

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԿՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Բրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.221 + 546.882

Получение и физико-химические свойства
 сульфида ниобия

В. Х. Оганесян, В. Ф. Буханевич и С. В. Радзиковская

Исследовано взаимодействие металлического ниобия и окиси ниобия с сероводородом и показано, что оптимальным условием для получения сульфида состава $NbS_{1,6}$ является сульфидизация при температуре в интервале $1000-1300^{\circ}C$ в течение 2—4 часов. Установлена кристаллическая структура этого сульфида и определены параметры элементарной ячейки.

Исследованы некоторые физико-химические свойства $NbS_{1,6}$ и сделано предположение о полупроводниковой природе этого соединения.

Сульфиды ниобия являются тугоплавкими соединениями со своеобразными физическими свойствами и представляют интерес как перспективные материалы для новой техники.

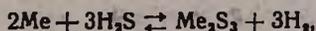
Первое систематическое исследование сплавов системы Nb—S было предпринято Бильтцем и Кёхером [1]. Ими были обнаружены фазы $NbS_{0,5-1,0}$ и Nb_2S_3 ; последнее соединение имеет широкую область гомогенности, простирающуюся примерно до состава NbS_4 .

Более поздними интенсивными исследованиями Еллинека, Брауера и Мюллера [2] было показано, что система Nb—S является более сложной, чем это сообщалось раньше; ими был найден ряд новых фаз, уточнены области их гомогенности и температуры существования. Из этих данных следует, что сульфидные фазы ниобия имеют широкие области гомогенности.

Сведения о физико-химических свойствах сульфидов ниобия крайне ограничены. В работе [3] были исследованы условия получения трисульфида ниобия NbS_3 ампульным синтезом, изучены некоторые его электрические свойства и сделано предположение о полуметаллическом характере связи в решетке NbS_3 .

Целью настоящей работы было изучение условий получения и физико-химических свойств полуторного сульфида ниобия Nb_2S_5 .

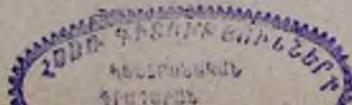
Nb_2S_5 получали взаимодействием металлического ниобия с сероводородом по реакции:



а также восстановлением окиси ниобия сероводородом. Использовался порошкообразный ниобий, содержащий 99% Nb (примеси Ta, Ti, Si, Fe) и окись ниобия, чистотой 99,6%.

Сульфидизация проводилась на установке, показанной на рисунке 1. Водород очищался от кислорода пропусканием через трубку I, заполненную платинированным асбестом и нагреваемую до $200^{\circ}-250^{\circ}C$,

DA-6663



и от влаги — концентрированной серной кислотой и фосфорным ангидридом. Очищенный водород поступал в реактор синтеза сероводорода 4, где проходил над расплавленной серой, взаимодействуя с парами серы с образованием сероводорода. Температура в

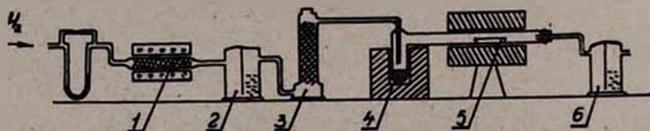


Рис. 1. Схема установки для получения сульфидов: 1 — обогреваемая трубка с платинированным асбестом, 2 — склянка Тищенко с концентрированной H_2SO_4 , 3 — колонка, заполненная P_2O_5 , 4 — реактор синтеза сероводорода, 5 — реактор сульфидизации, 6 — склянка Тищенко с 15–20% $NaOH$.

реакторе поддерживалась при $520–540^\circ$, что соответствует ранее найденной нами зависимости выхода сероводорода от температуры, представленной на рисунке 2. Полученный таким образом сероводород поступал в кварцевый реактор сульфидизации 5, куда помещалась фарфоровая лодочка с навеской металла (или окисла металла), весом

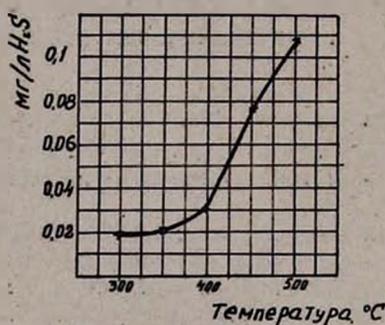


Рис. 2. Зависимость выхода сероводорода от температуры.

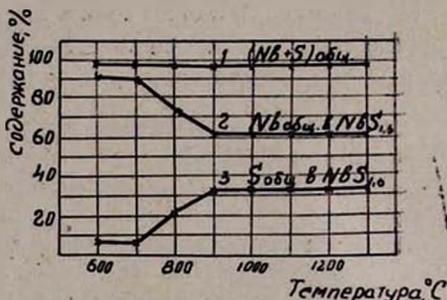


Рис. 3. Зависимость содержания Nb и S от температуры в продуктах сульфидизации металлического ниобия. 1 — общая сумма Nb и S; 2 — содержание $Nb_{связ.}$ в $NbS_{1,6}$; 3 — содержание $S_{своб.}$ в $NbS_{1,6}$.

1–1,5 г. На выходе из системы избыток сероводорода поглощался 15–20% раствором щелочи (склянка 6). Скорость тока водорода контролировалась реометром и поддерживалась равной $0,2$ л/мин. Полученные при сульфидизации продукты охлаждались в токе сероводорода и анализировались на содержание металла, а также свободной и общей серы.

Общая сера определялась прокаливанием в кислороде с поглощением продуктов сгорания 3%-ной перекисью водорода и последующим титрованием раствором щелочи. Металл определялся в остатке после сжигания в виде Nb_2O_5 , а также купфероновым методом. Эти методы дали сходные результаты. Определение свободной

серы было основано на образовании тиосульфата при кипячении навески сульфида с Na_2SO_3 .

Результаты, полученные при исследовании взаимодействия металлического ниобия с сероводородом, представлены на рисунке 3. Из этих данных следует, что с повышением температуры сульфидизации содержание серы увеличивается и, начиная с 1000° до 1300° практически не изменяется, достигая состава $\text{NbS}_{1,6}$. Более длительное время выдержки (4 часа) не отражается на составе продуктов сульфидизации. Окись ниобия подвергалась сульфидизации, начиная с 1000° в течение 3 часов (рисунок 4); состав полученного продукта также соответствовал $\text{NbS}_{1,6}$. Свободной серы в продуктах сульфидизации было обнаружено не более $0,1\text{--}0,2\%$.

$\text{NbS}_{1,6}$ представляет собой порошок черного цвета, не разлагающийся при хранении на воздухе. Было исследовано взаимодействие сульфида ниобия с различными реагентами при кипячении в течение часа (табл. 1); из этих данных следует, что сульфид ниобия совершенно устойчив в кипящей воде, полностью разлагается в концентрированной серной кислоте, в концентрированной и разбавленной азотной кислоте и в перекиси водорода.

