	7	5,02
—	—	—	—	4	4,91	4	3,92	2	4,77	8	5,03	3	5,11	—	—	1	4,94	6	4,86
—	—	—	—	2	4,56	—	—	3	4,42	—	4,50	2	4,44	3	4,39	4	4,44	4	4,41
—	—	—	—	6	4,25	4	3,46	1	4,15	3	4,20	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3,84	4	3,77	6	4,07	2	3,28	2	3,86	—	—	2	4,09	1	3,80	1	3,77	1	3,73
—	—	—	—	4	3,54	10	3,09	2	3,49	2	3,39	2	3,60	—	—	3	3,35	5	3,33
—	—	—	—	—	—	—	2,94	3	3,33	5	3,31	4	3,22	—	—	—	—	—	—
10	3,02	4	3,03	10	3,18	4	2,79	10	3,04	6	3,09	10	3,04	4	3,31	4	3,13	5	3,11
—	—	—	—	4	2,94	2	2,69	5	2,95	8	3,01	2	2,90	10	3,02	2	3,01	7	2,78
—	—	—	—	—	—	8	2,50	9	2,78	2	2,81	9	2,75	10	2,74	8	2,72	—	—
—	—	—	—	6	2,67	2	2,41	5	2,65	10	2,77	1	2,63	1	2,61	10	2,66	10	2,609
—	—	—	—	4	2,52	2	2,24	1	2,56	4	2,52	6	2,50	—	—	2	2,55	2	2,551
5	2,49	8	2,44	4	2,40	2	2,18	4	2,27	5	2,44	4	2,41	3	2,40	4	2,47	3	2,439
6	2,27	8	2,20	—	—	5	2,13	8	2,27	8	2,27	7	2,25	1	2,32	9	2,38	9	2,305
—	—	—	—	2	2,16	2	2,06	5	2,18	—	—	1	2,17	1	2,17	5	2,14	—	—
7	2,08	—	—	2	2,07	2	1,97	5	2,08	4	2,09	2	2,09	1	2,13	1	2,10	8	2,026
—	—	—	—	4	1,97	4	1,93	6	2,02	6	2,01	8	2,00	9	1,99	9	2,02	2	1,978
8	1,91	—	—	2	1,91	2	1,86	4	1,91	2	1,91	3	1,91	3	1,89	—	—	5	1,940
9	1,86	—	—	—	—	4	1,82	5	1,87	2	1,87	—	—	2	1,82	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,84	4	1,76	1	1,84	—	—	3	1,87	—	—	1	1,93	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,80	—	—	2	1,82	—	—	2	1,80	—	—
—	—	—	—	4	1,78	2	1,67	1	1,78	2	1,79	1	1,77	1	1,77	2	1,77	4	1,791
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,73	—	—	—	—	6	1,71	2	1,73	5	1,736
—	—	—	—	4	1,73	—	—	1	1,71	5	1,72	4	1,73	—	—	1	1,70	1	1,722
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,67	5	1,66	3	1,70	2	1,68	4	1,67	6	1,673
—	—	—	—	6	1,66	2	1,67	—	—	—	—	—	—	8	1,64	—	—	2	1,632
2	1,62	4	1,63	1	1,61	—	—	1	1,63	1	1,69	—	—	2	1,61	2	1,60	2	1,590
6	1,60	6	1,60	—	—	4	1,58	2	1,59	3	1,60	2	1,58	1	1,58	2	1,58	—	—
—	—	—	—	—	—	2	1,55	1	1,58	1	1,58	—	—	2	1,58	—	—	—	—
—	—	10	1,56	—	—	4	1,50	1	1,56	—	—	—	—	1	1,56	—	—	2	1,561
—	—	—	—	2	1,55	—	—	1	1,54	1	1,55	1	1,53	1	1,51	1	1,56	—	—
6	1,52	2	1,50	—	—	—	—	1	1,51	—	—	—	—	2	1,51	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,49	—	—	1	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,46	—	—	2	1,47	2	1,46	1	1,48	2	1,485
3	1,47	2	1,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,43	—	—	—	—
3	1,44	—	—	—	—	—	—	2	1,44	—	—	—	—	2	1,41	—	—	—	—
4	1,41	—	—	—	—	—	—	1	1,41	—	—	1	1,43	2	1,41	1	1,45	2	1,447
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,39	1	1,39	3	1,38	1	1,38	—	—	1	1,433
1	1,35	2	1,34	4	1,38	—	—	1	1,35	—	—	1	1,35	1	1,35	2	1,40	2	1,402
2	1,33	4	1,31	4	1,34	—	—	1	1,33	2	1,36	2	1,34	1	1,33	1	1,36	1	1,364
3	1,25	2	1,27	—	—	—	—	1	1,29	—	—	1	1,31	1	1,31	2	1,35	2	1,312
—	—	—	—	4	1,28	4	1,25	1	1,28	2	1,32	2	1,29	1	1,30	2	1,31	—	—

количества добавляемой извести, ничтожно мала (молярное отношение SiO_2 в среднем 0,01). Al_2O_3

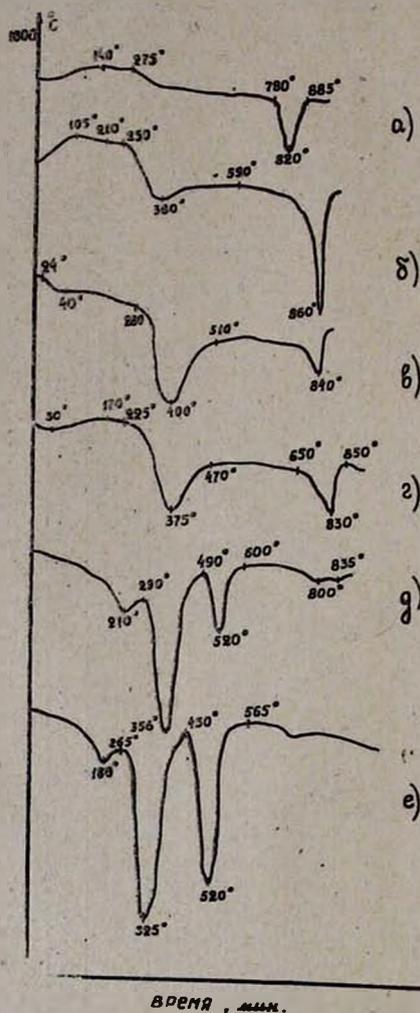


Рис. 1. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремивании калиевых алюминатных растворов при 225 °С в течение 10 часов с добавкой: а) 2,5 г/л CaO ; б) 5 г/л CaO ; в) 10 г/л CaO ; г) 15 г/л CaO ; д) 50 г/л CaO ; е) 100 г/л CaO .

Согласно рентгенометрическому анализу, осадки, полученные при разных температурах и экспозициях процесса обескремивания калиевых алюминатных растворов в присутствии различных добавок извести, являются многофазными.

При расшифровке рентгенограмм исследованных твердых фаз сравнением их с межплоскостными расстояниями кристаллов химических соединений, приведенными в литературе [3] (табл. 3), в них зафиксированы: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминат кальция, $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ — калиофилит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — филиппит, CaCO_3 — кальцит.

Термографический анализ осадков, полученных в различных условиях обескремнивания калиевых алюминатных растворов с добавками 2,5–100 г/л CaO, показал, что с увеличением количества добавляемой в исходные растворы извести увеличивается содержание в осадках гидроалюминатов кальция. Это выражается в увеличении глубины эндотермических эффектов в интервале температур 320–400° (рис. 1), характерных для процессов обезвоживания гидроалюминатов кальция [4].

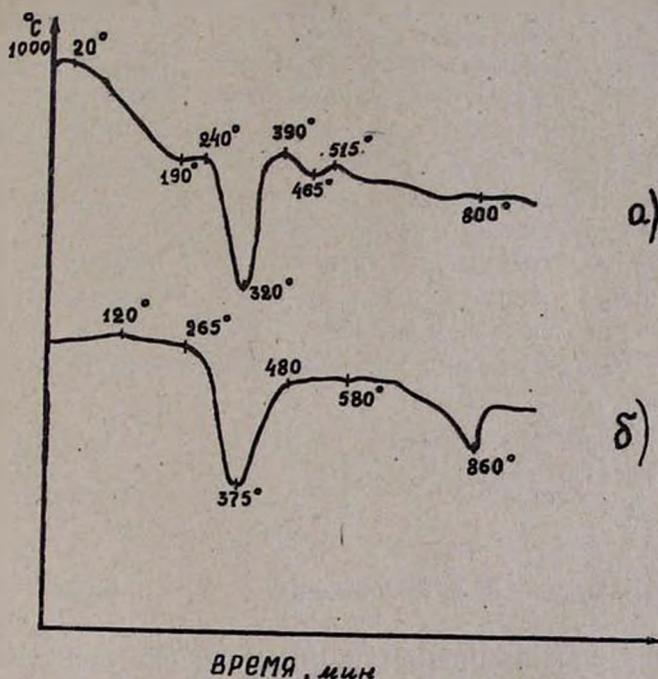


Рис. 2. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов с добавкой 25 г/л CaO в течение 10 часов: а) при 150°; б) при 200°.

Эндотермические эффекты при 820° и 860°, обусловленные, как известно, разложением карбоната кальция на известь и углекислый газ, достигают наибольшей глубины на термограммах осадков, полученных при обескремнивании с добавлением в раствор 2,5 и 5 г/л CaO (рис. 1). При увеличении количества вводимой в исходный раствор извести до 25 г/л глубина эндотермического эффекта при температурах 820–860°, а следовательно, относительное количество CaCO_3 , уменьшается, и тем в большей степени, чем ниже была температура выделения осадков при обескремнивании (рис. 2). Небольшие экзо-

термические эффекты в интервале температур 800—885° можно объяснить фазовыми превращениями алюмосиликата калия.

На основании приведенных данных можем сказать, что при добавках небольших количеств извести обескремнивание происходит, в основном, за счет образования калиевого алюмосиликата, а часть введенной в раствор CaO реагирует с имеющимся в растворе карбонатным ионом с образованием кальцита. При увеличении количества добавляемой извести кремнезем алюминатных растворов при обескремнивании связывается в кальциевый алюмосиликат; одновременно уменьшается содержание в осадках калиевого алюмосиликата и кальцита и увеличивается содержание гидроалюминатов кальция.

В ы в о д ы

Химическим, рентгенометрическим и термографическим методами исследованы белые шламы, полученные в различных условиях обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов при переменных добавках извести. Выявлено, что в процессе обескремнивания калиевых алюминатных растворов образуются многофазные осадки. На основании данных химического анализа установлено, что при добавках 2,5 г/л извести обескремнивание происходит в основном за счет образования калиевого алюмосиликата. При увеличении количества добавляемой извести содержание калиевого алюмосиликата уменьшается, и осадок состоит в основном из кальциевых алюмосиликатов и гидроалюминатов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Госхимкомитета
при Госплане СССР

Поступило 5 X 1964

Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալաշվիլի և Ա. Ա. Խանամիրյան

ԿՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՊԻՆԴ ՖԱԶԵՐԻ ԲԱԶԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. մ. փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են տարբեր պայմաններում կրի փոփոխական քանակների ավելացման դեպքում մաքուր կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման պրոցեսում ստացված պինդ ֆազերը:

Գարգված է, որ կրի ոչ մեծ քանակների ավելացման դեպքում սիլիցիումազրկումը տեղի է ունենում հիմնականում կալիումական ալյումոսիլիկատի առաջացման հաշվին: Ավելացվող կրի քանակի մեծացման դեպքում նստվածքը բաղկացած է կալցիումական ալյումոսիլիկատից և կալցիումական հիդրոալյումինատից:

Գիմիական, ռենտգենոչափական և թերմոգրաֆիկ մեթոդներով պարզված է, որ կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման պրոցեսում առաջանում են բազմաֆազ նստվածքներ՝ բաղկացած կալիումական և կալցիումական ալյումոսիլիկատներից, կալցիումական հիդրոալյումինատներից և կալցիտից, նրանց վրա ադսորբցված հիմնային ալյումոսիլիկատներով, որոնք հեռացվում են լվացման ջրերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 636 (1964).
2. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 446 (1965).
3. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат Москва, 1957 г.
4. М. Г. Лөйтэйзен, М. С. Белецкий, Цветные металлы, № 9, 49 (1963). Н. И. Горбунов, И. Т. Цюрупа, Е. А. Шурыгина, Рентгенограммы, термограммы и кри-вые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. АН СССР, Москва, 1962 г.

УДК 543.544.6 + 546.719+546.881

М. В. Дарбинян и А. А. Даниелян

Ионообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения

II. Ионообменное разделение ванадия и рения

Сплавы, содержащие ванадий и рений, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Разделение этих элементов при их анализе представляет значительный практический интерес. В последнее время с этой целью с успехом применяется хроматографический метод. Рябчиков и Лазарев разделяли ванадий и рений на катионите СБС в Н-форме и ММГ-1 в ОН-форме из солянокислых растворов [1]. Возможность разделения ванадия и рения на сильноосновных анионитах не изучена.

В настоящей работе исследована сорбция ванадия и рения на сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17, АВ-18 и АВ-27 из растворов соляной кислоты и едкого натра различных концентраций и разработан метод их разделения.

Опыты проводились в статических и динамических условиях [2]. Статические опыты ставились при концентрации рения 1,480 мг и ванадия 1,620 мг в 25 мл раствора, навеска смолы 0,5 г. В аликвотной части раствора ванадий и рений определялись колориметрически [3]. Данные статического исследования приведены на рисунках 1—4. Из них видно, что сорбция рения на указанных анионитах в среде растворов от рН 5 до 2,5 н. концентрации соляной кислоты высокая ($>90\%$), а при 3 н. и более высокой концентрации соляной кислоты уменьшается.

В щелочной среде от рН 9 до 5 н. концентрации NaOH величина сорбции рения на анионитах АВ-17, АВ-18 и АВ-27 высокая ($\approx 90\%$). На АВ-16 сорбция с увеличением концентрации щелочи уменьшается, так как этот анионит содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и 15—20% пиридиновых групп, а в щелочной среде активными являются только группы четвертичного основания.

Из рисунков видно также, что сравнительно низкая величина сорбции ванадия анионитом ($<50\%$) наблюдается в среде растворов соляной кислоты выше 0,5 н. и едкого натра 3—5 н. концентрации.

Опыты по разделению ванадия и рения в динамических условиях проведены на анионитах АВ-17 и АВ-27, показывающих наибольшую разницу в величинах сорбции этих элементов. Опыты проводили на

колонке длиной 10 см, диаметром 1 см, наполненной 5 г воздушносухой смолы АВ-17 или АВ-27 с размерами зерен 0,5–1,0 мм.

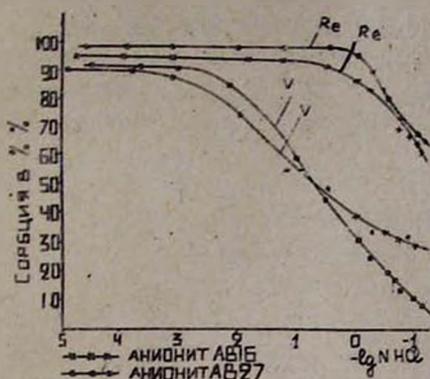


Рис. 1. Зависимость сорбции рения и ванадия от концентрации соляной кислоты на анионитах АВ-16 и АВ-27.

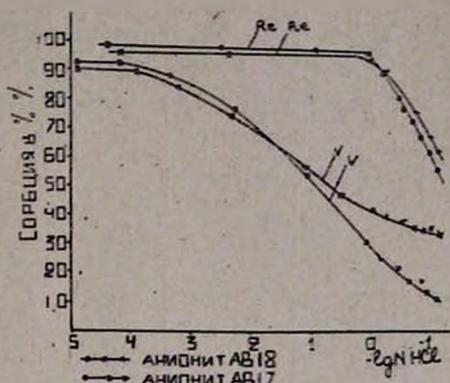


Рис. 2. Зависимость сорбции рения и ванадия от концентрации соляной кислоты на анионитах АВ-17 и АВ-18.

Предварительно исследовалась сорбция ванадия и рения из чистых растворов в динамических условиях. Данные опытов приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что в динамических условиях возможно разделение ванадия и рения в широком интервале кислотности

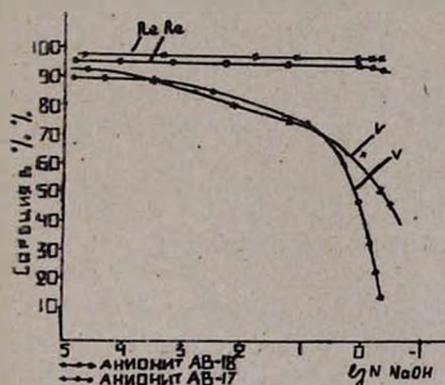


Рис. 3. Зависимость сорбции рения и ванадия от концентрации едкого натра на анионитах АВ-16 и АВ-17.

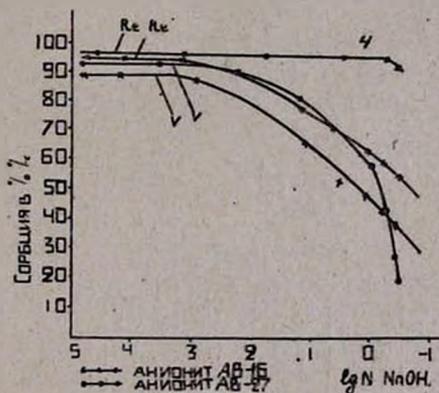


Рис. 4. Зависимость сорбции рения и ванадия от концентрации едкого натра на анионитах АВ-17 и АВ-18.

и щелочности раствора, т. е. в среде 1–2 н. раствора соляной кислоты и 3–5 н. раствора едкого натра. Для уточнения полученных данных проведено разделение искусственных смесей, содержащих различные количества ванадия и рения (см. табл. 2). Рений из колонки хорошо десорбируется 8 н. раствором соляной кислоты [4].

Как видно из таблицы 2, ванадий и рений хорошо разделяются в среде 1 н. раствора соляной кислоты и 5 н. раствора едкого натра.

Таблица 1

Сорбция ванадия и рения на анионитах АВ-17 и АВ-27 в Cl^- - и OH^- -форме в динамических условиях (объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания раствора 5 и 3 мл/мин, количество пропускаемого ванадия — 11,5 мг, рения — 1,48 мг)

Концентрация в г-экв/л		Сорбция в % на анионитах			
соляной кислоты	едкого натра	АВ-17		АВ-27	
		ванадия	рения	ванадия	рения
Аниониты в Cl^- -форме					
0,5		18,5	100	20,6	100
1,0		0,0	100	0,0	100
2,0		0,0	100	0,0	100
3,0		0,0	92,4	0,0	94,0
Аниониты в OH^- -форме					
	2	10,2	100	11,6	100
	3	0,0	100	0,0	100
	4	0,0	100	0,0	100
	5	0,0	100	0,0	100

Таблица 2

Разделение смеси ванадия и рения на анионитах АВ-17 и АВ-27

Анионит АВ-17						Анионит АВ-27					
взято в мг		найдено в мг		относительная ошибка определения в %		взято в мг		найдено в мг		относительная ошибка определения в %	
ванадия	рения	ванадия	рения	ванадия	рения	ванадия	рения	ванадия	рения	ванадия	рения
81,0	0,760	79,80	0,780	-1,9	+2,5	81,0	0,760	82,6	0,740	+1,9	-1,4
32,5	0,760	33,1	0,750	+0,5	-1,3	32,5	0,760	31,4	0,740	-3,3	-1,4
8,1	0,760	8,3	0,760	+2,5	0,0	8,1	0,760	8,0	0,770	-1,2	+1,3
0,81	0,760	0,84	0,780	+3,7	+2,5	0,81	0,760	0,83	0,780	+2,4	+2,5
8,1	3,040	7,9	3,000	-2,4	-1,2	8,1	3,040	8,2	2,950	+1,2	-2,7
8,1	0,120	8,2	0,124	+1,2	+3,5	8,1	0,120	7,9	0,118	-2,4	-1,6

в Cl^- -форме в среде 1 н. раствора соляной кислоты

81,0	0,760	79,80	0,780	-1,9	+2,5	81,0	0,760	82,6	0,740	+1,9	-1,4
32,5	0,760	33,1	0,750	+0,5	-1,3	32,5	0,760	31,4	0,740	-3,3	-1,4
8,1	0,760	8,3	0,760	+2,5	0,0	8,1	0,760	8,0	0,770	-1,2	+1,3
0,81	0,760	0,84	0,780	+3,7	+2,5	0,81	0,760	0,83	0,780	+2,4	+2,5
8,1	3,040	7,9	3,000	-2,4	-1,2	8,1	3,040	8,2	2,950	+1,2	-2,7
8,1	0,120	8,2	0,124	+1,2	+3,5	8,1	0,120	7,9	0,118	-2,4	-1,6

в OH^- -форме в среде 5 н. раствора едкого натра

81,0	0,760	83,0	0,790	+2,4	+3,8	81,0	0,760	83,6	0,780	+2,6	+2,4
8,1	0,760	8,4	0,740	+3,7	-2,4	8,1	0,760	8,2	0,750	+1,2	-1,3
0,81	0,760	0,80	0,780	-1,2	-2,4	0,81	0,760	0,79	0,760	-3,8	0,0
8,1	3,040	7,9	3,020	-2,4	-0,6	8,1	3,040	8,3	3,000	+2,5	-1,2
8,1	0,120	8,0	0,120	-1,2	0,0	8,1	0,120	8,0	0,122	-1,2	+1,6

Метод разделения этих элементов в кислой среде на анионите АВ-27 был применен для анализа сплава. Не имея сплава, содержащего одновременно ванадий и рений, мы прибавляли к сплаву феррованадия рений (в виде $KReO_4$).