Изучались условия окисления сульфида ниобия. Устойчивость сульфида к окислению изучалась на порошках с размером частиц в 270 меш, нагреванием в токе кислорода при температурах от 200 до 500° . Степень окисления оценивали по количеству серы, сгоревшей за определенный интервал времени. Определение серы проводили по методу сжигания [4]. Данные по устойчивости к окислению сульфида ниобия представлены в таблице 2, из которой следует, что сульфид ниобия устойчив к воздействию кислорода до температуры 300° , при температурах выше 300° он начинает окисляться и при 400° полностью окисляется до Nb_2O_5 за 10 минут.

Рентгеноструктурным анализом полученного продукта было обнаружено наличие ромбоэдрической решетки в пределах $\text{Nb}_2\text{S}_{3,2} - \text{Nb}_2\text{S}_{3,58}$ с параметрами $a = 3,338, \text{ \AA}$, $c = 17,827, \text{ \AA}$ [5]. Пикнометрическая плотность, определенная в толуоле, равняется $5,9 \text{ г/см}^3$, расчетная — $6,0 \text{ г/см}^3$.

Образцы для измерения физических свойств сульфида ниобия $\text{Nb}_2\text{S}_{3,2}$ готовились спеканием в среде сухого сероводорода предвари-

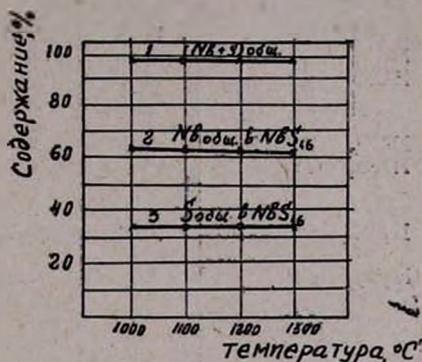


Рис. 4. Зависимость содержания Nb и S от температуры в продуктах сульфидизации окиси ниобия. 1 — общая сумма Nb и S; 2 — содержание $\text{Nb}_{\text{связ.}}$ в $\text{NbS}_{1,6}$; 3 — содержание $\text{S}_{\text{связ.}}$ в $\text{NbS}_{1,6}$.

Таблица 1

Химическая устойчивость $NbS_{1,6}$ в кислотах и щелочах при нагревании

Реагент	Нерастворимый остаток, %	Состав нерастворимого остатка		Содерж. Nb в растворе, %	Примечание
		S _{общ.}	Nb _{общ.}		
H ₂ SO ₄ d=1,84	—	—	—	62,2	Разлагает полностью.
H ₂ SO ₄ 1:1	88,4	35,4	62,2	6,5	
HCl d=1,19	97,8	35,2	62,2	1,9	
HCl 1:1	98,0	35,2	62,3	1,5	
HNO ₃ d=1,4	—	—	—	62,2	Полностью разлагает с образованием ниобиевой кислоты и выделением элементарной серы.
HNO ₃ 1:1	—	—	—	62,2	
H ₃ PO ₄ d=1,21	93,4	35,4	62,3	4,8	Полное разложение с выделением элементарной серы.
H ₂ O ₂ 30%	—	—	—	62,2	
H ₂ C ₂ O ₄ 6%	97,8	35,2	62,1	1,0	Частично разлагает с образованием ниобиевой к-ты и выделением элементарной серы.
Бромная вода	—	—	—	—	
H ₂ O	99,9	35,4	62,1	—	Не разлагает.
NaOH 40%	73,6	35,3	62,2	17,0	
NaOH 10%	90,3	35,2	62,3	7,0	

Таблица 2

Окисление $NbS_{1,6}$ в атмосфере кислорода (содержание серы в исходном продукте 35,4%)

Время в минутах	Количество окислившейся серы (вес. %) при температуре, °C				
	200	300	350	400	500
10	0	0,7	2,3	35,4	35,4
20	0	1,3	11,2	35,4	35,4
30	0	2,1	14,5	35,4	35,4
40	0	2,2	15,9	35,4	35,4
50	0	2,9	18,4	35,4	35,4
60	0	3,2	21,2	35,4	35,4
70	0	3,7	24,1	35,4	35,4
80	0	4,0	24,6	35,4	35,4
90	0	4,5	25,9	35,4	35,4
100	0	4,8	27,7	35,4	35,4
110	0	5,2	27,9	35,4	35,4
120	0	5,4	29,0	35,4	35,4
Содержание серы в окисленном сульфиде (через 2 часа) вес. %	35,4	30,0	6,4	0	0

тельно спрессованных брикетов. Температура спекания 1700° , выдержка 1 час. Нагрев и охлаждение проводились медленно, со скоростью порядка 10° в минуту. После спекания пористость образцов составляла 28—30%. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 мм, высотой 10 мм. Измерены удельное сопротивление, коэффициенты Холла, термо—э. д. с., теплопроводность и микротвердость при комнатной температуре, а также температурная зависимость удельного электросопротивления в интервале температур 20—1000°. Измерение удельного электросопротивления производилось компенсационным методом [6], температурная зависимость электросопротивления измерялась на установке, описанной в работе [7], коэффициент теплопроводности определялся относительно меди и пересчитывался на абсолютное значение.

Удельное электросопротивление при комнатной температуре оказалось равным $5 \cdot 10^{-3}$ ом·см, термо—э.д.с. — $(+5,1)$ мкв/град., коэффициент теплопроводности — 0,01890 кал/см·сек·град., коэффициент Холла $(+18,2 \cdot 10^{-4})$ см³/кул., микротвердость 40 кг/мм².

На рисунке 5 показана температурная зависимость удельного электросопротивления в полулогарифмических координатах $\lg \rho = f(10^3/T^\circ K)$.

Из физических свойств $Nb_2S_{3,2}$ при комнатной температуре, а также из рисунка 5 следует, что этот сульфид является примесным полупроводником, причем, примесная проводимость является дырочной. По наклону кривой $\lg \rho = f(10^3/T^\circ K)$ найдена ширина запрещенной зоны, равная приблизительно 0,05 эв. для области примесной проводимости и приблизительно 0,1 эв—области собственной проводимости. Число электронов на одну молекулу в области примесной проводимости составляет 0,15, а их подвижность 0,2 см²/сек. Полуторный сульфид ниобия, имеющий высокую температуру плавления, представляет интерес как тугоплавкий полупроводниковый материал.

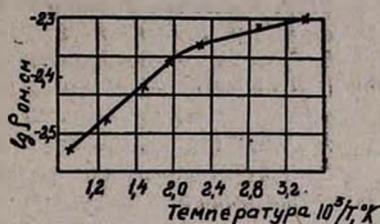


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления $NbS_{1,6}$ в полулогарифмических координатах.

ՆԻՈՒՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Խ. Հովեանցիսյան, Վ. Ֆ. Բուխանևիչ և Ս. Վ. Ռաձիկովսկայա

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրված է մետաղական նիոբիումի և նիոբիումի օքսիդի փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի հետ: Մշակված է նիոբիումի սուլֆիդի $NbS_{1.6}$ ստացման օպտիմալ ռեժիմը, չափված է ցանցի պարբերությունը, որոշված են $NbS_{1.6}$ մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները և եզրակացություն է արված այդ միացության կիսահաղորդչային բնույթի մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Biltz, A. Köcher, Z. anorg. Chem. 237, 369 (1938).
2. F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, Nature 185, 376 (1960).
3. Л. А. Григорян, А. В. Новоселова, ДАН СССР, 144, 785 (1962).
4. Г. Н. Дубровская, И. Н. Годованная, ЖАХ, 19, 993 (1964).
5. F. Jellinek, Arkiv för Kemi. 20, 447 (1963).
6. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского педагогического института, 1960, стр. 7.
7. В. С. Сикельникова, В. А. Вировцев, Заб. лаб. № 8, 1049 (1961).
8. В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева, Инженерно-физический журнал № 1, 23 (1963).

Ультрафиолетовое светопропускание фторобериллатных стекол с малыми добавками редкоземельных фторидов цериевой группы

А. А. Маргарян и Н. М. Медведев

Показано, что малые добавки фторидов редкоземельных элементов цериевой группы повышают ультрафиолетовую светопрозрачность фторобериллатных стекол. Дана интерпретация этого явления.

Рассмотрено действие рентгеновских лучей на стекла с добавками фтористого самария и дано объяснение наблюдаемого явления.

В работе [1] нами было изучено влияние малых добавок фтористого неодима (0,05 и 0,02 мол. %) на светопропускание фторобериллатных стекол в ультрафиолетовой области. Было показано, что присутствие ионов неодима повышает ультрафиолетовую прозрачность стекол на 8—10% в области длин волн 220—300 мμ.

Ранее подобное явление наблюдалось Степановым и Феофиловым [2] на монокристаллах фторидов.

Представляло интерес проследить изменение светопропускания фторобериллатных стекол в ультрафиолетовой области спектра при внесении в них фторидов и других редкоземельных элементов.

В настоящей работе исследовано влияние редкоземельных фторидов цериевой группы.

На рисунке 1 (а, б, в) представлены данные по светопропусканию образцов бесщелочного стекла, состав которого приведен в таблице 1. В стекло вводились добавки фторидов лантана, самария и празеодима в количестве 0,02; 0,05 и 1,00 мол. % сверх 100%.

Таблица 1
 Составы исходных стекол в мол. %

№	BeF ₂	AlF ₃	CaF ₂	SrF ₂	MgF ₂	KF
1	35	20	20	15	10	—
2	49	15	12	—	—	24

Введение фторидов (0,02 и 0,05 мол. %) вызывает повышение светопрозрачности в ультрафиолетовой области спектра по сравнению

с исходным стеклом. При этом влияние исследованных редкоземельных фторидов одинаково. Этого и следовало ожидать, так как химические свойства редкоземельных ионов очень близки [3]. Собственное поглощение указанных редкоземельных ионов при концентрациях 0,02 и 0,05 мол. % по сравнению с общим поглощением настолько мало, что им можно пренебречь.

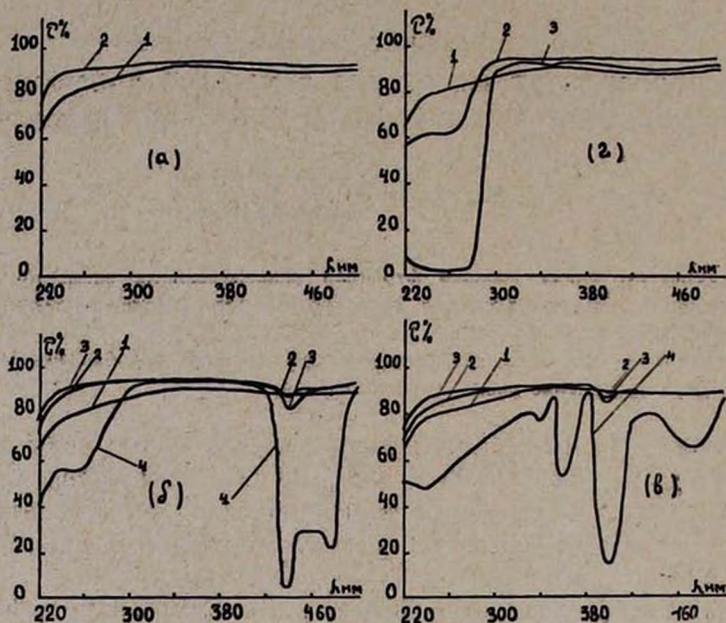


Рис. 1. Кривые светопропускания образцов стекол № 1.

- а) 1 — исходное стекло, 2 — стекло с добавкой 0,02 мол. % LaF_3 ;
 б) 1 — исходное стекло, 2 — стекло с добавкой 0,02 мол. % PrF_3 ,
 3 — стекло с добавкой 0,05 мол. % PrF_3 , 4 — стекло с добавкой
 1,00 мол. % PrF_3 ; в) 1 — исходное стекло, 2 — стекло с добавкой
 0,02 мол. % SmF_3 , 3 — стекло с добавкой 0,05 мол. % SmF_3 , 4 —
 стекло с добавкой 1,00 мол. % SmF_3 ; г) 1 — исходное стекло,
 2 — стекло с добавкой 0,0008 мол. % CeF_4 , 3 — стекло с добавкой
 0,02 мол. % CeF_4 . Толщина образцов 14,40—14,45 мм.

Известно [4], что ионы церия имеют большое селективное поглощение в коротковолновой области спектра. Проведенные опыты показали, что образцы стекла с добавками фторида церия в 0,02 и даже в 0,0008 мол. % имеют низкую светопрозрачность в пределах спектра 220—280 $\mu\mu$ (рис. 1г). Однако, в области длин волн 290 $\mu\mu$ и дальше у цериевых стекол наблюдается резкое повышение светопропускания. Эффект повышения ультрафиолетового светопропускания фторобериллатных стекол можно получить и от фторида церия, если вводить его в шихту в определенных, малых количествах.