Таблица 3

Анализ сплава			
Содержат в %		Найдено в %	
ванадия	рения	ванадия	рения
7,68	0,240	7,58	0,245
7,68	0,240	7,60	0,232
7,68	0,240	7,76	0,230

Ход анализа. 0,2 г измельченного сплава сплавляли в платиновом тигле со смесью 3 г углекислого натрия и 0,5 г хлорноватокислого натрия. Сплав выщелачивали холодной водой, раствор фильтровали в 100 мл мерную колбу, добавляли 12,5 мл концентрированной соляной кислоты и доводили водой до метки. Полученный раствор пропускали через колонку, наполненную анионитом АВ-27 в Cl^- -форме. Затем пропускали еще 50 мл 1 н. соляной кислоты и в вытекающем растворе весовым методом [5] определяли ванадий. Рений вытесняли из колонки 8 н. раствором соляной кислоты. Результаты анализа приведены в табл. 3.

В ы в о д ы

Изучена сорбция ванадия и рения на анионитах АВ-16, АВ-17, АВ-18 и АВ-27. Наибольшая разница в сорбции ванадия и рения наблюдается на анионитах АВ-17 и АВ-27.

Разработан метод разделения ванадия и рения на анионитах АВ-17 и АВ-27 в среде 1 н. раствора HCl и 5 н. $NaOH$. Метод успешно применен при анализе сплава.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 13 X 1964

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Հ. Դանիելյան

ՍՈՆԻԲԴԵՆԻ, ՎՈՒՅՐԱՄԻ, ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ
ԻՈՆԱՓՈՒԱՆԱԿԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

II. Վանադիումի և ռենիումի իոնափոխանակային բաժանումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկայումս արտադրության տարրերը բնագավառներում լայն կիրառություն են գտել վանադիում և ռենիում պարունակող համաձուլվածքները:

Այդ էլեմենտների բաժանումը անալիզի ընթացքում մեծ դործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում: Վերջին ժամանակներս վանադիումի և ռենիումի բաժանման համար մեծ հաջողությամբ կիրառվում է քրոմատոգրաֆիական մեթոդը:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է աղաթթվալին և հիմնալին (NaOH) լուծույթներից վանադիումի և ռենիումի բաժանման հնարավորությունը ուժեղ հիմնալին АВ-16, АВ-17, АВ-18 և АВ-27 անիոնիտների վրա և ցույց է տրված, որ 1 ն. HCl և 5 ն. NaOH-ի միջավայրերից վանադիումը և ռենիումը հնարավոր է բաժանել АВ-17 և АВ-27 անիոնիտների վրա:

Բաժանումը իրականացված է արհեստական խառնուրդների օրինակի վրա, ապա մեթոդը կիրառվել է համաձուլվածքի անալիզում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, 7 (10), 41 (1956).
2. Մ. Վ. Դարբինյան, Ա. Ա. Դանիելյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 495 (1964).
3. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский, Анализ минерального сырья. Госхимиздат. Ленинград, 1959; Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ 10, 4 (1955).
4. Д. С. Гайбакян, Канд. лиссертация. Ереван, 1964.
5. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат. Москва, 1960.

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

Фотометрическое определение рения роданидным методом в сернокислой среде

Ранее было показано [1], что молярный коэффициент светопоглощения растворов рений-роданидного комплексного соединения в сернокислых растворах значительно превосходит таковой для солянокислых растворов. В этой связи было высказано предположение, что в солянокислой среде двухвалентное олово в присутствии избытка роданида частично восстанавливает рений с образованием слабоокрашенного роданидного комплекса рения с валентностью ниже четырех. Необходимо было проверить правильность этого положения, а также найти пути к устранению наблюдаемого явления и разработать условия фотометрического определения рения, при которых можно было бы повысить его чувствительность.

1. *О возможности образования роданидного комплекса Re (III) при восстановлении перрената хлоридом олова (II) в солянокислой среде.* Ранее спектофотометрическим исследованием системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+} - \text{SCN}$ было показано, что наиболее интенсивно окрашенный роданидный комплекс рения получается при восстановлении рения (VII) до рения (IV) хлоридом олова (II) в солянокислой среде в присутствии роданида [2]. Однако, добавление избытка олова (II) сверх стехиометрически необходимого его количества, приводило к снижению оптической плотности исследуемых растворов. Это явление могло быть объяснено как дальнейшим процессом восстановления рения (IV) с образованием менее интенсивно окрашенного роданидного комплекса рения (III), так и возникновением других, характерных для рения (IV) комплексных соединений со значительно меньшим молярным коэффициентом светопоглощения. Поэтому в первую очередь изучалась возможность образования роданидного комплексного соединения Re (III) при использовании в качестве восстановителя двуххлористого олова в солянокислой среде.

Исходными растворами служили растворы перрената калия и хлорида олова (II). Для получения соединения рения с валентностью равной трем раствор перрената в 4–5 н. HCl восстанавливался в присутствии избытка роданида добавлением рассчитанного количества раствора хлорида олова (II), т. е. с молярным отношением $\text{Re} : \text{Sn} = 1 : 2$. Затем исследовалась кривая светопоглощения этого раствора.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ—4а. Максимум светопоглощения наблюдается в области 420—430 мкм, и ход кривой в целом хорошо совпадает с кривой светопоглощения роданидного комплекса рения (IV), полученного в отсутствии избытка хлорида олова (II), что указывает на возможность образования одного и того же комплексного соединения (рис. 1).

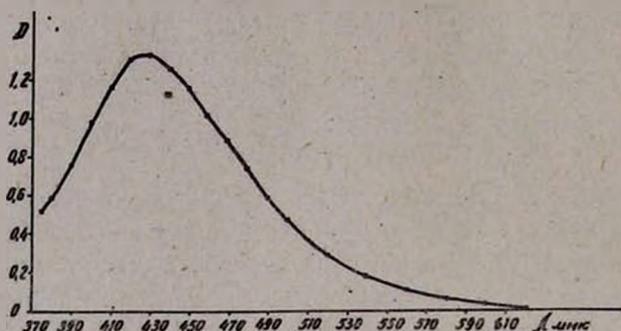


Рис. 1. Кривая светопоглощения раствора рений-роданидного комплексного соединения. (Молярное отношение $\text{Re (VII):Sn (II)} = 1:2$; $C_{\text{ReVII}} = C_{\text{SnII}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ М/л.

Однако могло возникнуть сомнение, что в растворах, где предполагалось образование роданидного соединения Re (III) , имело место окисление последнего в атмосферных условиях до (IV), чем и следовало объяснить аналогию кривых светопоглощения вышеуказанных двух растворов. Последующие опыты ставились в инертной атмосфере, что, однако, не изменило характера спектров поглощения растворов, содержащих Re (VII) и Sn (II) в молярном отношении этих компонентов, равном 1:2.

Сказанное приводит к выводу, что в описанных условиях образование роданидного комплекса рения (III) подтвердить не удалось и снижение оптической плотности солянокислых растворов, содержащих рений-роданидное комплексное соединение, следует объяснить тем, что в присутствии избытка SnCl_2 образуется некоторое количество хлоридного комплекса рения (IV), а именно, гексахлорорената или же соответствующих хлорсодержащих гидросококомплексов. Последние, обладая при 420 мкм значительно меньшим, чем роданидный комплекс рения молярным коэффициентом светопоглощения, снижают в заметной мере оптическую плотность исследуемого раствора. Короче говоря, при роданидном методе определения рения в солянокислой среде, создаются условия для сложного равновесия. Последнее определяется не только роданидным комплексом рения, а и его различными хлоридными комплексами типа $[\text{ReCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ [3].

Исходя из этого следовало ожидать, что в условиях, не благоприятствующих образованию гексахлороренат-иона, создастся возможность практически количественного образования рений-роданидного

соединения. Образование хлоридных комплексов рения (IV) имеет место в присутствии высокой концентрации хлор-иона, а также при использовании в качестве восстановителя хлорида олова (II). Следовательно повышение чувствительности роданидного метода определения рения может быть осуществлено в отсутствии или же при весьма ограниченном количестве хлор-иона. Поэтому дальнейшие эксперименты были посвящены исследованию роданидного метода определения рения в сернокислой среде.

Фотометрическое определение рения роданидным методом в сернокислом растворе. В одном из предыдущих сообщений указано, что для исследования рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе, восстановление перрената в Re (IV) проводилось сульфатом олова (II) [1]. Приготовление раствора сульфата олова (II) представляет собою трудоемкую и неудобную для каждодневной работы операцию. По-видимому, можно было достичь тех же результатов с применением сравнительно ограниченного количества хлорида олова (II).

Поскольку в присутствии избытка роданида, восстановление рения (VII) в рений (IV) осуществимо стехиометрическими количествами

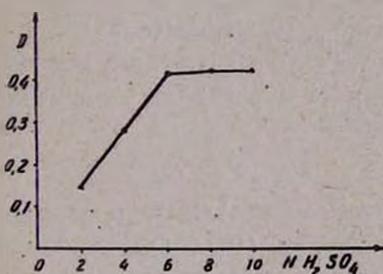


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения от концентрации серной кислоты. ($C_{NaSCN} = 0,2$ М).

олова (II), а в практике анализа приходится иметь дело с растворами рения, концентрация которых не превышает 10^{-4} М/л, достичь намеченной цели можно было бы и с использованием хлорида олова при условии, если концентрация его в испытуемом растворе не превысит 10^{-2} М/л. В этой связи была исследована зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения от концентрации серной кислоты в отсутствии большого избытка

хлорида олова. Во всех опытах концентрация последнего регулировалась в пределах 10^{-2} М.

Из приведенных на рисунке 2 данных следует, что в 6—8 н. растворе H_2SO_4 оптическая плотность раствора рений-роданидного комплексного соединения достигает своего максимума, а молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный на основании этой величины, оказался равным 32,000. Это значение вдвое больше аналогичной величины для солянокислых растворов и с точностью совпадает с данными, которые мы получили при использовании в качестве восстановителя сульфата олова (II) [1].

Далее были определены и другие оптимальные условия фотометрического определения рения в сернокислом растворе. Так, исследовалось влияние концентрации роданида, а также время, необходи-

Известия XVIII, 5—3

мое для достижения максимальной оптической плотности (рис. 3 и 4). Согласно данным, приведенным на рисунках 3 и 4, повышение концентрации роданида свыше 0,2 М в заметной мере не влияет на величину оптической плотности исследуемых растворов.

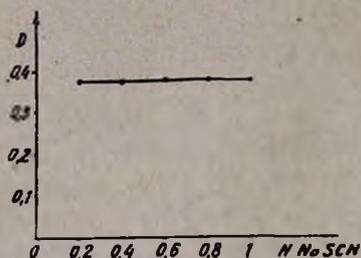


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплекса от концентрации роданида.

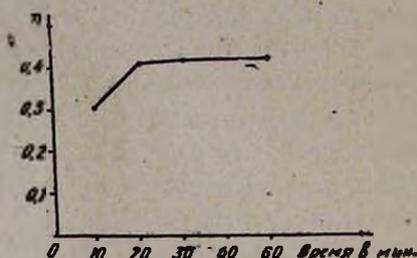


Рис. 4. Развитие оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения в серно-кислом растворе во времени.

Подчиняемость закону Беера наблюдается в довольно широком интервале концентраций.

Ход определения: в 25 мл мерную колбу последовательно прилить 10,86 мл 18,8 н. H_2SO_4 (в конечном объеме 8 н.), раствор перрената, 4 мл 20% $NaSCN$, 0,5 мл 3,5% раствора $SnCl_2$ и воды до метки.

В ы в о д ы

Установлено, что в присутствии избытка олова (II) и роданида перренат образует роданидный комплекс рения (IV). Образования соответствующих комплексов Re (III) подтвердить не удалось.

Показано, что при восстановлении перрената ограниченными количествами хлорида олова (II) в сернокислом растворе, чувствительность определения рения роданидным методом возрастает вдвое.

Найдены оптимальные условия фотометрического определения рения в сернокислом растворе.

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1965

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈՂԱՆԻԴԱՅԻՆ ՄԵՔՈՂՈՎ
ՄԾՄԲԱՔՔՎԱԿԱՆ ՄԻՋՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ ֆ ո լ ո յ մ

Հաստատված է, որ անագի (II) և ռողանիդի ալելցոլի ներկայութիւամբ պերրենատը առաջացնում է ռենիում (IV)-ի ռողանիդային կոմպլեքս: Ռենիում (III)-ի համապատասխան կոմպլեքսների առաջացումը հաստատել չի հաջողվել: Մծմրաթթվական լուծույթում պերրենատը անագի (II) քլորիդի

սահմանափակ քանակներով վերականգնելիս, ունիումի առդանիդային մեթո-
դով որոշման զգալունությունը աճում է երկու անգամ: Հաստատված են
ժժմրաթթվական լուծույթում ունիումի ֆոտոմետրիկ որոշման օպտիմալ
պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Известия АН АрмССР, ХН 17, 298 (1964).
2. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Известия АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964); Н. Иорданов, М. Павлова, ЖАХ 18, 221 (1964).
3. E. K. Maun, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 72, 2254 (1950); L. C. Rulfs, R. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 77, 4505 (1955).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934.2+547.316.4

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

Исследование процесса гидратации винилацетилена
в метилвинилкетон серноокислыми растворами
закиси меди

III. Влияние различных факторов на скорость образования метилвинилкетона

В предыдущих работах [1] было изучено взаимодействие винилацетилена с серноокислыми растворами закиси меди в зависимости от кислотности среды, концентрации одновалентной меди, парциального давления винилацетилена и температуры. Полученные закономерности позволили выяснить роль отдельных компонентов и факторов в процессе растворения винилацетилена.

Настоящая работа имела цель установить кинетические закономерности гидратации винилацетилена в динамических условиях.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в динамических условиях в реакторе со стеклянным фильтром Шотта № 1, при скорости пропускания газообразного винилацетилена 15 л/час через 100 г раствора. Выбранная скорость и конструкция реактора обеспечивали проведение процесса в кинетической области без диффузионного торможения.

Протекание процесса в кинетической области было доказано двумя путями: 1) по кривым скорости растворения винилацетилена было установлено, что скорость процесса растворения примерно в десять раз превышает скорость превращения винилацетилена; поэтому процесс диффузии не может лимитировать процесс гидратаций; 2) при увеличении скорости подачи винилацетилена в два раза производительность каталитического раствора увеличивается всего на 2% за счет увеличения парциального давления винилацетилена с уменьшением глубины превращения.

Продукты реакции поглощались в двух последовательно соединенных поглотителях, термостатируемых при температуре 10°. Водный конденсат анализировался на содержание метилвинилкетона оксимным и полярографическим методами. Скорость образования метилвинилкетона определялась в зависимости от следующих факторов: концен-

трации закиси меди и серной кислоты, парциального давления винилацетилена и температуры.

На рисунке 1 представлены результаты опытов по влиянию взятого количества закиси меди в процентах на скорость образования метилвинилкетона при постоянной кислотности раствора 25% H_2SO_4 и 95°.

Как видно из рисунка скорость образования метилвинилкетона есть нелинейная функция исходной концентрации закиси меди

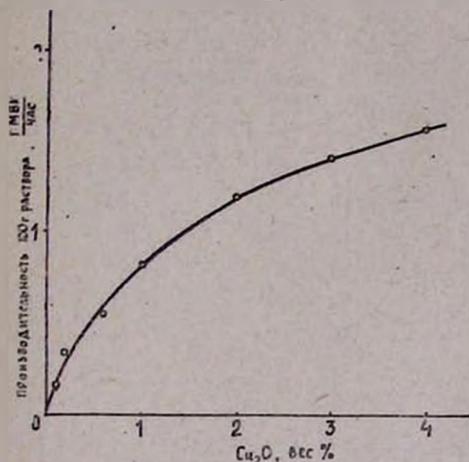
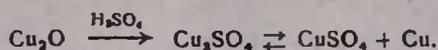


Рис. 1. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от исходной концентрации Cu_2O при постоянной концентрации H_2SO_4 , 25% и t 95°.

$W = f[Cu_2O]$. Найденную зависимость можно объяснить путем рассмотрения химизма поведения закиси меди в сернокислых растворах. В предыдущих работах [1] было показано, что при взаимодействии закиси меди с серной кислотой образуются ионы двухвалентной, одновалентной меди и металлическая медь.



По нашим данным [1] катализатором гидратации винилацетилена являются ионы одновалентной меди. Скорость образования метилвинилкетона можно представить через концентрацию

сернокислой закиси меди в следующем виде: $W = k [Cu_2SO_4]$.

Согласно правилу Пурбэ [2] между ионами одновалентной и двухвалентной меди, в условиях равновесия системы $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$, существует соотношение $\frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]} = 10^{-6}$, откуда $[Cu^+] =$

$= 10^{-3} \sqrt{[Cu^{2+}]}$. Поскольку $[Cu_2SO_4]$ мала по сравнению с $[CuSO_4]$, то можно допустить, что $[Cu_2O] \cong [CuSO_4]$, тогда $[Cu^+] = 10^{-3} \sqrt{[Cu_2O]}$.

Таким образом, для скорости образования метилвинилкетона в зависимости от исходной концентрации закиси меди получаем уравнение: $W = k [Cu_2O]^{0.5}$, которое согласуется с эмпирически найденной зависимостью, приведенной на рисунке 2.

При исследовании влияния серной кислоты на скорость образования метилвинилкетона концентрация ее варьировалась от 10 до 30%. Взятое количество закиси меди оставалось постоянным = 2%, температура 90°. Указанная зависимость приведена в таблице 1.

Путем графической обработки этих данных в логарифмических координатах был найден показатель степени при концентрации серной кислоты в уравнении скорости образования метилвинилкетона $W = k [H_2SO_4]^n$, равный 1.83.

Если принять во внимание каталитическое действие кислот на ряд химических реакций, которое определяется способностью кислоты отдавать протон основанию и характеризуется величиной кислотности h_0 [3], то зависимость скорости образования метилвинилкетона от

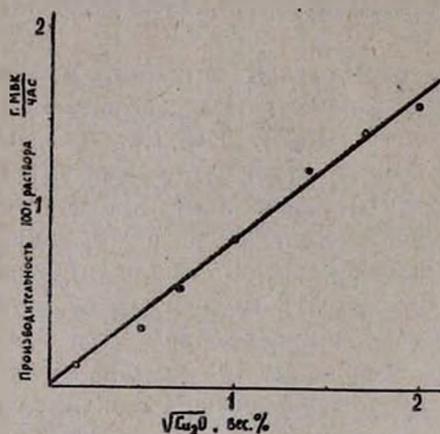


Рис. 2. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от $\sqrt{C_{H_2SO_4}}$ при $H_2SO_4 = 25\%$, $t = 95^\circ$.

Таблица

Влияние концентрации серной кислоты на скорость образования метилвинилкетона при $C_{C_2O} = 2\%$, $t = 90^\circ$, $P_{BA} = 241$ мм рт. ст.

Вес. % H_2SO_4	МВК г	
	1000 г H_2O в кат. час	
10	1,60	
15	2,82	
20	6,40	
25	12,80	
30	19,80	

кислотности выразится уравнением первого порядка. Взаимосвязь концентрации серной кислоты и кислотности h_0 в широком диапазоне температур $20-80^\circ$ показана в работе Гельбштейна, Щеглова и Темкина [4]. На рисунке 3 изображена зависимость скорости образования метилвинилкетона от кислотности h_0 в логарифмических координатах. Как видно из рисунка экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с углом наклона 45° . Таким образом, скорость образования метилвинилкетона прямо пропорциональна величине кислотности h_0 .

Для установления порядка реакции гидратации по винилацетилену варьировались парциальные давления винилацетилена над каталитическим раствором путем пропускания через раствор газовой смеси винилацетилен-аргон при различных соотношениях. При при-

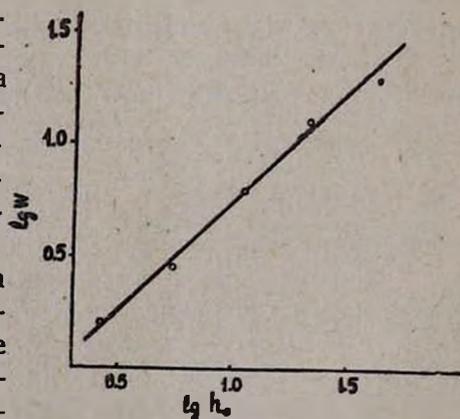


Рис. 3. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от кислотности h_0 .