Исследуемые фторобериллатные стекла были синтезированы на основе окислов соответствующих редкоземельных элементов и NH_4HF_2 . Окислы с бифторидом аммония образуют соответствующие

фториды. Бифторид вводился в шихту с избытком 25–30% от требуемого стехиометрического количества.

В начальной стадии варки в атмосфере над варочным тиглем присутствует аммиак, образующийся от разложения бифторида аммония. Варка фторобериллатных стекол в этих восстановительных условиях приводит к образованию восстановленного продукта серовато-черного цвета. Природа этого вещества пока не установлена.

По мере продолжительности варки количество восстановленного продукта в стекломассе уменьшается, и через определенный промежуток времени от начала варки получается прозрачная стекломасса. По-видимому, и в прозрачных стеклах в растворенном состоянии в какой-то степени присутствует восстановленное вещество. Ионы редкоземельных элементов в стекле взаимодействуют с восстановленным продуктом по окислительно-восстановительной схеме.

Как показывают кривые светопропускания образцов стекол, полученных при кратковременных варках (рис. 2), исходное стекло имеет низкое значение светопропускания, а стекла с добавками фтористого самария, синтезированные точно в таких же условиях, характеризуются намного большим пропусканием.

Как известно, атомы редкоземельных элементов имеют большие порядковые номера в таблице Менделеева и по строению электронной оболочки представляют собой переходные элементы, характеризующиеся последовательной достройкой внутреннего электронного уровня [5]. Сила взаимодействия между электронами дальних орбит и ядром мала, и ионы редкоземельных элементов могут присутствовать с переменными валентностями.

Повышение светопрозрачности фторобериллатных стекол от малых добавок редкоземельных фторидов объясняется тем, что редкоземельные ионы окисляют восстановленный продукт, следовательно, действуют как акцепторные центры электронов. Это оказывается справедливым и для стекол, имеющих высокие значения светопрозрачности (рис. 1).

Представляло интерес выяснить действие редкоземельных ионов в фторобериллатных стеклах, сваренных с исключением восстановительной атмосферы в начальной стадии варки. Для этого проводились три варки стекла бесщелочного состава № 1 с близкими светопро-

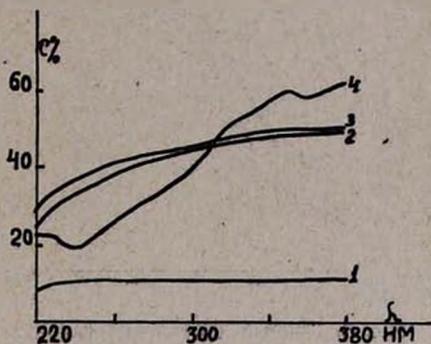


Рис. 2. Кривые светопропускания серых стекол. 1 — исходное стекло № 1, 2 — стекло № 1 с добавкой 0,05 мол. % SmF_3 , 3 — стекло № 1 с добавкой 0,02 мол. % SmF_3 , 4 — стекло № 1 с добавкой 0,10 мол. % SmF_3 . Толщина образцов 14,50–14,55 мм.

пусканиями (при 220 $m\mu$, $T = 40-45^\circ$). Стекла измельчали в агатовой ступке в порошок. Порошок разделяли на две порции, первую переплавляли без добавки, вторую — с добавкой фтористого неодима. Оба стекла переплавлялись в строго одинаковых условиях в атмосфере азота. Переплавленные стекла указанных двух серий отличались по светопропусканию. Как видно из рисунка 3, стекло, содержащее фтористый неодим, имеет повышенную светопрозрачность по сравнению со стеклом, переплавленным без NdF_3 . На кривых спектрального пропускания намечается кислородная полоса в области 240—280 $m\mu$. Очевидно, во время измельчения стекла на воздухе был оклюдирован кислород. На кривой светопропускания исходного стекла кислородная полоса вырисовывается более четко, чем для стекла, переплавленного с фтористым неодимом. Оказывается, что атмосфера переплавки в заданных условиях избирательно не влияет на окислительно-восстановительное состояние редкоземельных ионов, и степень их окисления определяется окислительно-восстановительным действием восстановленного продукта, полученного при варке исходного стекла.

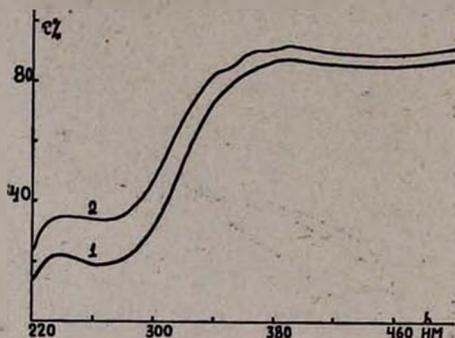


Рис. 3. Кривые светопропускания переплавленных стекол. 1 — исходное стекло № 1, 2 — стекло № 1 с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 . Толщина образцов 14,50 мм.

В инертных условиях переплавки редкоземельные ионы окисляют восстановленный продукт и тем повышают светопрозрачность, а при окислительных условиях варки дополняется еще в известной степени влияние кислорода атмосферы [1].

Редкоземельные ионы дают характерные линии поглощения в ультрафиолетовой области и видимой области спектра. В коротковолновой области для трехвалентного иона неодима четко выраженная полоса поглощения лежит при длине волны 350 $m\mu$, а для трехвалентного самария — 400 $m\mu$. Как показывают кривые, представленные на рисунке 1, и кривые, приведенные в работе [1], на спектрах светопропускания исследуемых стекол намечаются слабо выраженные линии характерного поглощения при концентрациях редкоземельных фторидов 0,02 и 0,05 мол. %. Это открывает возможность проследить степень взаимодействия редкоземельных ионов с восстановленным продуктом во фторобериллатных стеклах, сваренных в разные по длительности промежутки времени и, следовательно, при разных содержаниях восстановленного продукта в стекле.

Сопоставляя интенсивность характерных полос при постоянном содержании трехвалентных ионов неодима и самария (рис. 4) в стек-

лах с разной прозрачностью, можно сказать, что колебание интенсивности полосы поглощения связано с изменением валентности ионов неодима и самария. Как видно из кривых рисунка 4, стекла с низкой светопрозрачностью приобретают меньшее поглощение в соответствующих частотах (350 и 400 $m\mu$). В таких стеклах значительная часть Nd^{3+} и Sm^{3+} принимает двухвалентное значение, что является причиной наблюдаемого изменения.

Представляло интерес рассмотреть действие радиоактивных излучений на светопрозрачность фторобериллатных стекол с добавками фторидов редкоземельных элементов в ультрафиолетовой области спектра.

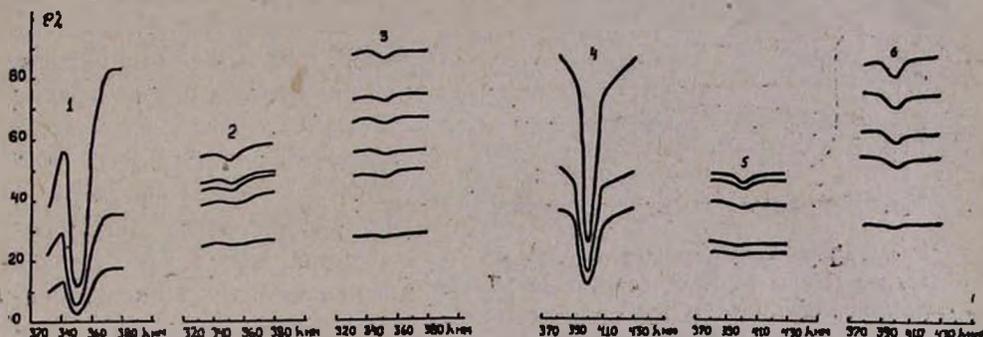


Рис. 4: Кривые светопропускания характерных полос образцов стекол. 1 — стекло № 1 с добавкой 1,00 мол. % NdF_3 , 2 — стекло № 1 с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 , 3 — стекло № 2 с добавкой 0,05 мол. % NdF_3 , 4 — стекло № 2 с добавкой 1,00 мол. % SmF_3 , 5 — стекло № 1 с добавкой 0,05 мол. % SmF_3 , 6 — стекло № 2 с добавкой 0,05 мол. % SmF_3 . Толщина образцов 10 мм.

Установлено [6], что воздействие на стекло радиоактивных излучений приводит к образованию свободных электронов и возбуждению связанных электронов, вследствие чего возникают новые центры спектрального поглощения. Свободные электроны большой энергии, возникающие в процессе воздействия радиоактивных излучений, могут быть захвачены положительно заряженными ионами, присутствующими в стекле, вследствие чего происходит восстановление иона в атом [7], например, во фторобериллатных стеклах $Be^{2+} + 2e \rightarrow Be$. По-видимому, подобные переходы являются причиной окраски стекол.

Нами было изучено действие рентгеновских лучей на исходное стекло бесщелочного состава № 1 и на стекла с добавками фтористого самария и неодима (0,02 и 0,05 мол. % сверх 100 мол. %). Стекла облучали в течение 90 минут 500 рентген-час, после чего измеряли спектры светопропускания на спектрофотометре типа СФД-1. На рисунке 5 представлены исследованные спектры светопропускания: а — светопрозрачность стекол до облучения, б — после облучения и в — светопропускание облученных образцов после равномерного нагревания до 300°C. Исходное стекло после облучения в коротковолновой области спектра (220–280 $m\mu$) пропускает ультрафиолетовые

лучи в незначительных процентах (1—5%), по мере увеличения длины волны повышается светопрозрачность, а для видимых лучей стекло становится прозрачным. При-

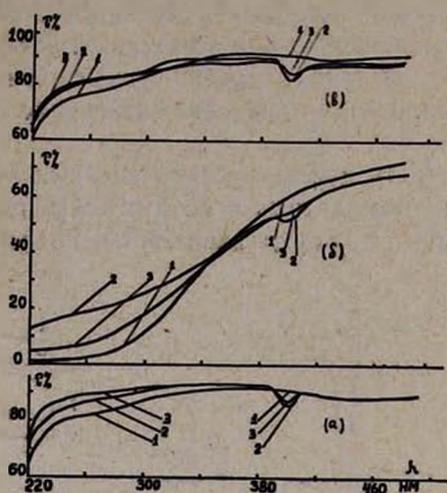


Рис. 5. Кривые светопрозрачности. 1—исходное стекло № 1, 2—стекло № 1 с добавкой 0,05 мол. % SmF_3 , 3—стекло № 1 с добавкой 0,02 мол. % SmF_3 . Толщина образцов 14,40—14,45 мм.

сутствие в стеклах ионов редкоземельных элементов, в данном случае ионов самария (рис. 5б), повышает светопрозрачность стекол в коротковолновых частях спектра после облучения по сравнению с исходным стеклом, и чем больше содержание ионов самария, тем выше устойчивость стекол против рентгеновских облучений. При нагревании облученных образцов до 300° (рис. 5в) ультрафиолетовая светопрозрачность стекол повышается почти до уровня начальной прозрачности. Тепловая энергия приводит к стабильному состоянию возбужденной структуры и к разрушению центров окраски. Ионы

редкоземельных элементов во фторобериллатных стеклах повышают устойчивость образцов против радиоактивных излучений. Это объясняется тем, что энергия свободных или возбужденных электронов, возникающих при воздействии на фторобериллатные стекла рентгеновских лучей, расходуется на изменение энергетических уровней, или валентности редкоземельных ионов.

ЛТИ им. Ленсовета,
кафедра технологии стекла

Поступило 28 VI 1965.

ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՑԵՐԻՈՒՄԻ ԽՄԲԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ՉՈՂԵՐԻ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՏՈՐԱԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ԼՈՒՍՍԹԱՓԱՆՑԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ս. Մարգարյան և Դ. Մ. Մեդվեգև

Ա մ ֆ ո ֆ ո ս

Ֆտորաբերիլատային ապակիների ուլտրամանուշակագույն լուսաթափանցելիության հարցը կարևոր գործնական և տեսական նշանակություն ունի: Ցերիոլի խմբի հազվագյուտ հողերի ֆտորիդների փոքր քանակների (0,02 և 0,05 մոլ. %) ներկալությունը հնարավորություն է տալիս բարձրացնելու

Ֆտորաբերիլատային ապակիների ուլտրամանուշակագույն տիրույթի լուսաթափանցելիությունը: Հոդվածում տրված է տվյալ երևույթի բացատրությունը (նկ. 1):

Հետազոտվել է ռենտգենյան ճառագայթների ազդեցությունը հիշյալ ապակիների լուսաթափանցելիության վրա: Լուսաթափանցելիության կորերից (նկ. 5) երևում է, որ սամարիումի իոն պարունակող ապակիներն ավելի կալուն են ռենտգենյան ճառագայթների հանդեպ, քան սամարիումի իոն չպարունակողները: Տրված է այդ երևույթի բացատրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 437 (1965).
2. И. В. Степанов, П. П. Феофилов, Доклады на первом совещании по росту кристаллов, АН СССР, Москва, 1957, стр. 236—241.
3. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, Томский университет, Томск, 1959, том I, стр. 144—148; Г. Н. Милованов, Редкоземельные элементы, АН СССР, Москва, 1960, стр. 7—8.
4. В. И. Гольданский, Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, Атомиздат, Москва, 1964, стр. 220.
5. Применение редкоземельных металлов иттриевой группы, иттрия и самария в технике (обзор литературы) ЦВЕТМЕТ информация, Москва, 1964, стр. 3.
6. С. М. Бреховских, Труды третьего всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960, стр. 335.
7. С. М. Бреховских, Стекло за рубежом, Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, Москва, 1960, стр. 219.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

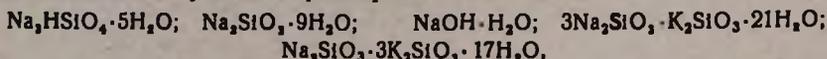
УДК 541.123.6+546.284+546.32+546.33

Диаграмма растворимости четверной взаимной системы
 Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O . II.

Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян и Э. А. Саямян

Изучена растворимость в системе K_2SiO_3 — KOH — H_2O при 15°C. Установлено, что в пределах концентрации 4,63%, вес. K_2SiO_3 происходит кристаллизация $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выделение $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходит до 36,5% вес. K_2SiO_3 . Эвтоническая точка совместной кристаллизации $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, найденная экстраполяцией, равна примерно 7,0%, K_2SiO_3 и 43,0% KOH .

В результате исследования диаграммы растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O при 15°C показано, что в системе происходит выделение следующих твердых фаз:



твердых растворов между $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — T_1 , твердых растворов между $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ с одной стороны, и $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, с другой— T_2 , $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации силиката калия отсутствует. Установлено существование новых устойчивых химических соединений состава: $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Дробной кристаллизацией можно последовательно, в зависимости от исходного щелочного NaOH/KOH модуля, производить осаждение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{T}_1$ — $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{T}_2$ — $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Произведено кристаллооптическое исследование осадков, показаны их индивидуальность и отличие от исходных фаз.

Четверная взаимная система Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O складывается из следующих трехкомпонентных систем: Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O ; Na_2SiO_3 — KOH — H_2O ; Na_2SiO_3 — NaOH — H_2O ; NaOH — KOH — H_2O ; K_2SiO_3 — KOH — H_2O . Для выяснения поведения отдельных составляющих раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек нами были исследованы изотермы растворимости трехкомпонентных систем: Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O ; Na_2SiO_3 — KOH — H_2O и NaOH — KOH — H_2O [1, 2, 3].

В литературе имеются данные по растворимости в системе Na_2SiO_3 — NaOH — H_2O [4].

В данной работе приводятся изотермы растворимости трехкомпонентной системы K_2SiO_3 — KOH — H_2O и четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O при 15°C.

Диаграмма растворимости системы K_2SiO_3 — KOH — H_2O при 15°C. Исследование велось методом установления равновесия исходного

пересыщенного раствора, которое достигалось в течение 5—6 суток в термостате при постоянной температуре 15°. Составы твердых фаз устанавливались методом „остатков“ Шрейнемакерса. На основании полученных данных была построена изотерма растворимости K_2SiO_3 — KOH — H_2O .

Данная система (табл. 1) характеризуется наличием двух полей кристаллизации, отвечающих выделению моногидрата и дигидрата едкого кали, причем, поле кристаллизации моногидрата занимает значительную часть концентрационного треугольника. Когда концентрация раствора достигает 36,5% K_2SiO_3 , то кристаллизация $KOH \cdot H_2O$ прекращается. Дальнейшее повышение содержания силиката калия сказывается на кристаллизационной способности раствора, однако, выделение в твердую фазу силиката калия не наблюдается. Характер термических эффектов осадков из полей кристаллизации $KOH \cdot H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$ хорошо совпадает с ранее описанными в системе $NaOH$ — KOH — H_2O [2]. Эвтоническая точка совместной кристаллизации $KOH \cdot H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, найденная путем экстраполяции, равна примерно 7,0% K_2SiO_3 и 43,0% KOH .

Таблица 1

Данные по растворимости системы KOH — K_2SiO_3 — H_2O при 15°C

Исходный раствор в г			Состав фильтрата в вес. %		Состав осадка в вес. %			Донная фаза
KOH	K_2SiO_3	H_2O	KOH	K_2SiO_3	KOH	K_2SiO_3	H_2O	
60	1	35	49,60	0,98	56,7	0,49	42,81	KOH·2H ₂ O
60	5	35	45,66	4,63	56,07	1,44	42,49	
60	10	30	39,10	10,38	52,5	6,70	40,80	KOH·H ₂ O
60	15	30	36,20	14,12	47,02	10,50	42,48	
60	16	30	34,10	17,40	49,24	11,00	39,76	KOH·H ₂ O
60	20	25	32,30	21,20	43,59	15,10	41,31	
60	30	25	31,02	22,80	46,60	15,00	38,40	KOH·H ₂ O
60	45	20	30,94	28,48	54,66	12,23	33,11	
60	50	20	30,30	32,64	51,15	16,78	32,07	KOH·H ₂ O
60	60	20	28,68	36,50	42,7	24,30	33,0	

Диаграмма растворимости четверной взаимной системы.

Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $NaOH$ — KOH — H_2O при 15°. Исходя из полученных нами данных по тройным системам, мы приступили к исследованию четверной системы; при этом столкнулись, с одной стороны, с экспериментальными трудностями, обусловленными тем, что наибольшее число фаз на диаграмме сосредоточено в области концентрированных щелочных растворов и, с другой стороны — сложностью фазового состава системы.

Выделяющиеся твердые осадки плохо отделялись от маточника, Поэтому, помимо указанных методов, для идентификации твердых фаз был применен метод остатков.

Полученные данные сведены в таблицу 2, в которой дан пересчет на солевой состав (сделанный по принципу преимущественного