готовлении смеси винилацетилен-аргон в широком диапазоне концентрации винилацетилена в железной емкости на 300 л при избыточном давлении 300—400 мм происходили взрывы, которые по всей вероятности, вызывались каталитическим

действием железа на процесс окисления винилацетилена в присутствии следов кислорода. Поэтому пришлось отказаться от указанного способа приготовления смеси и заменить его подачей в реактор потоков винилацетилена и аргона (по реометрам), смешивая их у ввода в увлажнитель перед реактором. Опыты проводились при постоянном общем давлении над раствором 680 мм рт. ст. Парциальное давление винилацетилена над раствором определялось по разности общего давления и давления водяных паров при заданных условиях с учетом концентрации винилацетилена в исходной смеси. Давление водяных паров над раствором состава: 25% H_2SO_4 и 2% Cu_2O при температуре 90° составляло 439 мм рт. ст.

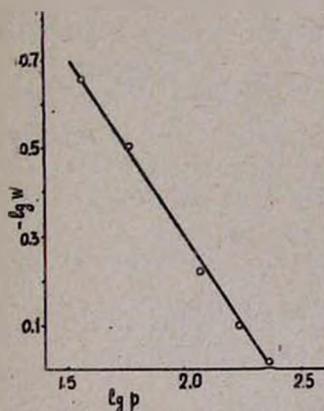


Рис. 4. Зависимость скорости образования метилвинилкетона (W) от парциального давления винилацетилена (P) в растворе состава: 2% Cu_2O и 25% H_2SO_4 , при t 90° и $P_{общ.} = 680$ мм рт. ст.

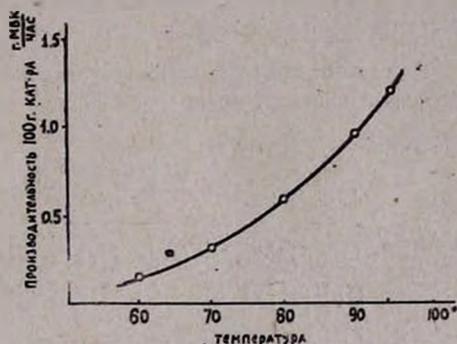


Рис. 5. Зависимость скорости образования метилвинилкетона от температуры в растворе состава: 2% Cu_2O , 25% H_2SO_4 при $P_{общ.} = 680$ мм рт. ст.

Наклон кривой (рис. 4 $\lg \alpha = 0,83$) показывает, что скорость образования метилвинилкетона пропорциональна парциальному давлению винилацетилена в степени 0,83. Повышение парциального давления винилацетилена сверх 200 мм приводит к образованию побочных продуктов и осмолению раствора, искажающих наблюдаемую закономерность.

Зависимость скорости образования метилвинилкетона от температуры представлена на рисунке 5. При изменении температуры от 60° до 80° температурный коэффициент скорости реакции $\frac{W_{t+10}}{W_t} = 2$. Выше 80° наблюдается отступление от указанной закономерности,

вызванное как уменьшением парциального давления винилацетилена над раствором за счет увеличения упругости паров воды, так и уменьшением растворимости винилацетилена, что не компенсируется ростом скорости образования метилвинилкетона. Темпе-

ратура выше 95° не испытывалась в связи со значительным осмолением продуктов реакции.

В ы в о д ы

Скорость образования метилвинилкетона пропорциональна первой степени парциального давления винилацетилена (до 200 мм рт. ст.), прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации взятого количества закиси меди, с некоторым приближением пропорциональна квадрату концентрации серной кислоты или прямо пропорциональна кислотности h_0 .

Установлен температурный коэффициент скорости реакции $\frac{W_{1+10}}{W_1} = 2$ в интервале 60—80°. С повышением температуры до 95° температурный коэффициент понижается до величины 1,26.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 II 1965

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան և Ա. Ն. Լյուբիմովա

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՄԱՐԱԹԵՔ ՊՂՆՁԻ ԾԾՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՎ

III. Տարբեր ֆակտորների ազդեցությունը մերիվինիլկետոնի առաջացման արագության վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետիլենի պարզիալ ճնշման, պղնձի ենթօքսիդի կոնցենտրացիայի, թթվալնության և ջերմաստիճանի ազդեցությունը վինիլացետիլենը մեթիլվինիլկետոնի հիդրատացնելու պրոցեսի վրա, ընդ որում հալտնաբերված են հետևյալ կինետիկական օրինաչափությունները:

Թեթիվինիլկետոնի առաջացման արագությունը համեմատական է վինիլացետիլենի պարզիալ ճնշման առաջին աստիճանին (մինչև սնդիկի 200 մմ սյան), ուղիղ համեմատական է պղնձի ենթօքսիդի վերցրած քանակության կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին և համեմատական է թթվալնությանը:

Հաստատված է 60—80° ջերմաստիճանային ինտերվալում մեթիլվինիլկետոնի առաջացման արագության ջերմաստիճանային գործակիցը: Ջերմաստիճանը մինչև 95° բարձրանալիս, գործակիցն իջնում է մինչև 1,26 մեծությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, 17, 398 (1964); 18, 360 (1965).
2. Н. И. Милютин, ЖПХ 34, 848 (1961).
3. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932). А. И. Шаменштейн, Теория кислот и оснований. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949.
4. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ДАН СССР, 107, 108 (1956).

УДК 547.317.8

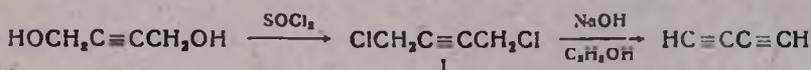
Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян и Н. С. Арутюнян

Исследования в области соединений диацетиленового ряда*

IV. О методах получения диацетилена

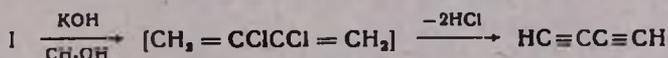
Наилучшим методом лабораторного получения диацетилена до 1939 года служили реакции окисления медного производного ацетиленового хлорной медью [2] и разложения диацетиленида меди 2%-ной соляной кислотой [3]. Однако, из-за бифункциональности ацетиленида меди получить этим способом диацетилен с хорошим выходом не удается вследствие образования в больших количествах более высокомолекулярных продуктов.

Описано [4] получение диацетилена отщеплением двух молекул хлористого водорода от 1,4-дихлорбутина-2 спиртовым раствором едкого натра при 75°:



Гербертс [5] осуществлял отщепление хлористого водорода водно-спиртовым раствором едкого натра в токе азота, указывая при этом на возможность получения диацетилена с почти количественным выходом. Хотя этот способ сравнительно удобен и в настоящее время широко применяется в лабораторной практике, однако как нам, так и другим авторам не удалось получить диацетилен по этому способу с выходом более чем 60%. Некоторые изменения в методике [5] дегидрохлорирования не привели к заметному повышению выхода диацетилена [6].

Имеются два взгляда на механизм отщепления хлористого водорода от 1,4-дихлорбутина-2. Шостаковский и Хоменко [7] предполагают, что образование диацетилена является результатом дегидрохлорирования 2,3-дихлорбутадиена-1,3, промежуточное образование которого допускается вследствие изомеризации дихлорбутина:

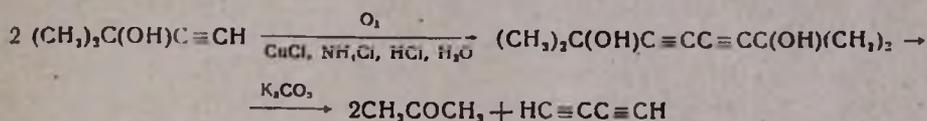


Располагая 2,3-дихлорбутадиеном-1,3, мы попытались дегидрохлорировать его в условиях получения диацетилена из дихлорбутина

* Предыдущие сообщения этой серии см. [1].

мерах щелочного расщепления четвертичных солей с хлорбутенильным радикалом [14]. Так как дичетвертичные соли (II и III) сравнительно легко синтезируются исходя из продукта бромирования хлоропрена—1,4-дибром-2-хлорбутена-2, то получение диацетилен вышеуказанным путем рекомендовалось для его лабораторного приготовления.

Из других реакций, приводящих к образованию диацетилен; для лабораторного получения может представить интерес и реакция расщепления диацетиленовых гликолей. 2,7-Диметилоктадин-3,5-диол-2,7, который получается с почти количественным выходом окислительной димеризацией третичного ацетиленового спирта—диметилэтилкарбинола [15], легко расщепляется на ацетон и диацетилен действием щелочных агентов [16].

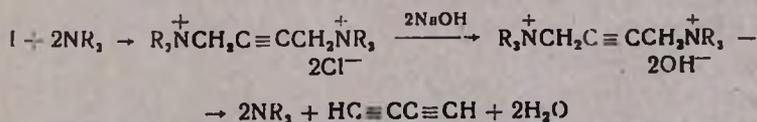


Однако, в результате получается трудно разделяемая смесь ацетона и диацетилен. Выделение диацетилен разбавлением смеси водой или вымораживанием приводит к значительной потере диацетилен.

Учитывая некоторые преимущества указанных трех способов получения диацетилен—дегидрогалогенированием 1,4-дихлорбутина-2 и 1,4-дибром-2-хлорбутена-2, расщеплением 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7, мы занялись их уточнением и дальнейшим усовершенствованием.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2 осуществлялось действием водного раствора едкого натра в присутствии третичных аминов, взятых в качестве катализатора. Лучшие выходы (79%) диацетилен были получены при проведении реакции с 40%-ным водным раствором едкого натра с катализатором—диметилизоамиламином. В случае других третичных аминов (триэтиламин, диметил- и диэтиламин) выход диацетилен значительно снижается.

Образование диацетилен при каталитическом действии третичных аминов и водной щелочи на дихлорбутин является результатом образования дичетвертичной соли и ее щелочного расщепления согласно реакции [13]:



При дегидрохлорировании дихлорбутина в отсутствие третичного амина в тех же условиях (при 70—80° 40%-ным водным раствором едкого натра) образования диацетилен не наблюдалось.

С целью усовершенствования метода получения диацетилен из хлоропрена [13] нами в качестве исходного вещества вместо 1,4-ди-

бром-2-хлорбутена-2, являющегося сильным лакриматором, был выбран 1,2,4-трихлорбутен-2, получение которого с 66,7%-ным выходом непрерывным хлорированием хлоропрена разработано в нашей лаборатории [17].

Дегидрохлорирование 1,2,4-трихлорбутена-2 велось при помощи водного раствора едкого натра в присутствии диметиламина. При одновременной медленной подаче избытка 40%-ного водного раствора едкого натра и 1,2,4-трихлорбутена-2 к 0,5 моля диметиламина удалось превратить 2 моля трихлорида в диацетилен с 40,6%-ным выходом. Процесс получения диацетилена сопровождается значительным осмолением. В специальном опыте при проведении щелочного расщепления дичетвертичной соли из стехиометрических количеств амина (1 моль) и трихлорида (0,5 моля) в условиях, указанных в вышеприведенной работе [13], выход диацетилена не превышал 44,5%, тогда как 87% третичного амина было получено обратно.

Используемый катализатор — диметиламин приготовлялся описанным ранее методом [13] с той лишь разницей, что в качестве исходных продуктов были взяты 1,4-дихлорбутин-2 и 1,2,4-трихлорбутен-2. При этом улучшен способ получения 1,4-ди-(диметиламино)бутина-2, исходя из 1,4-дихлорбутина [18].

Для выбранного нами третьего способа получения диацетилена исходный 2,7-диметилоктадин-3,5-диол-2,7 получался с выходом 94,3% из диметилэтилкарбинола опубликованным ранее видоизмененным методом окислительной димеризации [1]. Расщепление октадиндиола на ацетон и диацетилен проводилось способом, указанным Залькиндо с сотрудниками [16].

Выделение диацетилена из ацетон-диацетиленовой смеси нами проводилось через комплекс диацетилена с полухлористой медью. В раствор полухлористой меди и хлористого аммония в концентрированной соляной кислоте прибавлялась при 0° смесь ацетона и диацетилена. Образовавшийся комплекс выделялся и разлагался отдельно нагреванием в 15%-ной соляной кислоте. Выход диацетилена, рассчитанный на исходный диацетиленовый гликоль, составляет 53,8%. По данным литературы [19] диацетилен в аналогичных условиях почти не реагирует с хлористым водородом. Отдельным опытом показано, что разложением диацетиленового комплекса, полученного из чистого диацетилена, последний регенерируется с 87%-ным выходом.

По всем трем способам диацетилен получается в хроматографически чистом состоянии.

Экспериментальная часть

Получение диацетилена дегидрохлорированием 1,4-дихлорбутина-2 методом, видоизмененным Гербертсом [5]. 60 г 1,4-дихлорбутина-2 [7] (т. кип. 68—69° при 17 мм) дегидрохлорировались в условиях, указанных Гербертсом. Получено 13,5 г диацетилена (т. пл. —36°). Выход 55,3%.

Действие водно-спиртового раствора едкого натра на 2,3-дихлорбутадие-1,3. Опыт с 2,3-дихлорбутадием проводился в тех же условиях и с теми же количествами в присутствии 2,5—3 г *n*-трет.-бутилкатехина в качестве стабилизатора. Выделения диацетилен не наблюдалось. Реакционная смесь перегнана с водяным паром. Масляный слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено обратно 25,5 г 2,3-дихлорбутадиена с т. кип. 40—45° при 80 мм и 3,2 г вещества с т. кип. 90—94° при 94 мм, n_D^{20} 1,4590, которое ближе не изучалось. В реакционной колбе осталось значительное количество полимера дихлорбутадиена. В отсутствии стабилизатора в тех же условиях дихлорбутадие-1,3 полностью полимеризовался.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии диметилизоамиламина.

а) Получение диметилизоамиламина. К раствору 100 г диметиламина в 55 мл воды при перемешивании прибавлялось по каплям 61,5 г (0,5 моля) 1,4-дихлорбутина-2 при охлаждении водой во избежание повышения температуры выше 25°. После 6-часового перемешивания смесь оставалась на 3 дня. Затем масляный слой отделялся, водный слой несколько раз экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к масляному слою и сушились сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 55,6 г (79,4%) 1,4-ди-(диметиламино)-бутина-2 с т. кип. 91—92° при 31 мм, n_D^{20} 1,4558, d_4^{20} 0,8547. Полученные физические константы близки к данным, приведенным в литературе [18, 20].

Получение диметилизоамиламина из 1,4-ди-(диметиламино)-бутина-2 осуществлялось путем щелочного расщепления дичетвертичной соли, образовавшейся при действии изоамилбромид на ди-(диметиламино)-бутин способом, указанным в литературе [13].

б) Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2. В круглодонную трехтубусную колбу, снабженную термометром, капельной воронкой, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, бралось 200 г 40%-ного водного раствора едкого натра, 3 г йодистого калия и 23 г (0,2 моля) диметилизоамиламина (т. кип. 110—112° при 680 мм). Поддерживая температуру смеси при 70—80°, по каплям прибавлялось 61,5 г (0,5 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в течение 1,5 часа. По мере прибавления дихлорбутина наблюдалось выделение диацетилен. После прибавления всего дихлорбутина нагревание и перемешивание продолжалось 0,5 часа, после чего система продувалась азотом (2,5—3 л). В змеевике, охлажденном до -35°, присоединенном к верхнему концу обратного холодильника через водный счетчик и хлоркальциевую трубку, конденсировалось 19,8 г диацетилен. Выход 79,2%. Содержимое реакционной колбы перегонялось с водяным паром. Отгон насыщался едким натром, выделившийся масляный слой отделялся, а водный слой экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к масляному слою, сушились едким натром и перегонялись. Об-

ратно получено 19,4 г диметилизоамиламина (т. кип. 108—112° при 680 мм), что составляет 84,3% от взятого количества.

Чистота полученного диацетиленов проверялась на хроматографе ХТ—2М; хроматограмма показывала отсутствие посторонних пиков.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутин-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии триэтиламина, диметил- и диэтиланилина. Опыты проводились в условиях, аналогичных вышеописанному опыту, с той лишь разницей, что на 0,25 моля дихлорбутин бралось 0,2 моля амина. При использовании триэтиламина получено 2,5 г (20%) диацетиленов, диметиланилин—3,1 г (24,8%) диацетиленов, а в случае диэтиланилин—3,8 г (30,4%) диацетиленов. Во всех случаях значительная часть дихлорбутин осмолелась.

В отдельном опыте к 100 г 40%-ного водного раствора едкого натра прибавлено по каплям 30,8 г (0,25 моля) дихлорбутин при температуре 70—80°. При этом выделения диацетиленов не наблюдалось.

Дегидрохлорирование 1,2,4-трихлорбутен-2 водной щелочью в присутствии диметилизоамиламина. Катализатор—диметилизоамилин здесь получался исходя из 1,2,4-трихлорбутен-2, таким же путем, как и из 1,4-дибром-2-хлорбутен-2 [13]. Опыты проводились подобно опыту дегидрохлорирования дихлорбутин. В реакционную колбу бралось 57,5 г (0,5 моля) диметилизоамиламина, 5 г воды и 5 г йодистого калия. При непрерывном перемешивании и нагревании смеси на водяной бане (80—85°) из капельной воронки в течение 8 часов прибавлялось 320 г (2 моля) 1,2,4-трихлорбутен-2 по 40 г (0,25 моля) в час. Спустя 30 минут с начала подачи трихлорида при слабом токе азота из другой воронки подавалось 800 г 40%-ного водного раствора едкого натра со скоростью 100 г/час. С момента подачи раствора едкого натра наблюдалось выделение диацетиленов. После подачи всего количества трихлорида и щелочи смесь нагревалась и перемешивалась еще 1 час. В змеевке конденсировалось 40,6 г (40,6%) диацетиленов. В реакционной колбе наблюдалось значительное осмоление. Исходный диметилизоамилин выделялся обратно, как описано в опыте по дегидрохлорированию 1,4-дихлорбутин-2, в количестве 33 г (59,7% от исходного).

Чистота полученного диацетиленов проверялась на хроматографе ХТ—2М; в хроматограмме отсутствовали посторонние пики.

Получение и расщепление действием водной щелочи хлористого (1,4-диметилизоамиламмоний)-2-хлорбутен-2. В реакционную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, взято 115 г (1 моль) диметилизоамиламина, 10 г воды и 10 г йодистого калия, а затем 80 г (0,5 моля) 1,2,4-трихлорбутен-2. Охлаждением снаружи водой температура реакции поддерживалась в интервале 50—60°. В течение 30 минут реакция закончилась и содержимое колбы полностью превратилось в коричневую массу. Температуру реакции довели до 80° нагреванием на водяной бане, и при перемешивании из капельной

воронки в течение 1 часа прибавили 160 г 50%-ного водного раствора едкого натра. По мере прибавления водной щелочи выделялся диацетилен, который конденсировался в змеевике, охлажденном до -35° , соединенном с верхним концом обратного холодильника через хлоркальциевую трубку и сернокислотный счетчик с 10—15%-ной кислотой. Перемешивание и нагревание (до 90°) продолжалось еще 20—30 минут до прекращения выделения диацетилен. Получено 11,1 г (44,5%) диацетилен.

Полученный в результате расщепления обратно диметилизоамиламин выделялся, как описано в предыдущих опытах. Выделено 100,5 г диметилизоамиламина (87,4% от взятого количества).

Получение диацетилен расщеплением 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7. а) *Получение 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7.* В раствор 50 г полухлористой меди и 100 г хлористого аммония в 250 мл воды пропускался кислород для окисления части взятого количества полухлористой меди (привес 3,1 г), а затем в течение 10—15 минут по каплям прибавлено 33,6 г диметилэтинилкарбинола (т. кип. $98-100^{\circ}$ при 680 мм) до полного восстановления катализаторной жидкости (до слабо золотистого цвета). Карбинол был взят с расчетом 2 моля на 1 г-атом поглощенного кислорода с малым избытком, учитывая возможность окисления кислородом воздуха катализатора при приготовлении. По мере добавления карбинола катализаторный раствор насыщался кристаллами 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7. Диацетиленовый гликоль отделен от катализаторной жидкости отсасыванием, промыт разбавленной (3—5%-ной) соляной кислотой, высушен и перекристаллизован из бензола. Выделено 31,3 г (94,3%) белоснежных легких кристаллов с т. пл. $131-132^{\circ}$, что соответствует литературным данным [15]. Катализаторный раствор после удаления из него диацетиленового гликоля применялся повторно.

б) *Расщепление 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 [16].* В колбу с дефлегматором (40 см), соединенным с холодильником и приемником, помещена растертая в мелкий порошок смесь 35 г 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 и 60 г поташа. Смесь медленно нагревалась на масляной бане так, чтобы отгонялась жидкость при температуре $52-58^{\circ}$ (показание термометра на дефлегматоре). В приемнике собралось 26,6 г жидкости — смеси диацетилен и ацетона. В змеевике, охлажденном до -35° , соединенном с отводом приемника, ничего не конденсировалось. Выделение газа незначительно (с раствором Илосвая образует кирпичнокрасный осадок).

в) *Выделение диацетилен из смеси с ацетоном.* Раствор 65 г полухлористой меди, 20 г хлористого аммония и 3 г солянокислого гидроксилamina в 500 мл 35%-ной соляной кислоты взбалтывался в теплом состоянии в закрытой колбе с 5—10 г медного порошка до полного восстановления. К полученной таким образом золотистого цвета жидкости при охлаждении до 0° постепенно прибавлялось 26,6 г вышеуказанной смеси диацетилен и ацетона. После нескольких часов

стояния реакционной смеси выпадает осадок белого цвета (комплекс диацетилен с полухлористой медью). Осадок отфильтровывался, помещался в колбу с обратным холодильником, верхний конец которого присоединялся через хлоркальциевую трубку к змеевику, охлажденному до -35° , добавлялась 15%-ная соляная кислота (до покрытия осадка), и смесь нагревалась на водяной бане. В змеевике конденсировалось 5,6 г чистого диацетилен (т. кип. 9° , т. пл. -36°), выход которого, рассчитанный на взятый диацетиленовый гликоль, составляет 53,8%. Чистота полученного диацетилен проверялась на хроматографе ХТ—2М; в хроматограмме отсутствовали посторонние пики.

В одном аналогичном опыте выделения диацетилен было взято 8,3 г чистого диацетилен. После разложения комплекса получено обратно 7,2 г диацетилен, что составляет 87,2% от первоначального количества.

В ы в о д ы

Критически рассмотрены литературные данные, относящиеся к лабораторным методам получения диацетилен.

Показано, что при дегидрохлорировании 1,4-дихлорбутин-2 диацетилен образуется не через 2,3-дихлорбутадие-1,3. Образование диацетилен является результатом 1,4-отщепления двух молекул хлористого водорода от дихлорбутин.

Предложен видоизмененный способ получения диацетилен из 1,4-дихлорбутин-2, заключающийся в действии водного раствора едкого натра в присутствии третичного амина в качестве катализатора. Этим способом диацетилен удается получить с выходом 79%.

Разработан одностадийный способ получения диацетилен из продукта хлорирования хлоропрена—1,2,4-трихлорбутен-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии диметилизоамилина в качестве катализатора. 1,2,4-Трихлорбутен-2 для получения диацетилен использован впервые. Показана возможность использования реакции расщепления диацетиленового гликоля—2,7-диметилоктадидин-3,5-диола-2,7 для лабораторного получения диацетилен, причем диацетилен выделен из ацетон—диацетиленовой смеси через его комплекс с полухлористой медью.

Всеми указанными способами диацетилен получен в хроматографически чистом виде.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов —

ВНИИПолимер

Поступило 17 II 1965

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան և Ն. Ս. Հաբուբյունյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. Դիացետիլենի ստացման մեթոդների մասին

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Բննարկված են դիացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակների վերաբերյալ գրական տվյալները և կատարված են հետազոտություններ այդ եղանակներից լավագույնների կատարելագործման ուղղությամբ:

Առաջարկված է 1,4-դիքլորբուտին-2-ից դիացետիլենի ստացման նոր եղանակ՝ կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ազդմամբ, երրորդային ամինի՝ որպես կատալիզատորի, ներկալուծվածք: Այս եղանակով հաջողվում է դիացետիլեն ստանալ 70% ելքով, որը զգալի գերադանցում է 1,4-դիքլորբուտին-2-ից գրականության մեջ հայտնի եղանակով ստացման ելքին:

Մշակված է քլորոպրենի քլորացման պրոդուկտ 1,2,4-տրիքլորբուտեն-2-ից, կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ազդմամբ, մեկ ստադիայով դիացետիլենի ստացման եղանակ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով դիմեթիլիդոամիլամինը: 1,2,4-Տրիքլորբուտեն-2-ը դիացետիլենի ստացման համար օգտագործված է առաջին անգամ:

Ցուլց է տրված, որ դիացետիլենային գլիկոլ՝ 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիոլ-2,7-ի ճեղքման ոեակցիան կարելի է օգտագործել որպես դիացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակ, ընդ որում դիացետիլենը անջատված է ղժվար բաժանելի ացետոն-դիացետիլենային խառնուրդից նրա և միավալենտ պղնձի քլորիդի կոմպլեքսի ստացման և քայքայման միջոցով:

Գործադրած բոլոր եղանակների ղեկավարում դիացետիլենն ստացվում է քրոմատոգրաֆիկորեն մաքուր վիճակում:

Աշխատանքում միաժամանակ ցուլց է տրված, որ դիացետիլենի ստացումը 1,4-դիքլորբուտին-2-ից 2,3-դիքլորբուտադիին-1,3-ի միջանկյալ առաջացմամբ բացատրող տեսակետը չի համապատասխանում իրականությանը: Հիմնավորված է այն կարծիքը, որ դիացետիլենի առաջացումն արդյունք է երկու մոլեկուլ քլորջրածնի 1,4-պոկման 1,4-դիքլորբուտին-2-ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР 16, № 1, 17, № 4, 103 (1953); 21, № 3, 107 (1955).
2. A. A. Noyes, C. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc. 19, 125 (1897).
3. F. Straus, L. Kollek, Ber., 59, 1672 (1926).
4. E. Keyssner, E. Eichler, Герм. пат. 740637 (1939); Zbl., 1944, II, 163.
5. T. Herbets, Ber., 85, 475 (1952).
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН СССР, 114, 1250 (1957); J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. S. Whitting, J. Chem. Soc. 1951, 44 [C. A., 45, 8440 (1951)].
7. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 519; 1961, 1098.

8. Т. Л. Джекобс, „Органические реакции“ под ред. Р. Адамса, Сб. 5, ИЛ, Москва, 1951, 22.
9. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, № 3, 111 (1948).
10. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 306 (1964).
11. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955); А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, 9, № 8, 25 (1956).
12. А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Э. М. Аракелян, С. Б. Геворкян, И. К. Мирзоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 429 (1962).
13. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 37, 614 (1957).
14. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурибов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
15. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937).
16. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 9, 561 (1939).
17. Г. М. Мкрян, Н. А. Пипизин, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).
18. A. W. Johnson, J. Chem. Soc. 1946, 1009.
19. T. Herberts, Ber., 82, 541 (1959).
20. В. О. Бабаян, ДАН АрмССР, 18, № 2, 41 (1954).

УДК 542.955+547.295+547.313.5

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус и Т. А. Каал

Реакции карбалкокислирования

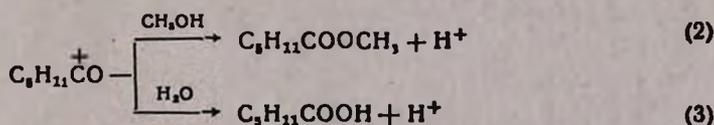
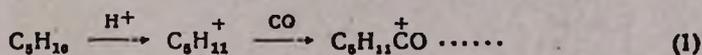
1. Гидрокарбметоксилирование пентена-1 при помощи муравьиной кислоты

Ранее была описана реакция карбметоксилирования насыщенных алифатических спиртов муравьиной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола [1]. Муравьиная кислота применена и в реакциях карбоксилирования [2].

В настоящей работе изложены результаты исследования реакции гидрокарбметоксилирования олефинов в аналогичных условиях на примере пентена-1. Изучена зависимость протекания реакции от ряда условий ее проведения.

В результате реакции получают смеси метиловых эфиров карбоновых кислот, в основном α,α -диметилмасляной и α -этилмасляной наряду с соответствующими свободными кислотами.

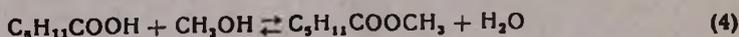
Схему процесса можно представить следующим образом:



Радикал C_5H_{11} в конечных продуктах имеет строение $-(C_2H_5)(CH_2)_2C-$ и $(C_2H_5)_2CH-$. Вода образуется разложением муравьиной кислоты и содержится в примененных серной и муравьиной кислотах.

При варьировании условий реакции ставилось целью усиление избирательного ее протекания в сторону образования сложных эфиров по реакции (2) и ослабление образования карбоновых кислот по реакции (3). Представлялось, что этого можно достигнуть: а) изменением температуры реакции в первой стадии (1), б) внесением меньших количеств воды в реакционную зону вместе с серной кислотой, т. е. применением кислоты большей концентрации, а также связыванием воды в реакционной смеси при помощи гидрофильного реагента, например фосфорного ангидрида, изменением молярного отношения H_2SO_4/C_5H_{10} , скорости добавления олефина к серной кислоте, количества и концентрации муравьиной кислоты и, наконец в) увеличением относительного количества метанола, добавляемого во второй

стадии, с тем, чтобы сдвинуть равновесие реакции (4) вправо и усилить протекание реакции



(2) за счет реакции (3).

Влияние температуры реакции в первой стадии исследовано в интервале от 15 до -5° (табл. 1). При понижении температуры выход сложных эфиров возрос вдвое, а выход карбоновых кислот понизился более чем втрое. Поскольку количество воды, внесенной в реакционную среду вместе с серной и муравьиной кислотами, оставалось неизменным, можно сделать вывод о том, что карбоновые кислоты частью образуются уже в первой стадии процесса (1) путем гидролиза ацилий-ионов.

Понижение температуры приводит также к понижению выхода эфира α,α -диметилмасляной за счет α -этилмасляного эфира, что указывает на ослабление процессов изомеризации.

Влияние молярного отношения серной кислоты и олефина исследовано в интервале от 4 до 8 (табл. 1). При повышении этого отношения выход эфиров и содержание эфира α,α -диметилмасляной кислоты в продуктах реакции возрастали более чем вдвое.

Таблица

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от температуры реакции в первой стадии, от отношения H_2SO_4/C_8H_{11} , и от скорости прибавления олефина

Т. реакци., °C	Молярное отношение $H_2SO_4:C_8H_{10}$	Скорость при- бавления пентена-1, моль/час	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси метилового эфира кислот, %		
			сложных эфиров	карбоно- вых кис- лот	суммар- ный	α,α -диметил- масляной	α -этил- масляной	высших кислот
-5	—	—	56,4	15,3	71,7	41	44	15
-1	—	—	55,4	15,6	71,0	33	41	26
3	—	—	58,0	28,9	81,9	42	44	14
10	—	—	36,8	39,5	75,8	46	32	22
15	—	—	27,7	53,4	81,0	48	27	25
—	4	—	26,1	13,9	40,0	20	43	37
—	6	—	42,2	37,3	79,5	34	49	17
—	8	—	53,0	28,9	81,9	42	44	14
—	—	0,5	53,0	28,0	81,9	42	44	14
—	—	1,0	36,8	38,9	75,7	47	41	12
—	—	1,5	41,4	29,8	71,2	49	38	13
—	—	2,0	29,0	44,4	71,4	43	45	12

Влияние концентрации серной кислоты изучено в интервале от 91,5 до 97,5% (табл. 2). Ее повышение привело к резкому возрастанию выхода сложных эфиров и снижению выхода карбоновых кислот.

Повышение молярного отношения $CH_3OH:C_8H_{10}$ (табл. 2) от 7,5 до 15 приводит к резкому возрастанию выхода сложных эфиров в 1,7 раза за счет карбоновых кислот. Несколько повышается и об-

Таблица 2

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от концентрации серной кислоты и молярного отношения $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Количество молей H_2SO_4	Концентрация серной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α , α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
$\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = 1:7,5$							
7,26	91,5	36,0	43,1	79,1	35	34	31
7,66	95,5	53,0	28,9	81,9	42	44	14
7,80	97,5	60,9	16,2	77,1	65	25	10
$\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = 1:15$							
7,26	91,5	62,7	23,6	86,3	45	41	14
7,66	95,5	83,6	8,5	91,1	52	39	9

ший выход эфиров и кислот. Одновременно в смесях эфиров повышается в 2—3 раза содержание эфиров высших кислот, что указывает на то, что во второй стадии при добавлении метанола наряду с реакциями (2) и (4) происходят процессы разложения ацилий-ионов, подлежащие более детальному исследованию. Возможно, что добавление большого избытка метанола способствует более полному выделению сложных эфиров из реакционной среды. Уже ранее отмечалось [3], что полное выделение эфиров из сернокислотной среды достигается труднее, чем выделение свободных кислот. При избытке метанола выделяется больше тепла, что может способствовать процессам разложения.

Влияние добавления фосфорного ангидрида к серной кислоте (табл. 3). В исходную 91,5—95,5%-ную серную кислоту вносили разные количества фосфорного ангидрида, который, реагируя с водой, превращался в фосфорную кислоту. При отношении P_2O_5 и H_2O , большем 1, катализаторную систему можно рассматривать как смесь 100%-ных серной и фосфорной кислот с избытком P_2O_5 , а при отношении, меньшем 1,—как смесь фосфорной кислоты с серной, крепость которой (в расчете на $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$) больше, чем у исходной серной кислоты. Эта крепость серной кислоты, которая приведена в таблице 3, условна, так как она больше истинной концентрации серной кислоты по всей системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$. Условная крепость серной кислоты менялась от 91,5 до 100%. Одновременно менялся и качественный состав катализатора, образуя три катализаторные системы: $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{O}_5$. При переходе от первой системы ко второй с увеличением крепости серной кислоты от 91,5 до 96,5 выход сложных эфиров возрастал от 62,7 до 77,0%, а выход кислот уменьшался от 23,6 до 7,2. Одновременно со-

держание эфиров высших кислот в смесях эфиров падало от 14 до 2%. Появление в системе фосфорной кислоты приводило к падению отношения содержания эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляных кислот с 1,1 до 0,5—0,7, что вызвано ослаблением процессов скелетной изомеризации. При переходе к третьей системе выход эфиров упал до ~60%, а отношение содержания указанных эфиров возросло.

При большом избытке фосфорного ангидрида в системе кислот не получается вовсе, однако, одновременно уменьшается и выход эфиров. Из таблицы 3 видно, что добавка борного ангидрида к серной кислоте не вызывает увеличения выхода эфиров.

Таблица 3

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от добавки к серной кислоте фосфорного и борного ангидридов; $C_5H_{10}:CH_3OH = 1:15$

Количество молей на 1 моль C_5H_{10}				Условная концентрация серной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, %		
H_2SO_4	H_2O	H_3PO_4	P_2O_5		сложных эфиров	карбонных кислот	суммарный	α, α -диметилмасляной	α -этилмасляной	высших кислот

Исходная серная кислота — 91,5%

7,26	3,66	0,00	0,00	91,5*	62,7	23,6	86,3	45	41	14
7,26	3,30	0,40	0,00	92,3	65,2	20,0	85,2	35	60	5
7,26	2,58	0,72	0,00	93,9	71,5	15,4	86,9	33	65	2
7,26	1,44	1,50	0,00	96,5	77,0	7,2	84,2	40	58	2
7,26	0,00	2,64	0,10	100	58,0	13,0	71,5	46	47	7
7,26	0,00	2,96	0,26	100	60,7	4,1	64,8	58	20	22
7,26	0,00	3,08	0,32	100	60,6	3,4	64,1	45	37	18
7,26	2,58	0,72**	0,00	93,9	58,7	20,0	78,7	37	43	20

Исходная серная кислота — 95,5%

7,66	1,96	0,00	0,00	95,5*	83,6	8,5	91,1	52	39	9
7,66	0,64	0,72	0,00	98,5	80,0	4,3	84,3	67	23	10
7,66	0,00	2,52	0,48	100	48,8	0,0	48,8	53	32	15

* Истинная концентрация.

** В этом опыте вместо H_3PO_4 была H_2BO_3 , образовавшаяся добавкой B_2O_3 .

Влияние количества и концентрации муравьиной кислоты (таблица 4). Применение больше, чем 2 молей муравьиной кислоты на 1 моль пентена-1, или понижение ее концентрации приводит к уменьшению выхода сложных эфиров и повышению выхода кислот, что, по-видимому, связано с введением в реакционную среду дополнительных количеств воды и усилением образования кислот по реакции (3).

Влияние скорости прибавления олефина (табл. 1). При увеличении скорости прибавления пентена-1 в реакционную зону от 0,5 до 2,0 моль/час в основном падал выход сложных эфиров при малом изменении состава продуктов реакции.

Таблица 4

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от количества и концентрации муравьиной кислоты

Молярное отношение $\text{HCOOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	Концентрация муравьиной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
2	98	53,0	28,9	81,9	42	44	14
2	98	47,9	34,0	81,9	39	51	10
2	85	30,9	44,7	75,6	40	42	18

Экспериментальная часть

Исходный пентен-1 (т. кип. $29,9^\circ$, d_4^{20} 0,6407, n_D^{20} 1,3712) синтезирован пиролизом при 490° амилацетата [4], полученного из *n*-амилового спирта.

Синтез сложных эфиров проводили следующим образом. В стеклянную пятигорлую колбу емкостью 3 л, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками, загружали концентрированную серную кислоту или ее смесь с фосфорным или борным ангидридом и добавляли с постоянной скоростью по каплям при интенсивном перемешивании и определенной температуре 1 моль олефина из одной капельной воронки и муравьиную кислоту — из другой. При той же температуре продолжали перемешивание еще 3 часа и затем реакционную смесь оставляли на ночь. Далее, при перемешивании добавляли безводный метанол, при этом температура реакции поднималась до 70° . После охлаждения до 15° добавляли 1 кг льда и 0,5 кг холодной воды. Из нижнего водного слоя, отделенного от верхнего органического, гексаном экстрагировали карбоновые кислоты и гексановую вытяжку соединяли с органическим слоем. К этой смеси, содержавшей сложные эфиры и карбоновые кислоты, прибавляли 2 н. водный раствор КОН до щелочной реакции. Гексановый раствор отделяли от нового водного раствора калиевых солей карбоновых кислот, сушили безводным сернокислым натрием и отгоняли гексан. Состав полученных смесей сложных эфиров определяли методом газожидкостной хроматографии [5]. Из водного раствора солей добавлением серной кислоты и последующим экстрагированием бензолом выделяли смеси карбоновых кислот, состав которых в основном соответствовал составу смесей сложных эфиров.

За стандартные были приняты следующие условия проведения реакции: молярные отношения $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_5\text{H}_{10} = 7,5$, $\text{HCOOH}/\text{C}_5\text{H}_{10} = 2$, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_5\text{H}_{10} = 7,5:1$, серная кислота 95,5%-ная, муравьиная кислота — 98%-ная (приготавливалась из технической 85%-ной муравьиной

кислоты обезвоживанием щавелевой кислотой), температура реакции в первой стадии 3° , скорость прибавления пентена-1 — 0,5 моль/час. При исследовании влияния отдельных условий на ход реакции остальные условия обычно совпадали со стандартными.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования пентена-1 муравьиной кислотой при атмосферном давлении.

Понижение в первой стадии температуры реакции, увеличение количества и концентрации серной кислоты, добавление к ней определенных количеств фосфорного ангидрида и увеличение во второй стадии относительного количества метанола приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров. Выход смеси сложных эфиров, в которой содержание метиловых эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляной кислот может составлять 90—98%, достигает 80% от исходного пентена-1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 6 X 1964

Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Յ. Էյդուս և Է. Ա. Կաալ

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

1. Պենտեն-1-ի հիդրոկարբոքսիլումը մրջնաթթվի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Իրականացված է պենտեն-1-ի հիդրոկարբոքսիլումը մրջնաթթվի օգնությամբ — $5^{\circ}\text{C} + 15^{\circ}\text{C}$ -ում (առաջին ստադիա), միջնորոտային ճնշման տակ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով խիտ ծծմբական թթուն:

Ռեակցիայի առաջին ստադիայում շերմասիճանի իջեցումը, ծծմբական թթվի քանակի և խտության մեծացումը, ինչպես նաև ծծմբական թթվին ֆոսֆորական անհիդրիդի ավելացումը, և երկրորդ ստադիայում մեթանոլի հարաբերական քանակի ավելացումը հանգեցնում են էսթերների առաջացման ռեակցիայի ընտրողական աճին:

Էսթերների ելքը, հաշված պենտեն-1-ի վրա, կազմում է 80%, ընդ որում α, α -դիմեթիլ- և α -էթիլկարագաթթուների էսթերների պարունակությունը էսթերների խառնուրդում կարող է կազմել 90—98%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

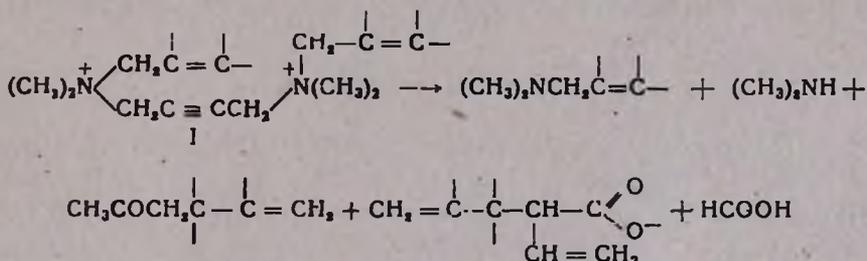
1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, ЖОХ 32, 2983 (1962).
2. H. Koch, W. Naaf, Lieb. Ann. 618, 251 (1958).
3. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ЖОХ 32, 3198 (1962).
4. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Синтезы орг. соед. Сб. 1, ИОХ АН СССР, АН СССР, Л.—М., 1950, 37; A. van Pelt, J. Wibaut, Rec. trav. chim. 60, 55 (1941).
5. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ 33, 3283 (1963).

М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян и А. Т. Бабалян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей, содержащих хлор в общем радикале

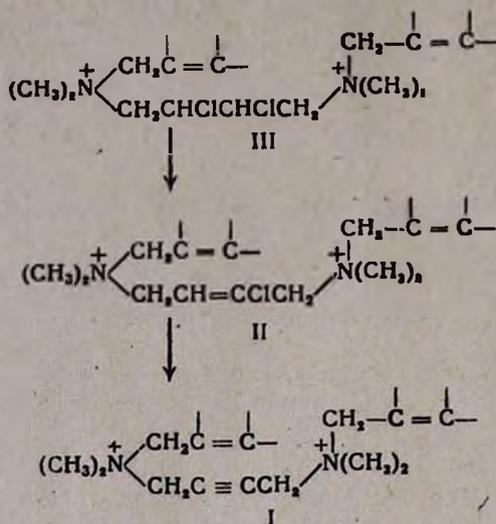
Было показано [1], что диаммониевые соли общей формулы I под действием водной щелочи отщепляют третичный и вторичный амины с образованием аллилацетона; соответствующего взятой аммониевой соли, непредельной кислоты с числом углеродных атомов в молекуле, равным сумме чисел углеродных атомов общей и одной из аллильного типа групп, и муравьиной кислоты:



Настоящее сообщение посвящено реакции воднощелочного расщепления солей общей формулы II и III.

Можно было ожидать, что воднощелочное расщепление солей формулы III будет протекать через промежуточную стадию образования солей формулы II. Щелочное расщепление солей II и III привело к результатам, близким между собой, а также с солями общей формулы I, с той лишь разницей, что в продуктах щелочного расщепления солей II и III установлено также наличие, правда, очень небольшого количества, диацетиленов — вещества, являющегося основным безазотистым продуктом реакции щелочного расщепления триметил-аммониевых аналогов солей формулы I и II [2].

Результаты расщепления солей II и III приведены в таблице. Близость результатов щелочного расщепления солей I, II и III говорит, по-видимому, о том, что превращения солей III протекают через стадию дегидрохлорирования в соли II и, что превращения солей II в свою очередь протекают, по крайней мере, в основной своей части, через стадию образования солей I.



В предыдущем сообщении [1] отмечалось, что в случае соли I с метиллильным радикалом образования лактона не наблюдается. Аналогично этому лактон не был обнаружен и при расщеплении соли II, имеющей в качестве аллильного типа радикала металлильный радикал.

Экспериментальная часть

Получение 1,4-бисдиметиламино-2,3-дихлорбутана. Через раствор 63,9 г (0,45 моля) 1,4-бисдиметиламинобутена-2 [3] в 180 мл 34% соляной кислоты при охлаждении пропущено 33,4 г (0,47 моля) хлора. Смесь подщелачена после добавления эфира сначала насыщенным раствором соды, затем твердым едким натром и экстрагирована эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушены над сернокислым магнием и после отгонки растворителя перегнаны в вакууме. Получено 59 г (61,5%) 1,4-бисдиметиламино-2,3-дихлорбутана, т. кип. 76—79°/3 мм; d_4^{20} 1,0531; n_D^{20} 1,4650. Найдено M_{RD} 55,91; вычислено 55,36. Найдено %: С 45,85; Н 8,84; N 13,21; Cl 32,45. $C_8H_{18}N_2Cl_2$. Вычислено %: С 45,07; Н 8,45; N 13,14; Cl 33,30.

Пикрат, т. пл. 175—177° (из спирта).

Получение диаммониевых солей общей формулы II. К раствору 0,1 моля 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 в 100 мл метилового спирта при комнатной температуре прибавлялся 10% избыток двойного молярного количества соответствующего третичного амина. На следующий день спирт отгонялся в вакууме без нагревания. Остаток промывался эфиром и сушился в вакууме. Данные элементарного анализа полученных солей приведены в таблице.

Получение диаммониевых солей общей формулы III осуществлялось по [1].

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диэтилкротиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIг). Смесь 100,5 г (0,2 моля) соли (IIг) и 32 г едкого натра в 75 мл воды нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратной титрацией солянокислого раствора найдено 0,319 моля амина. Экстрагированием эфиром выделен неаминный продукт реакции. Получено 7,4 г (33%) 3-метилгексен-1-она-5, т. кип. 60—64°/55 мм, d_4^{20} 0,8374, n_D^{20} 1,4222. M_{RD} найдено 33,99; вычислено 34,07. Найдено %: С 74,86; Н 10,36. $C_7H_{14}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 71—72°. Найдено %: С 53,85; Н 5,39. $C_{13}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: С 53,42; Н 5,47. Подщелочением солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и разгонкой выделено 6,2 г (42,4%) диэтиламина с т. кип. 55—60°/680 мм, т. пл. оксалата 214—215° и 25,5 г (100%) диэтилбутен-2-иламина с т. кип. 134—136/680 мм и т. пл. пикрата 82—83°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из остатка в реакционной колбе подкислением и экстрагированием эфиром получено 1,5 г (5,4%) лактона 4-метил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты, т. кип. 100—105°/6 мм; d_4^{20} 1,0370; n_D^{20} 1,4592. M_{RD} найдено 36,92; вычислено 37,04. Найдено %: С 68,70; Н 8,80. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

Строение лактона подтверждено данными ИК-спектра, свидетельствующими о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области 3075 cm^{-1}) и γ -лактонного кольца (интенсивное поглощение в области 1792 cm^{-1}). В змеевиковом приемнике обнаружено 0,0158 моля (7,8%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы. Щелочное расщепление остальных солей проводилось аналогично вышеописанному.

Расщепление 1,4-бис-(диметилаллиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIа). Из 46 г (0,11 моля) соли (IIа) получено 0,196 моля (89%) амина. Из него после взаимодействия свободного амина с акрилонитрилом [1] выделено 0,0896 моля (81,4%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 107°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилаллиламина, и 9 г (83,5%) диметил- β -цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 5,5г (51%) аллилацетона, т. кип. 121—123°/680 мм, *2,4-динитрофенилгидразон*, т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном аллилацетона, 0,6 г (4,4%) лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты [1], 0,0091 моля (8,3%) муравьиной кислоты и 175 мл (7%) диацетилена, дающего характерный красный осадок с раствором Илосвая.

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диметилметаллиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIб). Из 44,6 г (0,1 моля) соли (IIб) получено 0,182 моля (91%) амина. Из него после взаимодействия с акрилонит-

Таблица

Результаты щелочного расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, содержащих 2-хлорбутен-2-ильную или 2,3-дихлорбутиленовую общую группу

Исходные соли	Ионный галогид в %		Продукты расщепления (выход в %)	Т. пл. в °С	
	найдено	вычислено		2,4-динитро- фенилгидра- зона	пикрата
2	3	4	5	6	6
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIa</p>	38,32	38,23	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (50) \\ \text{HOOCCHCH}=\text{CH}_2^{**} \quad (4) \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{HCOOH} \quad (8) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (83) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (81) \end{array}$	103	155* 105
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIб</p>	35,24	35,83	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (47) \\ \text{HCOOH} \quad (11) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (66) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (98) \end{array}$	95	155* 106
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIв</p>	34,03	33,72	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (48) \\ \text{HOOCCHCH}=\text{CH}_2 \quad (3) \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{HCOOH} \quad (14) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (79) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (73) \end{array}$	89	157 101

2	3	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIr</p>	32,40	31
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CHClCHClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIIa</p>	35,67	35
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CHClCHClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIIb</p>	16,91	17

* Т. пл. пикрата диметил-β-цианэтидамина.

** Выделены в виде лактона.

4	5	6	7
84	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$ (33) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (5) $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{CHCH} = \text{CH}_2 \end{array}$ HCOOH (8) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (42) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$ (100)	72	оксалат 214—215 82—83
16	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (42) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (следы) $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$ HCOOH (21) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (62) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (74)	102	115* 107
14	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (33) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (10) $\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCH} = \text{CH}_2 \end{array}$ HCOOH (3) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (77) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (80)	87—88	157 102

рилом выделено 0,098 моля (98%) диметилметаллиламина с т. пл. пикрата 106°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца и 6,5 г (65,3%) диметил- β -цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°. Получено 5,3 г (47,3%) 2-метилгексен-1-она-5, т. кип. 142—146°/680 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном специально синтезированного образца [1], 0,0115 моля (11,5%) муравьиной кислоты и следы диацетилена.

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диметил- γ , γ -диметилаллил-аммоний)-2-хлорбутена-2 (IIв). Из 71,8 г (0,151 моля) соли (IIв) получено 0,276 моля (91,3%) амина. Из него получено 0,12 моля (79,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 12,5 г (73,3%) диметил- γ , γ -диметилаллиламина с т. пл. пикрата 102°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца. Получено 9,2 г (48,3%) 3,3-диметилгексен-1-она-5, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 89° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном заведомого образца, полученного при расщеплении хлористого 1,4-бис-(диметил- γ , γ -диметилаллил-аммоний)-бутена-2 [1], 0,7 г (3%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты [1], 0,0218 моля (14,4%) муравьиной кислоты и следы диацетилена.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметилаллил-аммоний)-2,3-дихлорбутана (IIIа). Из 38,9 г (0,065 моля) соли (IIIа) получено 0,16 моля (94,1%) амина. Из него после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 0,033 моля (74%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 107° и 0,053 моля (62,3%) диметил- β -цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°. Получено 3,5 г (42%) аллилацетона, т. кип. 123—124°/680 мм, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, следы лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты и 0,0183 моля (21,6%) муравьиной кислоты. Найдены следы диацетилена.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметил- γ , γ -диметилаллил-аммоний)-2,3-дихлорбутана (IIIб). Из 32 г (0,075 моля) соли (IIIб) получено 0,12 моля (80%) амина. Из него получено 0,058 моля (77,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 6,8 г (80%) диметил- γ , γ -диметилаллиламина с т. пл. пикрата 101°. Получено 3,1 г (32,8%) 3,3-диметилгексен-1-она-5 с т. кип. 53° при 40 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 87—88°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, 1,2 г (10,4%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты и 0,0025 моля (3,3%) муравьиной кислоты.

Выводы

На основании близости результатов щелочного расщепления 1,4-диаммониевых солей общей формулы II и III с результатами рас-

щепления солей формулы I сделано предположение, что расщепление солей III протекает через промежуточную стадию образования солей II и что расщепление последних в свою очередь протекает через стадию образования солей формулы 1.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VII 1964

Մ. Հ. Իճճիկյան, Ս. Ս. Գրիգորյան, Մ. Ժ. Հովսեփյան և Ս. Թ. Քաբայան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՒՌՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. Հեղեանուր ռադիկալում բլոր պարունակող 1.4-դիամոնիումային ազերի հիմնային նեղումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում [1] ցույց էր տրված, որ I ընդհանուր կառույցի դիամոնիումային ազերը ջրային հիմքի ազդեցությամբ անջատում են երկրորդային և երրորդային ամիններ՝ առաջացնելով դիամոնիումային աղի խմբին համապատասխանող ալիլացետոն, մրջնաթթու և չհագեցած թթու, որի ածխածինների թիվը հավասար է ընդհանուր խմբի և մեկ ալիլային խմբի ածխածինների ատոմների թվի գումարին:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ II և III ընդհանուր կառույց ունեցող դիամոնիումային ազերի ջրահիմնային ճեղքումը բերում է նման արդյունքների: Ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Հավանական է թվում, որ II և III ընդհանուր կառույց ունեցող երկամոնիումային ազերի ջրահիմնային ճեղքմանը նախորդում է դեհիդրոքլորացման բնակցիան, որը միջանկյալորեն առաջացնում է I կառույցի ամոնիումային ազեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Манасян, Известия АН АрмССР, ХН 15, 562 (1962).
2. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
3. R. Willstätter, V. Schmüdel, Ber. 38, 1997 (1905).

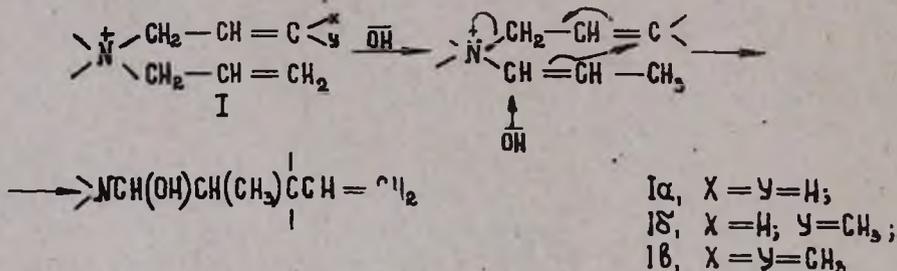
УДК 542.921 + 547.333.4

М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова и А. Т. Бабалян

Исследования в области аминов и
 аммониевых соединений

XXXII. Воднощелочное расщепление аммониевых солей, содержащих
 более одной аллильного типа группы

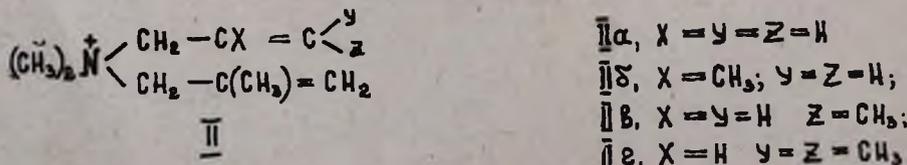
Было показано [1], что четвертичные аммониевые соли, содержащие две аллильного типа группы, одна из которых не имеет алкильного заместителя в γ -положении к азоту, под действием водной щелочи отщепляют вторичный амин с образованием карбонильного соединения за счет обеих непредельных групп. Реакция протекает согласно схеме:



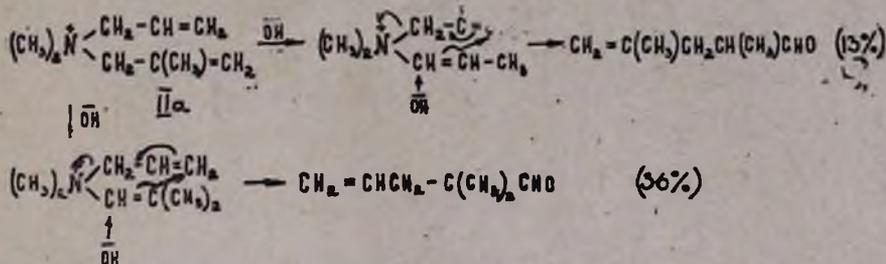
Сначала аллильная группа, не имеющая γ -заместителя, изомеризуется в пропенильную и далее в результате α -нуклеофильной атаки гидроксильным ионом происходит реакция перегруппировки-расщепления [1].

Наилучшие выходы были получены в случае соли Ia. При расщеплении солей Ib и Ib реакция сопровождается параллельно протекающей реакцией гофманского расщепления (с образованием бутадиена и изопрена соответственно), что сильно понижает выход продукта реакции перегруппировки-расщепления.

С целью выяснения влияния алкильного заместителя в β -положении аллильной группы, нами был синтезирован ряд четвертичных аммониевых солей II, содержащих метилаллильную группу, и была изучена реакция их воднощелочного расщепления. Полученные данные приведены в таблице 1.



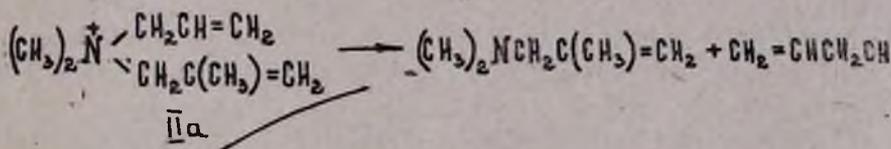
Результаты воднощелочного расщепления соли IIa, содержащей аллильную и метиллильную группы, дают нам возможность судить о сравнительной склонности этих групп к изомеризации.



В случае солей IIв и IIг параллельно протекает и реакция гофмановского расщепления с образованием бутадиена и изопрена соответственно и выход альдегидов не превышает 23%.

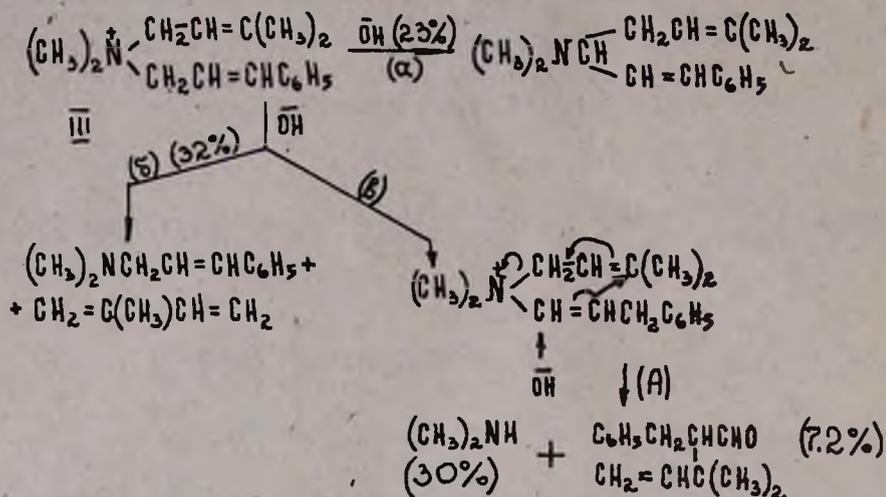
На основании полученных данных можно сделать вывод, что в отличие от метильной группы, находящейся в γ -положении аллильной и препятствующей ее изомеризации в α,β -непредельную группу [1], метильная группа в β -положении аллильной облегчает ее изомеризацию в изобутенильную. В согласии с этим выводом находится и тот факт, что наилучший выход альдегида (97%) был получен в случае соли IIб, содержащей две метиллильные группы.

В продуктах реакции расщепления соли IIa кроме указанных в схеме двух альдегидов и диметиламина найдены также и аллиловый спирт и диметилметаллиламин, образовавшиеся в результате параллельно протекающей реакции нуклеофильного замещения:



Нуклеофильное замещение за счет метиллильной группы не имеет места.

Влияние арильного заместителя в γ -положении аллильной группы было изучено на примере соли III, содержащей циннамилльную группу. Реакция протекает в трех направлениях:



Таким образом, воднощелочное расщепление названной соли приводит к продукту стивенсовской перегруппировки (направление а), к продуктам гофмановского расщепления (направление б) и, наконец, к продуктам реакции перегруппировки-расщепления через промежуточную стадию образования аммониевого комплекса А, содержащего α,β - и β,γ -непределённые группы (направление в). Однако, соответствующий альдегид в чистом виде удалось выделить в небольшом количестве. При перегонке даже в вакууме большая часть осмолилась. Таким образом, γ -арильный заместитель, в противоположность γ -алкильному заместителю, не препятствует реакции изомеризации кратной связи в α,β -положение.

Как видно из таблицы, в результате взаимодействия хлористого диметил-(циклопентен-2-ил)-(3-метилбутен-2-ил)-аммония (IV) с водной щелочью получают лишь изопрен и диметилциклопентен-2-иламин. Циклопентен-2-ильная группа, следовательно, в этих условиях не изомеризуется, т. е. ведет себя аналогично алифатическим группам аллильного типа, имеющим алкильный заместитель в γ -положении.

Результаты взаимодействия с водной щелочью четвертичных аммониевых солей, содержащих две группы аллильного типа, навели на мысль о необходимости пересмотра литературных данных относительно реакции расщепления гидроокиси тетрааллиламмония. Согласно Каурсу и Гофману [2], при расщеплении гидроокиси тетрааллиламмония образуется триаллиламин. На основании результатов наших исследований следовало ожидать образования также и альдегида и диаллиламина. И действительно, щелочное расщепление бромистого тетрааллиламмония привело к образованию наряду с триаллиламином также и 2-метилпентен-4-оля и диаллиламина.

Ранее было установлено, что замена метильных групп у азота на этильные приводит к заметному повышению выходов продуктов реакции перегруппировки-расщепления [1]. В таблице 2 приведены

результаты расщепления аммониевых солей, имеющих одни и те же группы аллильного типа, но отличающиеся остальными группами у азота. Как видно из этих данных, замена диметиламиногруппы на пирролидиновую или пиперидиновую также оказывает благоприятное влияние на протекание реакции перегруппировки—расщепления, в то время как замена метильной группы на фенильную, как и следовало ожидать, приводит к повышению доли реакции нуклеофильного замещения. тем самым уменьшая долю реакции перегруппировки-расщепления (таблица 2, пример 5).

Экспериментальная часть

Общее описание реакции расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих более одной аллильного типа группы. Смесь испытуемой соли с двукратным молярным количеством 25%-ного водного раствора едкого натра в присутствии полиэтиленгликоля нагревалась на песочной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона и остатка реакционной колбы извлекался неаминный продукт реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины.

В случае солей, отщепляющих наряду с легкокипящим третичным амином диметиламин, к отогнанному эфиру прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставлялась на несколько дней. Количество диметиламина определялось по количеству образовавшегося диметил- β -цианэтиламина. Полученные данные приведены в таблицах. Ниже приводятся лишь результаты расщепления тех солей, из которых образуются новые соединения.

Щелочное расщепление бромистого диметилметаллилаллил-аммония (IIa). Из 44 г (0,2 моля) соли IIa получено 0,178 моля амина. Из этого количества после стояния с акрилонитрилом выделено 12 г (61,2%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм; пикрат т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- β -цианэтиламина, и 0,0534 моля (26,7%) амина, пикрат т. пл. 107°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина.

Получено 8 г (35,7%) 2,2-диметилпентен-4-оля с т. кип. 120—125°/680 мм; n_D^{20} 1,4192, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118° [3] и 2,92 г (13%) 2,4-диметилпентен-4-оля с т. кип. 135—137°/680 мм; d_4^{20} 0,8300, n_D^{20} 1,4300. M_{R_D} найдено 38,8; вычислено 38,08. Найдено %: С 74,96; Н 10,83. $C_7H_{12}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,75.

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной, и о наличии ме-

тильного заместителя у углерода винильной группы (интенсивное поглощение в области 3065, 1720 и 1654 см^{-1}).

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 82°.

Из отогнавшегося эфира получен фенилуретан аллилового спирта с т. пл. 68°.

Щелочное расщепление хлористого диметилметаллил- γ , γ -диметилаллиламмония (IIa). Из 27,5 г (0,135 моля) соли IIг получено 0,11 моля амина. Из этого количества после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 3,4 г (25,7%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм, пикрат т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- β -цианэтиламина, и 0,08002 моля (59,3%) амина, пикрат, т. пл. 107°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина.

Получено 6,1 г (66,3%) изопрена с т. кип. 29—30°/680 мм и 4 г (21,2%) 2,2,3,3-тетраметилпентен-4-аля с т. кип. 100—102°/15 мм; температуру плавления определить не удалось. Найдено %: С 77,00; Н 12,00. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 77,14; Н 11,13.

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной (интенсивное поглощение в области 3075 и 1708 см^{-1}).

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 131°.

Щелочное расщепление хлористого диметилциннамил- γ , γ -диметилаллиламмония (III). Из 33,4 г (0,125 моля) соли III получено 0,1105 моля амина. Из этого количества после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 3,6 г (30%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм; пикрат, т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- β -цианэтиламина, 7,6 г (37,7%) диметилциннамиламина с т. кип. 95—100°/9 мм, пикрат, т. пл. 110°, и 7,3 г (25,1%) амина -- продукта перегруппировки Стивенса с т. кип. 145—147°/15 мм; d_4^{20} 0,9573; n_D^{20} 1,5380. Найдено %: С 84,28; Н 10,46; N 6,44. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: С 83,84; Н 10,00; N 6,11.

Пикрат, т. пл. 116—117°.

Получено 2,1 г (24,7%) изопрена с т. кип. 29—30°/680 мм и 2 г (7,9%) 2-бензил-3,3-диметилпентен-4-аля с т. кип. 110—113°/3 мм, d_4^{20} 1,0525, n_D^{20} 1,5590. M_{RD} найдено 61,95; вычислено 62,11. Найдено %: С 83,16; Н 8,99. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: С 83,16; Н 8,91,

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии карбонильной группы (поглощение в области 2718 см^{-1}), незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной, (поглощение в области 917 и 1721 см^{-1}) и бензольного кольца (поглощение в области 1494 см^{-1}).

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 156°.

Из перегонной колбы выделено 6,5 г смолы. Найдено %: С 86,91; Н 7,76. ОН-группа не обнаружена.

Результаты щелочного расщепления четвертичных солей аммония, содержащих более одной аллильного типа группы

1	Исходные соли 2	% ионного галоида в исходной соли		Продукты реакции (выход в %) 5	Темп. плавления в °C	
		найдено 3	вычислено 4		2,4-динитро- фенилгидра- зона 6	пикрата 7
1	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIa)} \end{array}$	36,36	36,00	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (27) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (61) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (36) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (13) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$	118 [3] 82 68**	107 155*
2	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIб)} \end{array}$	17,39	18,73	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (94) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (97)	131 [4]	155*
3	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIв)} \end{array}$	18,59	18,73	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (71) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (19) $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$ (71) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$ (23)	118*** 127 [5]	106 155*
4	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIr)} \end{array}$	17,37	17,44	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (59) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (26) $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (66) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (21)	131	107 155*

1	2	3	4	5	6	7
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{(III)} \end{array}$	13,37	14,00	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5 \quad (38) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCHCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5 \quad (25) \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (30) \\ \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (8) \\ \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \quad (25) \end{array}$	156	110 116—117 155*
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{(IV)} \end{array}$	16,95	16,39	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{Cyclopentene} \quad (92) \\ \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \quad (71) \end{array}$	182	

* Температура плавления цикрата диметил-β-цианэтиламина, ** температура плавления фенилуретана аллилового спирта, *** температура плавления тетрабромида бутадиена.

Влияние природы заместителей у азота на выход продукта перегруппировки-расщепления

1	Исходные соли	% ионного галоида в исходной соли		Продукты реакции (выход в %)	Темп. плавления в °С	
		найдено	вычислено		2,4-динитро- фенилгидра- зона	пикрата
1	2	3	4	5	6	7
1	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	34,03	33,93	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (27) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (51) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (26) $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)CH} = \text{CH}_2$ (50)	113—114 [1]	
2	$\begin{array}{l} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	30,59	30,53	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (56) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (30) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (58) $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)CH} = \text{CH}_2$ (30)	113—114	
3	$\begin{array}{l} \text{Cyclopentane ring} \\ \text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	30,91	30,76	$(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ (45) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (42)	113—114	111
4	$\begin{array}{l} \text{Cyclohexane ring} \\ \text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	28,73	29,19	$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (32) $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ (50) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (46)	113—114	138—139 151

1	2	3	4	5	6	7
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{Br}^-$	30,3	29,8	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (53)$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \quad (21)$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ $\text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (6)$	68*	82
6	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+ \text{Br}^-$	30,91	31,00	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NH} \quad (42)$ $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N} \quad (45)$ $\text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (37)$	98	130** 152**

* Температура плавления фенилуретана аллилового спирта; ** Температура плавления хлористоводородной соли.

Выводы

Установлено, что метильная группа, находящаяся в β -положении, как и фенильная группа в γ -положении алильной группы, в отличие от метильной группы, находящейся в γ -положении, не только не препятствуют, но и способствуют реакции изомеризации кратной связи в α, β -положение к азоту.

Показано, что циклопентен-2-ильная группа в условиях водно-щелочного расщепления подобно γ -алкилаллильной группе не изомеризуется.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ՍՆՎԱԳՈՎԱԿ և Ս. Թ. ԲՈՐԱՅԱՆ

ՇԵՍԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. Մեկից ավելի ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային՝ աղերի ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջնորդում ցույց էր տրված, որ երկու ալիլային խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը ջրային լուծույթի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան երկրորդային ամին և վերախմբավորման ճեղքման պրոդուկտ հանդիսացող ալդեհիդ: Այդ խոստով է այն մասին, որ ալիլային խմբերից մեկը իզոմերանում է իզոպրոպենիլային խմբի, առաջացնելով միջանկյալ ալիլվինիլային խմբեր պարունակող չորրորդային աղ: Ցույց էր տրված նաև, որ երկու γ -ալիլ-տեղակալված տիպի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը չեն ենթարկվում վերախմբավորման-ճեղքման. այդ խոստով է այն մասին, որ γ -ալիլ տեղակալիչ պարունակող ալիլային տիպի խմբերն նշված պայմաններում չեն իզոմերանում:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել β -ալիլ և γ -ալիլ տեղակալիչներ ունեցող ալիլային տիպի խմբերի վարքը ճեղքման ուսուցիչի ժամանակ: Այս նպատակով մենք սինթեզել ենք մի շարք աղեր (II և III): Ճեղքման պրոդուկտների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ալիլային տիպի խմբում β -մեթիլ և γ -ալիլ տեղակալիչը ոչ միայն չի արգելակում, այլև նպաստում է կրկնակի կապի իզոմերացման դեպի ազոտի α, β -դիրքը: Ցույց է տրվել նաև, որ ցիկլոպենտեն-2-իլ խումբը ջրահիմնային ճեղքման պայմաններում իզոմերացման չի ենթարկվում, այսինքն իրեն պահում է ինչպես γ -ալիլ տեղակալված ալիլ խումբ:

Կահուրսը և Հոֆմանը տեորաալիլամոնիում բրոմիդի հիմնային ճեղքմամբ ստացել են տրիալիլամին համարյա քանակական ելքով: Ելնելով

նախկին աշխատանքից [1] և այս աշխատանքի արդյունքներից, թվում էր որ այդ աղի հիմնային ճեղքման ժամանակ բացի տրիալիլամինից պետք է առաջանար դիալիլամին և վերախմբավորման-ճեղքման պրոդուկտ հանդիսացող ալդեհիդ: Եվ իսկապես, այդ աղի ճեղքման արդյունքում մենք ստացանք սպասվող պրոդուկտները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Армянской ССР, 36, 2, 95 (1963).
2. Cahours, A. W. Hofman, Lieb. Ann., 102, 305 (1857).
3. K. C. Brannock, J. Am. Chem. Soc. 81, 3379 (1959).
4. G. Oplitz, H. Mildenberger, Lieb. Ann. 649, 26 (1961).
5. C. Brannock, D. Burplitt, J. Org. Chem. 26, 3576 (1961).

УДК 542.91+547.316.4+547.824

С. А. Вартанян и Ш. Л. Шагбатян

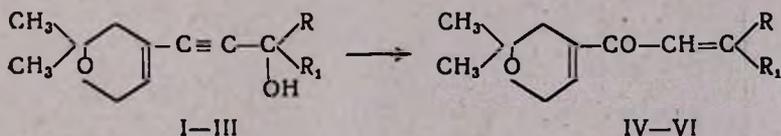
Химия винилацетиленов

LXIII. Синтез некоторых новых бициклических 4-пиперионов

Известно, что под влиянием первичных аминов, сероводорода и воды в присутствии соответствующих катализаторов дивинилкетоны подвергаются циклизации с образованием 4-пиперионов [1], тетрагидропиран-4-онов [2] и тетрагидротиопиран-4-онов [3], соответственно.

Ранее нами были описаны синтез и превращения таких винилацетиленовых спиртов, в которых винильная группа находилась в дигидропирановом и дигидротиопирановом кольцах [4]. Было показано также, что изомеризация таких карбинолов приводит к синтезу соответствующих дивинилкетонов. В настоящей работе приводим результаты исследований по изомеризации некоторых других винилацетиленовых спиртов в соответствующие дивинилкетоны и последующей их циклизации в ожидаемые гетеро-бициклические соединения.

Показано, что винилацетиленовые спирты (I—III), аналогично другим винилацетиленовым спиртам [5], при нагревании в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути легко изомеризуются с образованием дивинилкетонов (IV—VI), структура которых подтверждена на примере β -метил- β -этилвинил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4)-кетона (V) с помощью ИК-спектра; в области 1615 см^{-1} наблюдается пик поглощения, характерный для сопряженной винильной группы, а в области 1660 см^{-1} — пик поглощения, характерный для сопряженной карбонильной группы.



Установлено, что изомеризация карбинолов (VII—IX) протекает аналогичным образом и приводит к дивинилкетонам (X—XII).

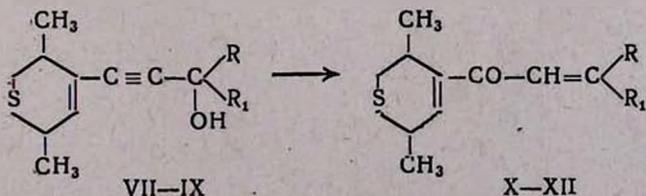
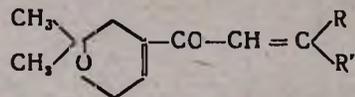
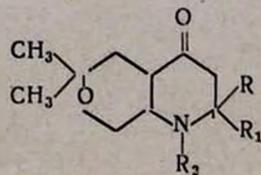


Таблица 1



№№ п/п	R	R ₁	Выходы в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
								найдено	вычис- лено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
IV	CH ₃	CH ₃	77	100—101/1	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	1,4970	1,0108	56,10	56,14	74,58	9,11	74,22	9,27
V	CH ₃	C ₂ H ₅	70	111/3	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1,4960	0,9687	62,69	60,81	75,45	10,15	75,00	9,57
VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70	124—125/5	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	1,4975	0,9683	67,08	65,37	75,10	9,70	75,67	9,91

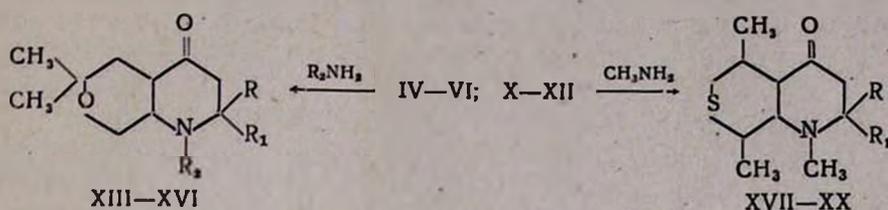
Таблица 2



№№ п/п	R	R ₁	R ₂	Выходы в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	Анализ в %		Пикрат			2,4-Динитрофенилгидразон		
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	Т. пл. в °С	найдено	вычис- лено	Т. пл. в °С
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	39	111/2	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	1,4952	5,82	6,22	—	—	—	17,37	17,28	171
XIV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57	112/2	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	1,4940	6,11	6,22	12,51	12,33	133	—	—	—
XV	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	62	115/2	C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	1,4960	6,15	5,85	12,19	11,96	174	16,48	16,70	92
XVI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	33	114/1,5	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂	1,4985	5,24	5,53	11,89	11,61	163	—	—	—

В спектре β -метил- β -этилвинил-(2,5-диметил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидропириренил-4)-кетона (XI) при 1670 см^{-1} наблюдается поглощение средней интенсивности, характерное для карбонильной группы сопряженной с винильной группировкой.

При нагревании дивинилкетонов (IV—VI и X—XII) в водном растворе аммиака и метиламина образуются ожидаемые бициклические пиперидоны, соответственно (XIII—XVI) и (XVII—XX).



Экспериментальная часть

Исходные карбинолы синтезированы известным методом [4, 6].

Синтез дивинилкетонов (IV—VI). В колбу помещено 8 г диметил-(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропириренил-4-этинил)-карбинола, 40 мл метилового спирта, 0,2 г сульфата ртути. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов при 50° . Затем прибавлено еще 0,1 г сульфата ртути и перемешивание продолжалось еще один час. Основная часть метанола отогнана, и смесь обработана как обычно.

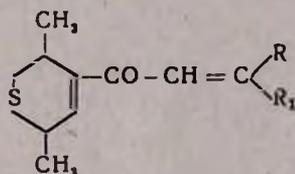
Получено 6 г дивинилкетона (IV).

Остальные дивинилкетоны получались тем же способом (табл. 1).

Синтез дивинилкетонов (X—XII). Смесь 5 г диметил-(2,5-диметил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидропириренил-4-этинил)-карбинола, 25 мл сухого метилового спирта, 0,5 г сульфата ртути перемешивалась в течение 4 часов при 60° . Получено 3 г дивинилкетона (X).

Остальные дивинилкетоны получались тем же способом (табл. 3).

Таблица 3



№№ п/п	R	R ₁	Выходы в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	Анализ в %	
							найдено	вычислено
							S	S
X	CH ₃	CH ₃	60	121—122/1	C ₁₂ H ₁₈ OS	1,5335	15,81	15,23
XI	CH ₃	C ₂ H ₅	50	126/1	C ₁₃ H ₂₀ OS	1,5341	14,41	14,28
XII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	40	137—138/2	C ₁₄ H ₂₂ OS	1,5364	13,11	13,44

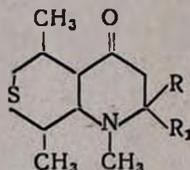
Синтез бициклических пиперидонов (XIII—XVI). Смесь 7 г β -метил- β -этилвинил-(2,2-диметил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидропиренил-4)-кетона, 100 мл 25%-ного аммиака в запаянной ампуле (все синтезы пиперидонов проводили в запаянной ампуле) при 90—95° нагревалась в течение 20 часов. После удаления непрореагировавшей части аммиака смесь подкислена соляной кислотой до кислой реакции. Экстрагированием установлено отсутствие нейтральных продуктов. Водный раствор солей органических оснований нейтрализован и высален поташом, экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3 г 2,6,6-триметил-2-этил-7-окса-4-кетодакагидрохинолина (XIII).

Остальные пиперидоны получались тем же способом (табл. 2).

Синтез бициклических пиперидонов (XVII—XX). Смесь 6 г β -метоксипропил-(2,5-диметил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидротриопиренил-4)-кетона и 50 мл 25%-ного метиламина нагревалась на кипящей водяной бане в течение 40 часов. Дальнейшая обработка проведена аналогично вышеописанному. Получено 3 г 1,2,5,8-тетраметил-7-тиа-4-кетодакагидрохинолина (XVII).

Остальные пиперидоны получались тем же способом (табл. 4).

Таблица 4



№№ п,п	R	R ₁	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекуляр- ные фор- мулы	n _D ²⁰	Анализ в %		Пикрат		Т. пл. в °С
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
							N	N	N	N	
XVII	H	CH ₃	49	138—140/5	C ₁₂ H ₂₁ NOS	1,5270	6,31	6,16	—	—	—
XVIII	CH ₃	CH ₃	45	126/6	C ₁₃ H ₂₃ NOS	1,5255	6,06	5,80	—	—	—
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅	43,9	128/2	C ₁₄ H ₂₅ NOS	1,5260	6,10	5,49	11,40	11,57	210
XX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	33	135/2	C ₁₅ H ₂₇ NOS	1,5280	4,80	5,20	11,70	11,24	200

В ы в о д ы

Показано, что винилацетиленовые спирты (I—III, VII—IX) при нагревании в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути легко изомеризуются с образованием дивинилкетонов (IV—VI, X—XII).

Нагреванием дивинилкетонов (IV—VI, X—XII) в водном растворе аммиака и метиламина получены бициклические пиперидоны (XIII—XX).

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Լ. Շաղբարյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXIII. Մի քանի նոր բիցիկլիկ 4-պիպերիդոնների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք դրել սինթեզել մի քանի բիցիկլիկ 4-պիպերիդոններ ալնպիսի հալոնի վինիլացետիլենալին սպիրտների բազայի վրա. որոնց վինիլալին խմբերը գտնվում են դիհիդրոպիրանալին և դիհիդրոթիոպիրանալին օղակներում: Այդ սպիրտները սնդիկի սուլֆատի ներկալուծված չոր մեթանոլում ենթարկված են իզոմերացման համապատասխան դիվինիլկետոնների: Վերջիններս փակ անոթում ամոնիակի և մեթիլամինի ջրալին լուծույթների հետ տաքացնելիս թավարար ելքերով ստացված են համապատասխան բիցիկլիկ 4-պիպերիդոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610.
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
3. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.
4. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатаян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961); 17, 95 (1964); ЖОХ, 33, 3493 (1963).
5. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 453.
6. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН: 12, 107 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.011

С. С. Караханиян, Г. О. Григорян и И. М. Махтесян

Комплексная переработка поваренной соли

III. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония

Ранее нами были сообщены результаты разложения хлористого аммония, полученного при комплексной переработке поваренной соли серной кислотой с получением бисульфата аммония и стопроцентного хлористого водорода [1]. В данной работе приводятся результаты исследования получения азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония.

В работе [2] есть указание о возможности разложения лишь реактивного фосфата бисульфатом аммония. Экспериментальный материал по изучению кинетики разложения апатитового концентрата не приводится. С целью установления оптимальных технологических условий нами изучалось разложение апатитового концентрата с содержанием: P_2O_5 — 39,4%, CaO — 52,2%, R_2O_3 — 1,4%, MgO — 0,3%, F_2 — 3,0%, нерастворимый остаток — 2,0%, ппп — 1,5%, (влага — 0,5%), в зависимости от температуры опыта, концентрации, нормы кислоты, продолжительности варки. Бисульфат аммония для опытов синтезировался из серной кислоты и хлористого аммония [3]; молярное соотношение в нем аммиака и серной кислоты колебалось от 1 до 1,05. При определении количества бисульфата аммония, необходимого для полного разложения 100 весовых частей апатитового концентрата (норма серной кислоты), NH_4HSO_4 рассматривался как эквивалентная смесь сульфата аммония и серной кислоты; при этом сульфат аммония рассматривался как нейтральная соль, не участвующая в реакции.

Опыты проводились на экспериментальной установке (рис. 1). Содержание P_2O_5 определялось весовым методом, азота — методом Кьельдаля [4].

Влияние температуры. Известно, что с увеличением температуры увеличивается скорость разложения фосфоритов серной кислотой [5]. Установлено, что при разложении фосфоритов Кара-Тау серной кислотой (55%-ной) в течение десяти минут степень разложения фосфоритов в зависимости от температуры (50, 60, 70, 80, 90°C) составляет соответственно 38,6, 43,5; 46,6; 60,5; 71,25% [6].

Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония изучалось при температурах от 30 до 100°C, концентрации бисульфата

аммония 50%, продолжительность варки 60 минут, норме кислоты 164 в. ч. (что в пересчете на серную кислоту составляет 70 в. ч.) бисульфата аммония на 100 в. ч. апатита.

Для изучения зависимости степени разложения от времени хранения при постоянной влажности готовая пульпа после опыта хранилась в чашках Петри. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

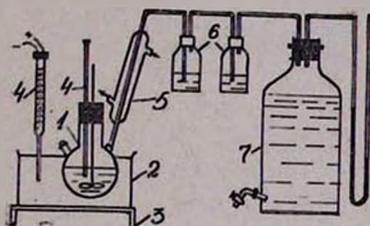


Рис. 1. Схема установки для разложения апатита бисульфатом аммония. 1 — реактор, 2 — термостат, 3 — электроплитка, 4 — термометр, 5 — холодильник, 6 — поглотители, 7 — баллон, 8 — манометр.

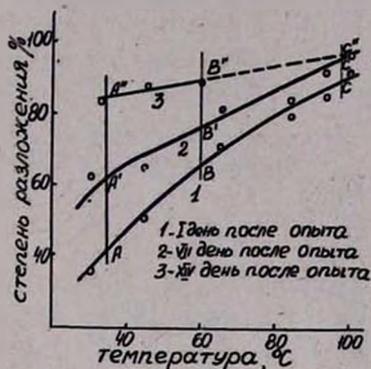


Рис. 2. Влияние температуры на степень разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония.

Как следует из рисунка, с увеличением температуры опыта от 30 до 100° степень разложения растет от 35,4 до 93,5%. Если серная кислота разлагает фосфорит при 80° на 96% [6], то бисульфат при 100% (в одинаковых условиях) доводит степень разложения до 93,5%. Как следует из рисунка 2, с увеличением температуры степень разложения апатита увеличивается, что приводит к уменьшению доли разложения апатита при хранении (высота отрезка $AA^{12}A^1$ на рисунке уменьшается). Разложение апатита как серной кислотой, так и бисульфатом происходит стадийно, так как в среде серной кислоты и бисульфата монокальций фосфат превращается в сульфат кальция и фосфорную кислоту, которая в дальнейшем взаимодействует с неразложившейся частью фосфата. Из рисунка 2 следует также, что апатит после семи суток хранения имеет степень разложения 96%. В производстве простого суперфосфата аналогичные результаты получаются после трех-четырёхнедельного хранения суперфосфата на складе. Увеличение в данном случае в три-четыре раза скорости разложения апатита при хранении объясняется нами следующим образом: в случае разложения апатита 50%-ным раствором бисульфата аммония в полученной пульпе жидкой фазы больше, чем в случае образования суперфосфатной массы, что способствует образованию крупных кристаллов гипса. Наличие крупных кристаллов и жидкой фазы способствует

Известия XVIII, 5—6

уменьшению диффузионного сопротивления пограничного слоя раздела фаз и создаются благоприятные условия для взаимодействия апатита с фосфорной кислотой, количество которой в пульпе после семидневного хранения составляет 5—6% (см. рис. 3), а в суперфосфатной массе после вызревания 5—7% [7].

Концентрация бисульфата аммония и продолжительность пребывания пульпы в реакторе. Концентрация бисульфата аммония при постоянных параметрах процесса изменяется от 50 до 75%. Результаты опытов представлены на рисунке 4. Как следует из рисунка,

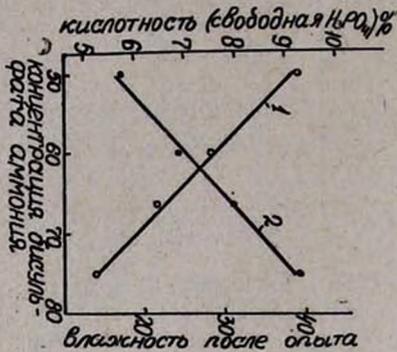


Рис. 3. Зависимость содержания H_3PO_4 (1) и влажности пробы (2) после опыта от исходной концентрации бисульфата аммония.

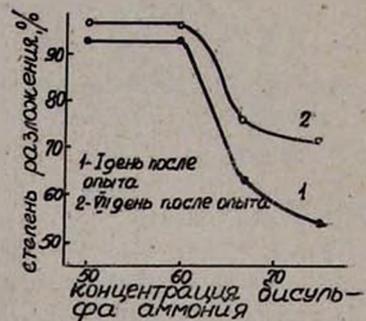


Рис. 4. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от концентрации бисульфата аммония.

при снижении концентрации бисульфата снижается и степень разложения апатитового концентрата. Так, при использовании 50%-ного бисульфата аммония степень разложения концентрата равна 92,5%, а при 75% — 53,1%. Конечная влажность при этом снижается от 34% до 14,01%, а кислотность (H_3PO_4 свободная) в продукте растет, достигая 10,6% (рис. 3).

Увеличение концентрации NH_4HSO_4 приводит к образованию малых по размеру кристаллов гипса, обволакивающих апатит и увеличивающих диффузионное сопротивление поверхностного раздела фаз жидкость (кислота) — апатит, чем и объясняется уменьшение степени разложения апатита. Влияние продолжительности пребывания пульпы в реакторе изучалось при 60, 120 и 240 минутах при температуре опыта 95°C и норме кислотности 70 в. ч. Результаты опытов представлены в таблице.

Как следует из полученных результатов, с увеличением продолжительности пребывания пульпы в реакторе степень разложения апатита удается довести до 91%.

Влияние нормы кислоты. Известно [5], что на производство простого суперфосфата расходуется 68—72 в. ч. серной кислоты на 100 в. ч. апатитового концентрата. Попытка получить дикальцийфос-

фат (цитратно-растворимая форма) уменьшением нормы кислоты или другим способом не дала положительных результатов.

Таблица
Влияние продолжительности пребывания пульпы в реакторе на процесс разложения апатитового концентрата

Продолжительность варки в минутах	Содержание P_2O_5 в готовой пульпе, %	Содержание $P_2O_{5\text{зусв.}}$, %	$\frac{P_2O_{5\text{зусв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \cdot 100$
60	12,65	10,90	86,3
120	12,55	11,40	90,4
240	22,55	11,42	91,0

Нами апатитовый концентрат разлагался бисульфатом аммония при норме кислоты 100, 90, 80, 70, 60% от нормы кислоты, принятой в производстве суперфосфата. Результаты экспериментов представлены на рисунке 5. Как следует из рисунка, степень разложения снижается в зависимости от количества введенного бисульфата аммония непропорционально. Так, например, при снижении кислотности на 10% степень разложения понижается на 7%, при 20% — на 9%; при 30% — на 17% и т. д., т. е. реакция протекает при повышении нормы кислоты.



Рис. 5. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от нормы кислоты в пересчете на бисульфат аммония.

Следовательно, можно достичь полного разложения апатитового концентрата, вводя количество бисульфата аммония меньше расчетного. Это объясняется наличием в реакционной смеси сульфата аммония. Влияние сульфата аммония на снижение нормы кислотности будет рассмотрено в следующих сообщениях.

Выводы

Изучено разложение апатитового концентрата бисульфатом при разных температурах опыта, концентрации бисульфата аммония, нормах серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) и продолжительности пребывания пульпы в реакторе. Установлено, что для полного процесса разложения оптимальными условиями являются: температура 95°, концентрация бисульфата 60%, время перемешивания 120 минут, количество бисульфата аммония для разложения 100 в. ч.

апатитового концентрата 164 в. ч. (в пересчете на серную кислоту). Показана возможность получения сложного двухкомпонентного азот-фосфорного удобрения, в котором количество питательных для растений элементов составляет в общем 22,35%, в том числе P_2O_5 — 13,9%, N_2 — 8,45%.

Ереванский научно-исследовательский институт химии (ЕрНИИХИМ)
Госкомитета химии при Госплане СССР

Поступило 16 XII 1964

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան և Ի. Մ. Մախտեսյան

ԿԵՐԱՎՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

III. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի բիսուլֆատով

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատի ապատիտային կոնցենտրատի լրիվ քայքայման հնարավորությունը: Ցույց տրված, որ այդ պրոցեսի համար օպտիմալ պայմաններ են հանդիսանում ջերմաստիճանը $96-98^\circ$, ամոնիումի բիսուլֆատի սկզբնական կոնցենտրացիան $40-50\%$, թթվախմբի նորման վերահաշվարկված ամոնիումի բիսուլֆատի վրա 164 կգ. մ. 100 կգ. մ. ապատիտային կոնցենտրատի դիմաց և փոխազդման ժամանակամիջոցը՝ 60 րոպե:

Նշված պայմաններում ստացվում է $28-33\%$ խոնավություն պարունակող պուլպա, որում հղած ապատիտային կոնցենտրատի վերջնական քայքայման համար անհրաժեշտ է հասունացման 7 օր ժամանակամիջոց:

Ստացված պարարտանյութում (վերահաշվարկված չորի վրա) ջրալուծելի ֆոսֆորական անհիդրիդը կազմում է $13,9\%$, իսկ ազոտը՝ $8,45\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 1 573 (1964).
2. Mohajir Akhter, Dater D. S., J. Indian Chem. Soc. Industr. and New Ed. 18, 1 (1955).
3. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, (1965).
4. А. П. Грошев, Технический анализ, Госхимиздат, Москва, 1953.
5. Е. Б. Бруцкус, М. Л. Чепелевецкий, ИСФАН, АН СССР, 283 (1950).
6. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Новые методы получения минеральных удобрений, Госхимиздат, Ленинград, 1962.
7. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус, Суперфосфат. Физико-химические основы производства, Госхимиздат, Москва, 1958.
8. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Госхимиздат, Ленинград, 1961.

УДК 631.8+66.011

С. С. Караханян и Г. О. Григорян

Комплексная переработка поваренной соли

IV. Разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония и химизм процесса

Ранее нами было рассмотрено получение азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P=0,63:1$ разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония [1].

В данной работе изучены кинетика и химизм процесса получения азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P=1:1$, содержащего $N-10-11\%$, $P_2O_5-10,5-11,5\%$, разложением апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония с молярным соотношением

$M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,30-1,35$. Эта смесь является одним из полупродуктов,

получаемых при комплексной переработке поваренной соли [2]. Осуществление предложенной схемы даст возможность регулировать содержание питательных элементов в удобрении, что в свою очередь позволит использовать данные сложные удобрения под различные культуры.

С целью установления оптимальных технологических условий этого процесса нами изучалось разложение апатитового концентрата при различных температурах опыта, концентрациях и нормах кислоты. Условия опыта и аналитический контроль идентичны описанным в предыдущем сообщении [1].

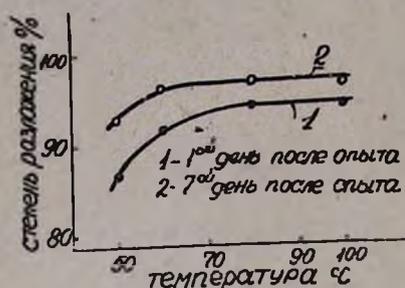
Влияние температуры. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от температуры изучалась в температурном интервале от 50 до 100° . Результаты опытов представлены на рисунке 1. Как следует из рисунка, с повышением температуры скорость разложения апатитового концентрата растет, и при температурах 80 и 90° имеем выход соответственно $91,3$ и $93,4\%$ против 80 и 83% при разложении бисульфатом аммония. Это объясняется тем, что сульфат аммония — не инертная добавка, и реакция протекает в среде при более повышенной кислотности (H_2PO_4 своб. = $7,4\%$ против $5,75\%$ в случае бисульфата аммония).

Влияние концентрации смеси сульфата-бисульфата аммония. Изучалось влияние концентрации смеси на степень разложения апатитового концентрата в пределах от 40 до 65% (верхний предел об-

условлен растворимостью смеси сульфата-бисульфата аммония). Результаты опытов приведены в таблице 1.

Как следует из экспериментальных данных, оптимальной концентрацией смеси сульфата-бисульфата аммония для полного разложения апатитового концентрата является 50—55%; при этом влажность пробы составляет 30—34%. Здесь также, как и в случае применения бисульфата аммония, процесс разложения протекает в две стадии (образование H_3PO_4 и дальнейшая нейтрализация апатита фосфорной кислотой), чем и объясняется полное разложение апатита после семисуточного хранения.

Рис. 1. Влияние температуры на степень разложения апатитового концентрата смесью сульфат-бисульфата аммония.



Роль сульфата аммония при сокращении нормы кислоты в процессе разложения апатитового концентрата. При соотношении $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,33$ норма кислоты менялась от 100 до 70% от стехиометрической нормы. Результаты опытов представлены в таблице 2.

Таблица 1

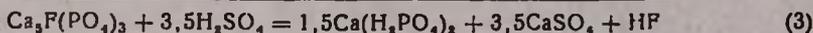
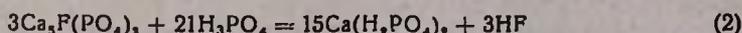
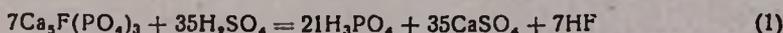
Концентрация исходной сме- си, %	I день		VII день		Примечание
	Степень разложения %	Влажность %	Степень разложения %	Влажность %	
40,0	94,0	53,8	100	53,1	1. Температура опыта — 100° 2. Время варки — 60 минут 3. Норма кислотности — 70 весовых частей (в пересчете на смесь сульфата-би- сульфата аммония на 100 весовых частей апатитового концентрата)
50,0	93,6	40,3	96,0	38,9	
55,5	78,1	34,6	97,5	32,9	
60,0	62,0	31,4	88,0	28,05	
65,2	59,0	25,6	85,1	25,5	

Как следует из таблицы 2, при сокращении нормы кислоты на 30% степень разложения снижается в опыте от 93,6% до 75%, а после семи суток хранения — от 96% до 80,5%, т. е. при хранении реакция разложения апатита продолжается и экономия кислоты, в основном, происходит при вылеживании продукта, что подтверждается наличием дополнительных реакций, продукты которых и разлагают апатит.

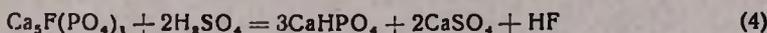
Таблица 2

Соотношение подаваемого количества к норме кислоты на производстве простого суперфосфата	I день		VII день		Примечание
	Степень разложения, %	Влажность пробы, %	Степень разложения, %	Влажность пробы, %	
1,000	93,6	40,2	96,0	38,9	1. Температура опыта — 100°. 2. Время варки — 60 минут. 3. Концентрация исходной смеси сульфат-бисульфата аммония 50%. В полученном продукте P ₂ O ₅ находится в водно-растворимой форме.
0,966	89,0	42,5	95,6	41,0	
0,900	86,4	42,0	97,0	40,8	
0,850	81,4	41,8	94,2	41,4	
0,780	79,5	41,7	89,1	38,6	
0,700	75,0	40,0	80,5	39,4	

Химизм процесса. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония. Известно, что разложение апатитового концентрата серной кислотой протекает в две стадии, согласно уравнениям:



Однако теоретически не исключена также реакция образования цитратно-растворимого дикальций-фосфата,



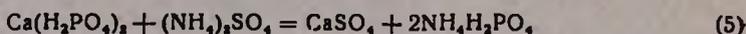
при которой норма кислоты сокращается вдвое.

Несмотря на ожидаемый крупный народнохозяйственный эффект, до сегодняшнего дня не разработаны технические условия, обеспечивающие протекание реакции 4.

По аналогии с химизмом получения суперфосфата (реакция 3) можно предположить, что при полной норме кислоты разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония должно сопровождаться образованием монокальцийфосфата, гипса и сульфата аммония. Однако в работе [3] указывается, что разложение фосфатного сырья серной кислотой в присутствии сульфата аммония приводит к сокращению нормы кислоты. В указанной работе не разъясняется механизм процесса.

В данной работе делается попытка на примере разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония и смесью сульфата-бисульфата аммония выяснить химизм данного процесса. В наших исследованиях использованы оптические методы анализа, теоретические расчеты, а также отдельные эксперименты с целью подтверждения выдвинутой схемы. Так, оптическими исследованиями полученного азотно-фосфорного удобрения были обнаружены призматически удлиненные кристаллы моноаммонийфосфата с характерной интерференционной

окраской: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ является продуктом обменной реакции между монокальцийфосфатом и сульфатом аммония по уравнению:



С целью доказательства протекания реакции (5) проводились следующие опыты.

Опыт 1. К 50 г полученного удобрения добавлялось 200 г воды. После репульпации (10 минут) осадок фильтровался и промывался при 80° трехкратной репульпацией (количество промывных вод — 480 мл). Анализы на Ca^{++} , NH_3 , P_2O_5 , SO_4^{--} в осадке и в растворе показали наличие ионов кальция в растворе в пределах растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а соотношение NH_4^+ , SO_4^{--} , PO_4^{---} в растворе соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а Ca^{++} и SO_4^{--} в осадке — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 2. Изучалось взаимодействие синтезированного монокальцийфосфата и сульфата аммония в условиях разложения апатитового концентрата бисульфатом, т. е. при температуре 98° и продолжительности перемешивания 60 минут в присутствии свободной фосфорной кислоты (5,6%-ной) и в отсутствие последней. Полученный осадок отфильтровывался и промывался.

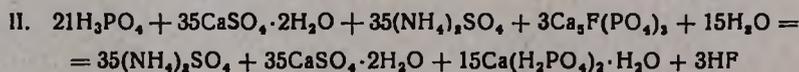
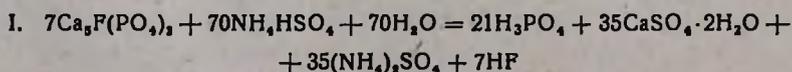
Количества SO_4^{--} , Ca^{++} , NH_3 и P_2O_5 в осадке и фильтрате приведены в таблице 3.

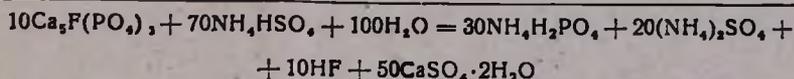
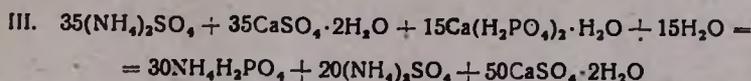
Таблица 3

	SO_4^{--} г	Ca^{++} г	NH_3 г	P_2O_5 г
В осадке	1,718	0,705	0,016	0,026
В фильтрате (500 мл)	3,406	0,089	1,950	3,440

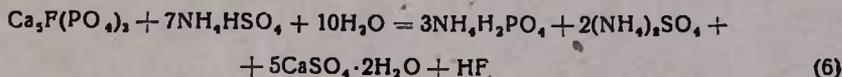
Незначительное содержание NH_3 и P_2O_5 в осадке Ca^{++} в фильтре свидетельствует о протекании реакции (5).

В двух параллельных опытах — с использованием свободной H_2PO_4 и без нее — степень превращения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ составляла соответственно 90 и 100%, т. е. обменная реакция между монофосфатом кальция и сульфатом аммония практически протекает до конца. Микроскопическими анализами полученного продукта, а также спектральными экспериментами было подтверждено образование моноаммонийфосфата и отсутствие $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в полученном азотно-фосфорном удобрении. Таким образом, при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония имеет место следующая трехстадийная реакция:



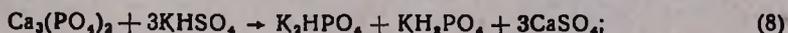
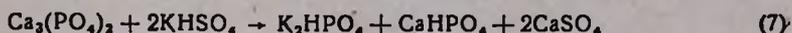


или



Механизм реакции разложения апатитового концентрата при сокращенной норме кислоты. В случае разложения апатитового концентрата сокращенной нормой серной кислоты полностью разложить апатитовый концентрат не удастся; поэтому серная кислота всегда берется с избытком примерно на 10%.

В работе [4], в которой исследовано разложение природного фосфорита бисульфатами калия и натрия, указывается, что в зависимости от нормы кислоты протекают следующие реакции:



т. е. при протекании реакций 7 и 8 возможно сокращение нормы кислоты соответственно на 50 и 25%.

В наших исследованиях при разложении апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония норма кислоты сокращается, однако P_2O_5 находится в воднорастворимой форме. Следовательно, попытка объяснить механизм реакции на основе уравнений (7) и (8) не удается.

Данное исследование отличается от работы [4] тем, что нами изучается разложение не природных фосфоритов и что для разложения применяется бисульфат аммония взамен бисульфатов щелочных металлов. С целью приближения условий наших опытов к опытам, описанным в работе [4], изучалось разложение апатитового концентрата бисульфатом калия. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

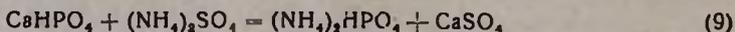
Норма кислотности в пересчете на бисульфат калия, %	Степень разложения		Содержание P_2O_5 в пробе на VII день		Примечание
	I день	VII день	воднорастворимый	цитратно-растворимый	
100,0	77,5	90,0	10,65	—	Температура опыта — 100° Влажность пульпы после опыта — 38%. Время перемешивания — 60 минут.
95,5	69,5	70,4	9,80	0,0013	
86,3	65,0	68,0	9,50	0,070	
79,0	57,2	68,9	9,55	0,022	
73,0	43,5	46,8	6,45	—	
63,5	42,3	44,2	6,35	0,06	

Как следует из таблицы 4, при сокращении нормы кислоты до 36,5% цитратнорастворимая форма P_2O_5 практически отсутствует. Таким образом, при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония протекание реакции 7 исключено.

Нами изучалось разложение реактивного фосфата (ВТУ МКП-21 3—91) фосфорной кислотой, а также эквимолекулярной смесью фосфорной кислоты и моноаммоний фосфата. Результаты опытов убеждают в том, что в этом случае образуется $CaHPO_4$, т. е. $NH_4H_2PO_4$ в указанной среде разлагает фосфорит.

Попытка воспроизвести результаты этих опытов при разложении апатитового концентрата нам не удалась. В этом случае был получен P_2O_5 только в воднорастворимой форме, а степень разложения по P_2O_5 составила 50%. Не удалось также экспериментально подтвердить предположение о механизме реакции при сокращении нормы кислоты при взаимодействии апатита с сульфатом аммония или моноаммоний-фосфоритом.

При сокращении нормы кислоты возможность образования $CaHPO_4$ увеличивается и присутствующий в реакционной зоне $(NH_4)_2SO_4$ взаимодействует с образовавшимся дикальцийфосфатом, переводя HPO_4^- -ион в раствор в виде $(NH_4)_2HPO_4$ по уравнению:



Для экспериментального подтверждения возможности протекания реакции (9) по разложению апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония нами был проведен следующий опыт.

Изучалось взаимодействие синтетического $CaHPO_4$ с 2,33 молекулами сульфата аммония в присутствии фосфорной кислоты, при температуре 98°, продолжительности перемешивания 60 минут, содержании свободной H_3PO_4 — 5,6% и влажности пульпы — 38%. Полученные аналитические данные показывают, что выход $CaSO_4$ составляет 65,1%. Если предположить, что сначала H_3PO_4 взаимодействует с $CaHPO_4$, а затем образующийся продукт реакции $Ca(H_2PO_4)_2$ взаимодействует с сульфатом аммония, то расчетный выход реакции составит 26%. В действительности выход реакции (9) на 39% выше, что подтверждает наличие обменной реакции между $CaHPO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$. Увеличение выхода в присутствии фосфорной кислоты объясняется увеличением растворимости $CaHPO_4$ в этой среде.

Таким образом, при разложении фосфорного сырья бисульфатом аммония в отличие от образования суперфосфатной массы, вследствие протекания обменной реакции (5) при полной и реакции (9) при неполной норме кислоты образуются моно- и диаммонийфосфаты. Этим и объясняется отсутствие цитратнорастворимой формы P_2O_5 и роль сульфата аммония при сернокислотном разложении фосфоритов.

В ы в о д ы

Изучено разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония с молярным соотношением $M \frac{NH_3}{SO_4} = 1,33$ при различных температурах опыта, концентрациях бисульфата аммония, нормах кислоты.

Установлено, что для процесса разложения апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония оптимальными являются температура — 90° , концентрация смеси сульфата-бисульфата — 50—55%, продолжительность варки — 60 минут. Показана возможность получения сложного азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P = 1:1$. На основе оптических исследований, теоретических расчетов, а также отдельных экспериментов доказано, что при полной норме кислоты весь усвояемый фосфорный ангидрид находится в виде моноаммоний-фосфата. Показано, что сокращение нормы кислоты при разложении апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония объясняется образованием диаммонийфосфата в результате обменной реакции между образовавшимся в процессе разложения дикальций-фосфатом и сульфатом аммония.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии (ЕРНИИХИМ)
Госкомитета химии при Госплане СССР

Поступило 16 XII 1964

Ս. Ս. Կառախանյան և Գ. Հ. Գրիգորյան

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՍՊԼԵԲՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

IV. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի սուլֆատ-բիսուլֆատային
խառնուրդով և պրոցեսի քիմիզմը

Ա մ փ ն փ ն ու մ

Ամոնիում քլորիդի և ծծմբական թթվի փոխազդման պրոցեսով որպես կիսապրոդուկտ կարելի է դուրս հանել ամոնիումի սուլֆատ-բիսուլֆատային խառնուրդ, որի մեջ NH_3 -ի և H_2SO_4 -ի մոլային հարաբերությունը կազմում է 1,33:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են այդ խառնուրդով ապատիտային կոնցենտրատի քայքայման հնարավորությունները և ցույց է տրված, որ ստացվող բարդ ազոտ-ֆոսֆորային պարարտանյութերի մեջ ազոտը կազմում է 11,0%, իսկ ֆոսֆորական անհիդրիդը 11,2%:

Այս աշխատանքի նպատակն է եղել նաև պարզելու ուսումնասիրվող պրոցեսում ամոնիումի սուլֆատի դերը: Ցույց է տրված, որ նրա ներկալուծյամբ թթվայնության նորմայի որոշ կրճատումով հնարավոր է հասնել ապատիտային կոնցենտրատի լրիվ քայքայման:

Գրոցեսի քիմիզմի ուսումնասիրութիւնից պարզվել է, որ ստացվող պարարտանութում ֆոսֆորական անհիդրիդը միայն ջրալուծելի է և գտնվում է թթվալնութիւն լրիվ նորմալի դեպքում մոնոամոնիում ֆոսֆատի, իսկ պակասութիւն դեպքում՝ մոնո և դիամոնիում-ֆոսֆատների խառնուրդների վիճակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 516 (1965).
2. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Авторское свидетельство № 167839 кл. 12 к 7, 1964.
3. В. Н. Камзолкин, С. И. Вольфович, Авторское свидетельство 22208, кв. 16, 4, 1931.
4. Mohajir Akhtar, D. S. Datar, J. Indian Chem. Soc., Industr. and New. Ed. 18, 13 (1955).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.284+546.668+546.73

С. А. Бабаян

Взаимодействие ортосиликата кобальта
с ортосиликатом иттербия

Редкоземельные элементы, их окислы и соединения нашли большое применение в новой технике. Построены бинарные системы „редкоземельный элемент—кремнезем“ и изучены некоторые свойства редкоземельных силикатов. К числу наиболее перспективных редкоземельных силикатов принадлежат ортосиликаты $Ln_4(SiO_4)_3$, где Ln — редкоземельные элементы, однако, синтез их в чистом виде несколько затруднен, так как они при температурах ниже $1600^\circ C$ распадаются на два других силиката — оксиортосиликат $Ln_2O(SiO_4)$ и диортосиликат $Ln_2SiO_5O_7$.

Одним из путей стабилизации ортосиликатов редкоземельных элементов является их взаимодействие с другими силикатами.

Для изучения взаимодействия редкоземельных ортосиликатов с другими ортосиликатами нами выбраны следующие частные бинарные разрезы: $Co_2SiO_4—Yb_4(SiO_4)_3$; $Ni_2SiO_4—Yb_4(SiO_4)_3$. Система $Yb_2O_3—SiO_2$ изучена Тороповым и Бондарь [1], ортосиликаты никеля и кобальта синтезированы нами ранее [2].

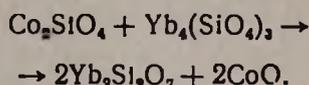
В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты изучения псевдобинарного частного разреза $Co_2SiO_4—Yb_4(SiO_4)_3$. Система изучалась методом закалки в микрופечи Галахова [3] в вакууме или в среде аргона, с заполнением таблицы отжига и закалок и последующим построением фазовой диаграммы. Гетерогенное равновесие нами не достигнуто из-за частичной термической диссоциации ортосиликата кобальта с последующим восстановлением окиси кобальта до металла. Основными методами исследования были кристаллооптический и рентгенографический. Фазовая диаграмма псевдобинарной системы $Co_2SiO_4—Yb_4(SiO_4)_3$ представлена на рисунке 1.

В системе $Co_2SiO_4—Yb_4(SiO_4)_3$ образуется узкая область прерывных твердых растворов ортосиликата кобальта, вплотную примыкающая к ординате чистого ортосиликата кобальта (после № 1). Присутствие этого поля объясняется близостью ионных радиусов иттербия и кобальта (1 \AA и $0,8 \text{ \AA}$ соответственно по Гольдшмидту) и наличием в их составе одинаковой структурной группы $(SiO_4)^{4-}$. Однако различие кристал-

лической решетки ортосиликатов кобальта и иттербия и различная поляризация Yb^{3+} и Co^{2+} делают невозможным проявление более глубокого изоморфизма между ними.

Более высокая энергия кристаллической решетки ортосиликата иттербия (по сравнению с ортосиликатом кобальта) препятствует (по Ферсману) образованию подобного поля в другом конце диаграммы. Ортосиликат иттербия устойчив при температурах выше $1600^{\circ}C$ (поле

№ 5) и является в этом поле единственной кристаллической фазой. При температурах ниже $1600^{\circ}C$ ортосиликаты иттербия и кобальта взаимодействуют между собой с образованием двух молей диортосиликата иттербия и двух молей CoO :



Эта реакция при низких температурах необратима. Пересчет молярных процентов на весовые показал, что для полноты реакции требуется 82% $Yb_4(SiO_4)_3$ и 18%

Co_2SiO_4 , что хорошо согласуется с экспериментом (80 и 20% соответственно). Реакционная область распространяется в широком интервале температур и охватывает составы, обусловленные фазовыми полями №№ 2, 3, 4, 6, 7.

Интересно поле № 4. В этом поле совместно существуют ортосиликат иттербия, диортосиликат иттербия и закись кобальта. Это поле находится в реакционной области; из-за недостаточного количества ортосиликата кобальта ортосиликат иттербия находится в свободном состоянии. Согласно [1], при этих температурах ($>1600^{\circ}$) $Yb_4(SiO_4)_3$ должен распадаться на диортосиликат и оксиортосиликат иттербия. Однако, в поле № 4 $Yb_4(SiO_4)_3$ находится в виде вполне устойчивой и самостоятельной фазы. Это явление мы объясняем тем, что закись кобальта, освобождающаяся при вышеуказанной реакции, частично входит в решетку ортосиликата иттербия, стабилизируя ее при более низких температурах. Нами проведена проверка этого положения. При температуре $1400-1500^{\circ}C$ в присутствии до 0,3—0,4% (вес.) закиси кобальта из шихты, содержащей $Yb_2O_3 : SiO_2 = 2 : 3$, был синтезирован чистый ортосиликат иттербия.

АН СССР

Институт химии силикатов

Госплан СССР

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 30 VI 1965

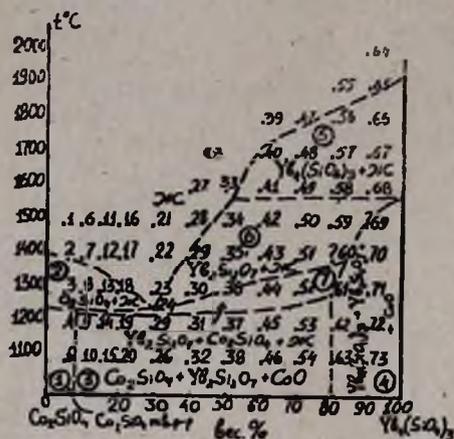


Рис. 1. Фазовая диаграмма псевдобинарного разреза $Co_2SiO_4 - Yb_4(SiO_4)_3$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. А. Торопов, И. А. Бондарь*, Изв. АН СССР, ОХН, 1372 (1961); Труды VI совещания по экспериментальной и технической петрографии и минералогии. Москва, 303 (1962).
2. *Н. А. Торопов, С. А. Бабаян*, ЖНХ (в печати).
3. *Ф. Я. Галахов*, Заводская лаборатория, 17, 212 (1951).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.8

А. А. Абрамян и С. М. Аташян

Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы и углерода, водорода, серы и галогенов в органических соединениях

Принимая за основу работу Климовой и Мухиной [1] и наши предыдущие работы [2], мы разработали новый вариант метода Климовой и Мухиной — одновременное весовое определение углерода, водорода, серы и галогенов в органических соединениях. Анализ производится в аппаратуре, применяемой для одновременного определения углерода, водорода, серы и галогенов [1], и отличается от методов указанных авторов тем, что они определяли серу объемным способом, что требует длительного времени, а мы определяем серу весовым способом. Климова и Мухина для поглощения галогенов употребляли металлическое серебро, а мы поглощали галогены при комнатной температуре металлической сурьмой.

Одновременное определение углерода, водорода и серы. Навеску 3—6 мг вещества в кварцевой пробирке помещают в трубку сожжения, в которой находится контакт из платиновой сетки, нагреваемой при 900—950°. Окислы серы поглощаются при 400—500° окисью кобальта, которая находится в поглотительном аппарате, пришлифованном к носовой части трубки сожжения. Вес окиси кобальта в поглотительном аппарате 4,5—5 г. Одного наполнения аппарата достаточно до 70—80 микроопределений. Вода и двуокись углерода улавливаются в поглотительных аппаратах ангидроном и аскаритом. Скорость тока кислорода за все время анализа 25 мл/мин.

По окончании сожжения, которое длится 20—25 минут, отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода, а через 10 минут после продувания — аппарат для окислов серы. Аппараты взвешивают; отсчет весов поглотительного аппарата для воды берут на 10 минуте, для двуокиси углерода — на 13 минуте и для окислов серы на 16 минуте. Окись кобальта готовилась по способу Климовой и Мухиной [1]. Продолжительность анализа 45 минут. Точность определения углерода, водорода и серы $\pm 0,30\%$. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %			Галоген в %			S в %			
		вычис- лено	найде- но	разни- ца										
Бутен-2-дисульфохлорид (=CHCH ₂ SO ₂ Cl) ₂	4,629	18,97	18,88	-0,09	2,37	2,06	-0,31	23,06	27,91	-0,15	25,29	25,00	-0,29	
	4,060		19,07	+0,10		2,49	+0,12		27,74	-0,32		25,61	+0,32	
	4,134		19,33	+0,36		2,54	+0,17		27,82	-0,24		25,49	+0,20	
	4,307		19,05	+0,08		2,22	-0,15		28,10	+0,04		25,40	+0,11	
				±0,16		±0,18		±0,19		±0,23				
Дихлоргидрат этандиизотиомочевины [-CH ₂ SC(=NH)NH ₂] ₂ ·2HCl	4,099	19,12	19,46	+0,34	4,78	5,02	+0,24	28,28	28,42	+0,14	25,49	25,28	-0,21	
	3,835		19,34	+0,22		4,94	+0,16		27,90	-0,38		25,89	+0,40	
	4,560		19,13	+0,01		4,58	-0,20		28,44	+0,16		25,17	-0,32	
	2,850		19,27	+0,15		4,60	-0,18		28,59	+0,31		25,39	-0,10	
				±0,18		±0,20		±0,25		±0,23				
Дибромгидрат бутен-2-диизотиомо- чевины [=CHCH ₂ SC(=NH)NH ₂] ₂ ·2HBr	3,000	19,68	19,48	-0,20	3,82	3,76	-0,06	43,72	44,00	+0,28	17,46	17,63	+0,17	
	3,620		19,99	+0,31		4,02	+0,20		43,42	-0,30		17,73	+0,27	
	4,205		19,96	+0,28		4,12	+0,30		44,03	+0,31		17,51	+0,05	
	3,940		19,34	-0,34		3,81	-0,01		43,56	-0,16		17,43	-0,03	
3,702	20,00	+0,32	4,05	+0,23	44,03	+0,31	17,80	+0,34						
				±0,20		±0,16		±0,27		±0,17				
I.* H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	2,665}	6,034	36,62	36,93	+0,31	3,79	4,09	+0,30	31,34	31,11	-0,23	7,98	7,92	-0,06
II (CH ₃) ₂ NCH ₂ CCl=C(CH ₃) ₂	3,369}													
I.	3,585}	7,556	36,92	37,22	+0,30	4,89	5,18	+0,29	29,50	29,49	-0,01	8,79	9,05	+0,26
II.	3,971}													
I.	2,568}	6,318	36,40	36,47	+0,07	4,94	4,69	-0,25	33,36	33,46	+0,10	7,53	7,48	-0,05
II.	3,750}													
I.	3,018}	6,335	36,94	37,03	+0,09	4,89	5,18	+0,29	29,38	29,55	+0,17	8,82	8,73	-0,09
II.	3,317}													
					±0,19			±0,28			±0,14			±0,11

* Не имея в нашем распоряжении органических веществ, содержащих одновременно серу и йод, для исследования приготовили смесь сульфаниловой кислоты (I) и йодистого диметил-(β-хлор-γ,γ-диметил)-аллиламмония (II).

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %			S в %		
		вычис- лено	найде- но	разни- ца	вычис- лено	найде- но	разни- ца	вычис- лено	найде- но	разни- ца
$H_2NC_6H_4SO_3H$	5,032		41,78	+0,21		4,32	+0,28		18,37	-0,16
	3,900	41,57	41,32	-0,25	4,04	4,08	+0,04	18,53	18,46	-0,07
	5,530		41,47	-0,10		4,29	+0,25		18,43	-0,10
$C_6H_5SO_2NH_2$	5,440		45,74	-0,05		4,52	+0,07		19,93	-0,10
	4,170	45,79	45,73	-0,06	4,45	4,61	+0,16	20,03	19,83	-0,20
	4,845		45,68	-0,11		4,61	+0,16		20,10	+0,07
$CS(NH_2)_2$	2,960		15,76	-0,03		5,53	+0,20		42,37	+0,27
	3,810	15,79	15,97	+0,18	5,33	5,64	+0,31	42,10	41,85	-0,25
	2,335		15,34	-0,35		5,24	-0,09		41,97	-0,13
$C_6H_4(SO_2OC_6H_5)_2$	3,553		54,28	-0,26		5,26	+0,24		16,11	-0,07
	3,955	54,54	54,67	+0,13	5,02	5,02	0,00	16,18	16,49	+0,31
	3,525		54,25	+0,29		5,18	+0,16		16,12	-0,06

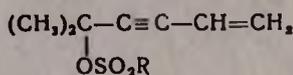
Одновременное микроопределение углерода, водорода, серы и галогенов. Навеску (3—6 мг) вещества в кварцевой пробирке помещают в трубку сожжения, описанную в предыдущем опыте. К поглотительному аппарату для окислов серы непосредственно присоединен поглотительный аппарат для воды, затем поглотительный аппарат для галогенов, который наполнен асбестом, покрытым сурьмой, а потом поглотительный аппарат для двуокиси углерода. При анализе соединений, содержащих азот, между аппаратами для поглощения галогенов и двуокиси углерода помещают поглотитель для окислов азота. Скорость тока кислорода за время анализа 25 мл/мин. По окончании сожжения, которое длится 15—20 минут, отделяют поглотительные аппараты, отсчет весов поглотительного аппарата для воды берут через 10 минут, для двуокиси углерода — на 13 минуте, для галогенов — на 16 минуте, для окислов серы — на 22 минуте. Продолжительность анализа 40—45 минут. Точность определения углерода, водорода, серы и галогенов $\pm 0,35\%$. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Климова, Г. К. Мухина, Изв. АН СССР, ОХН 1959, 2248.
2. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 401 (1961), 15, 521 (1962).



R	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Выход в %	% S	
						найденно	вычислено
C_2H_5	56/6	1,4617	1,1207	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$	43,2	15,70	15,84
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	65/6	1,4530	1,1421	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	48,2	14,40	14,80
изо- C_3H_7	60/6	1,4628	1,1106	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	56,2	15,00	14,80
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	72/6	1,4598	1,0860	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$	46,0	13,90	13,91
изо- C_4H_9	70/6	1,4574	1,1070	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$	55,1	13,90	13,91
изо- C_5H_{11}	82/4	1,4692	1,0622	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$	46,7	13,59	13,11
C_6H_5	105/3	1,5498	1,2121	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$	40,4	12,63	12,8

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Все алифатические сульфохлориды готовились хлорированием соответствующих роданидов в водной суспензии при $15^\circ \pm 5^\circ$ [3]. Диметилвинилэтинилметилат натрия готовился из свежеперегнанного карбинола в среде абсолютного бензола постепенным прибавлением небольшими порциями рассчитанного количества мелко нарезанного натрия.

В ходе взаимодействия сульфохлорида с натриевым производным карбинола бесцветный раствор последнего постепенно окрашивался сначала в желтоватый, затем в золотисто-желтый, под конец — в бурый цвет. Реакция экзотермическая.

Получение сульфозэфиров диметилвинилэтинилкарбинола. К бензольному раствору диметилвинилэтинилметилата натрия при охлаждении раствора проточной водой и перемешивании, в течение 1 часа прибавлялось рассчитанное количество свежеперегнанного сульфохлорида. По завершении прибавления смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 2 часов, затем обрабатывалась водой, слабо подкисленной соляной кислотой; водный слой отделялся от органической фазы. Последняя сушилась над безводным сернистым магнием. После удаления бензола отгонкой на водяной бане остаток перегонялся в вакууме и собирался сульфозэфир.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. Е. Фаворский*, ЖРХО, 37, 643 (1905).
2. *В. Д. Азатян, М. В. Василян, Г. Т. Есаян*, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 257 (1963).
3. *T. V. Johnson, J. B. Douglass*, J. Am. Chem.-Soc., 61, 2548 (1939).