Таблица 2

Данные по растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ при 15°C

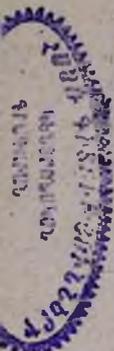
№ п/п	Состав фильтрата											Влажность по разности	Состав твердой фазы
	Анализ фильтрата в весовых процентах						Состав осадка в %						
	NaOH	KOH	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	K ₂ SiO ₃	H ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	H ₂ O		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	47,73	—	0,13	0,27	—	47,56	—	52,17	17,07	28,85	—	54,08	$\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	34,06	—	1,04	2,11	—	32,67	—	65,28	17,52	29,12	—	53,36	$\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
3	25,28	3,05	1,03	2,08	—	18,00	3,05	76,87	9,01	35,00	5,70	50,20	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$
4	30,51	10,97	1,94	3,94	—	27,93	10,97	57,16	8,65	34,76	8,66	47,93	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1$
5	35,29	13,15	1,99	4,04	—	32,65	13,15	50,16	20,62	40,28	6,09	33,01	.
6	14,46	8,95	1,09	2,21	—	13,02	8,15	76,62	12,50	18,43	3,06	63,94	.
7	14,85	9,68	1,08	2,20	—	13,40	9,68	74,72	13,10	18,65	4,65	65,40	.
8	13,43	8,61	1,09	2,21	—	11,90	8,68	77,21	13,68	16,40	3,65	67,45	.
9	13,70	9,03	1,08	2,15	—	12,26	9,30	76,29	14,51	17,65	3,70	65,97	.
10	13,77	9,50	1,34	2,74	—	11,97	9,62	75,66	12,10	17,02	3,59	65,59	.
11	12,75	8,40	1,34	2,72	—	10,97	8,40	77,81	11,70	17,78	2,68	66,37	.
12	12,70	9,68	1,34	2,70	—	10,90	9,68	76,72	14,00	15,63	4,60	68,07	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{T}_1 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
13	13,45	10,56	1,36	1,97	—	11,72	10,56	75,75	21,10	15,90	4,67	67,33	.
14	10,04	9,95	1,72	3,51	—	7,76	9,97	78,76	20,80	16,10	3,40	59,70	.
15	9,61	12,20	2,87	5,82	—	5,78	12,39	76,01	15,50	16,30	4,73	63,47	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
16	9,30	12,84	3,52	5,55	—	6,68	12,90	74,87	16,50	18,07	3,15	62,29	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
17	9,75	13,95	3,96	9,01	—	4,46	13,93	74,60	13,00	21,09	3,00	62,91	.
18	7,76	14,05	4,33	8,80	—	2,03	14,03	75,14	15,60	13,09	3,90	67,41	.
19	6,78	11,95	4,92	10,00	—	2,65	16,70	70,65	15,32	16,90	4,86	62,53	.
20	8,54	16,83	4,12	10,41	—	1,71	16,80	71,07	17,80	17,80	3,31	61,09	.
21	6,35	13,48	5,38	9,70	1,54	—	13,36	77,00	18,20	16,70	3,30	61,80	.
22	7,21	18,00	6,44	10,41	4,11	—	14,80	70,68	17,04	16,40	4,85	61,76	.
23	6,68	19,58	8,48	—	21,70	6,68	3,85	67,77	18,00	18,18	5,58	58,24	.
24	6,60	20,10	10,00	—	25,60	6,60	4,54	66,26	18,20	15,27	5,21	61,32	.
25	17,80	18,10	2,30	4,63	—	14,80	18,10	62,47	26,40	20,70	12,15	40,25	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

ЛА-6663

Продолжение таблицы 2

Армянский химический журнал, XIX, 3-2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
26	24,30	24,59	3,33	6,70	—	14,50	19,80	59,00	27,20	21,40	11,00	41,00	$T_1 \cdot 3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O$
27	13,65	18,62	2,65	5,37	—	10,13	18,62	65,88	13,9	12,00	14,60	59,50	.
28	16,90	25,60	2,20	4,44	—	14,00	25,60	55,94	21,50	16,00	17,19	44,13	.
29	18,23	25,15	4,58	9,30	—	12,15	25,15	53,40	17,20	12,19	21,51	49,10	.
30	11,10	18,50	3,50	7,20	—	6,45	18,50	67,85	18,20	23,30	20,40	48,10	$T_1 + 3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
31	9,69	22,04	3,21	6,51	—	5,43	22,04	66,02					$T_1 + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
32	11,82	31,33	7,16	14,53	—	2,18	31,33	51,96					.
33	13,28	34,75	10,53	—	26,96	13,28	14,70	45,06	13,31	9,30	33,30	44,19	.
34	9,23	34,87	11,10	—	28,41	9,23	14,27	47,09	14,40	10,82	35,40	39,38	.
35	5,40	22,50	10,10	—	25,85	5,40	3,76	64,99	17,00	14,27	7,30	61,43	.
36	58,30	28,00	7,20	14,61	—	8,76	28,00	48,63	20,00	13,10	35,00	31,90	$3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$
37	12,20	25,50	6,00	12,18	—	4,23	25,50	58,09	20,25	23,31	13,21	43,23	.
38	47,44	6,51	3,51	7,12	—	42,82	6,51	43,54	2,42	44,69	4,15	48,74	$NaOH \cdot H_2O + T_1$
39	40,52	6,88	1,01	2,32	—	38,83	6,88	51,97	8,93	36,00	5,16	49,91	.
40	42,37	7,86	0,98	1,99	—	41,36	7,86	48,79	0,60	45,10	2,99	51,31	.
41	36,78	14,52	0,85	1,73	—	35,64	14,54	48,09	24,30	43,11	4,31	28,35	.
42	35,48	17,66	0,69	1,40	—	34,56	17,66	46,38	6,52	48,34	3,20	41,94	.
43	35,29	13,15	1,99	4,04	—	32,65	13,15	50,16	20,62	40,18	6,09	33,01	.
44	35,61	18,66	1,09	2,40	—	34,28	18,43	43,18	0,13	49,11	1,52	49,24	.
45	39,66	17,09	1,69	1,40	—	32,74	17,09	48,77	1,98	48,76	3,95	45,69	.
46	29,16	22,28	1,02	2,07	—	27,80	22,28	47,85	6,52	47,9	3,19	42,39	.
47	24,51	27,35	0,28	—	0,70	24,51	26,83	47,96	15,26	18,75	29,24	36,25	.
48	23,08	29,19	0,26	—	0,66	23,08	28,70	47,56	15,87	14,23	32,20	37,70	.
49	24,70	32,40	0,66	—	1,69	24,70	31,37	42,24	2,71	15,50	42,20	39,59	.
50	13,60	18,52	8,90	—	2,28	13,60	1,98	61,61	18,00	17,30	6,50	58,20	$NaOH \cdot H_2O + T_1$
51	23,70	34,00	0,87	—	2,23	23,70	32,64	41,43	2,60	45,00	15,0	37,40	$NaOH \cdot H_2O + T_1 + T_2$
52	24,80	36,14	0,68	—	1,72	24,80	35,08	39,12	2,68	13,80	38,30	45,22	$T_1 + T_2$
53	19,50	39,80	1,56	—	1,43	19,50	38,93	40,14	2,68	13,80	38,30	45,22	$T_1 + KOH \cdot H_2O + T_2$
54	14,61	35,26	1,00	—	2,56	14,61	33,40	49,43	16,0	10,01	40,76	33,23	$T_1 + KOH \cdot H_2O$
55	14,62	39,27	1,06	—	2,71	24,62	37,31	45,36	14,3	11,87	33,39	40,40	.
56	1,57	50,75	0,37	—	0,95	1,57	49,17	48,31	1,18	—	24,00	74,82	.
57	0,36	49,05	1,60	—	4,10	0,36	46,53	49,01	3,10	—	24,00	72,90	$T_1 + KOH \cdot H_2O + KOH \cdot 2H_2O$



Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
58	3,20	36,60	5,74	—	14,7	3,20	25,95	56,16	18,5	8,00	26,20	47,24	T ₁ +KOH·2H ₂ O
59	3,44	39,89	13,25	—	33,92	3,44	19,22	43,42	15,30	4,80	37,20	42,70	
60	2,10	21,15	9,75	—	24,96	2,10	5,94	67,00	14,50	2,21	19,60	63,69	KOH·H ₂ O KOH·2H ₂ O
61	—	50,20	0,37	—	0,97	—	49,50	49,53	0,19	—	47,93	51,88	
62	—	49,03	1,80	—	4,60	—	45,68	49,72	0,56	—	48,00	51,44	Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O NaOH·H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁
63	—	46,60	4,04	—	10,34	—	39,10	50,56	2,18	—	47,50	50,32	
64	—	51,60	3,68	—	12,85	—	42,28	45,87	4,26	—	46,80	49,94	Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O NaOH·H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁
65	—	51,17	6,80	—	17,40	—	38,56	44,04	4,46	—	43,93	51,91	
66	40,87	1,55	2,30	4,70	—	37,79	1,55	55,96	16,69	—	20,97	62,34	Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O NaOH·H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+Na ₂ HSiO ₄ ·5H ₂ O+T ₁
67	21,54	1,18	0,80	1,61	—	20,49	0,18	76,72	19,42	—	20,60	59,08	
68	21,34	4,05	1,30	2,62	—	19,58	3,45	74,29	15,51	—	21,80	62,69	

Таблица 3

№ п/п	В весовых процентах												Состав осадка
	Состав фильтрата						Состав осадков в %						
	NaOH	KOH	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	K ₂ SiO ₃	H ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	H ₂ O			
1	15,17	31,28	13,80	—	35,33	15,71	4,66	44,24	13,04	24,06	21,98	40,82	Na ₂ O·1,2K ₂ O·1,74SiO ₂ ·11H ₂ O
2	18,3	28,0	7,2	14,61	—	8,76	28,01	48,63	10,16	29,40	20,0	40,4	Na ₂ O·1,8K ₂ O·2,03SiO ₂ ·14H ₂ O
3	12,2	25,5	6,0	12,18	—	4,23	25,51	58,09	18,07	11,1	20,25	50,0	K ₂ O·3,3Na ₂ O·2,87SiO ₂ ·24H ₂ O
4	17,20	12,90	3,0	6,09	—	13,2	12,90	67,80	20,0	13,5	25,06	40,54	1,36K ₂ O·11Na ₂ O·1,6SiO ₂ ·12H ₂ O
5	3,9	26,4	3,9	5,83	2,79	—	24,37	67,01	8,68	22,53	18,28	50,51	Na ₂ O·1,7K ₂ O·2,4SiO ₂ ·20H ₂ O
6	16,9	25,6	2,2	4,46	—	14,0	25,6	55,94	12,9	22,9	17,5	1,67	Na ₂ O·1,6K ₂ O·1,4SiO ₂ ·12H ₂ O

связывания ионов в менее растворимые соли и носящий поэтому условный характер) и состав в ионных процентах.

Исследование велось методом добавления к растворам, насыщенным двумя компонентами, третьего компонента и установления состава раствора, из которого начинает кристаллизоваться новая фаза.

Таким образом, удалось установить ветви кристаллизации (рис. 1), отвечающие сосуществованию $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (от точки 1 до точки 2), ветвь $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от т. 2 до т. 3),

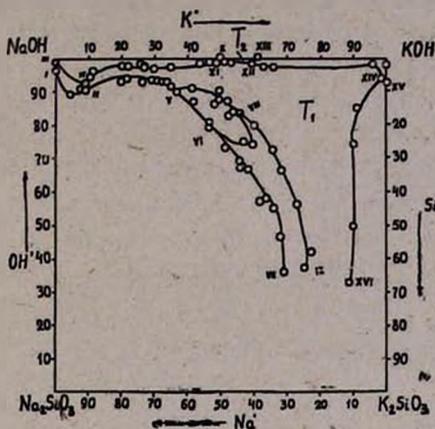


Рис. 1.

ветвь $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (от т. 2 до т. 4). Методом остатков было установлено образование двух двойных солей, состава $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации первой соли ограничено, с одной стороны, ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (от т. 5 до т. 6), с другой стороны, ветвью совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами на основе двойных солей с едкими натром и кали — T_1 (табл. 3) (от т. 5 до т. 8), и ветвью совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (от т. 6 до т. 8).

Поле кристаллизации второй двойной соли $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3$ ограничено ветвью совместной кристаллизации, с одной стороны, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, с другой — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами между T_1 и едкими натром и кали (от т. 8 до т. 9). Ниже 30%-ных ионных OH^- происходит обрыв первой ветви, ниже 36% — второй ветви в связи с прекращением кристаллизации этих солей при больших концентрациях K_2SiO_3 . Следовательно, поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ в нижней части не ограничено. При высоких содержаниях ионов OH^- (выше 95% ион), наблюдается поле кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ограниченное ветвью совместной кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов T_1 (от т. 4 до т. 11) и очень узкой ветвью совместной кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами между $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от т. 10 до т. 11).

Имеется очень узкое поле выделения твердых растворов T_2 , ограниченное ветвью совместной кристаллизации T_2 с $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от т. 12 до т. 13), и поле выделения $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ограниченное ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами T_1 , с другой стороны, ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (от т. 14 до т. 15) и, наконец, поле кристаллизации $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ограниченное ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами T_1 . Данная ветвь при достижении концентрации 33% ионных OH^- и 89% ионных K^+ также обрывается вследствие воздействия высоких концентраций метасиликата калия; поэтому поле в нижней части не ограничено.

Таким образом, диаграмма растворимости четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ имеет девять полей кристаллизации, ограниченных 12 линиями одновременной кристаллизации двух соединений, восемью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации трех соединений, и пятью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации двух соединений.

точка 1	совместной кристаллизации	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
точка 2	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
точка 3	"	$\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
точка 4	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_2$,
точка 5	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot$ $\cdot 21\text{H}_2\text{O} + T_1$,
точка 6	"	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot$ $\cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$,
точка 8	"	$3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot$ $\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$,
точка 10	"	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_2$,
точка 11	"	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1 + T_2$,
точка 12	"	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1 + T_2$,
точка 13	"	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_2$.

Составы эвтонических точек приведены в таблице 4.

Для подтверждения полученных полей кристаллизации были подвергнуты дробной кристаллизации (при 15°C) растворы, имеющие модули $\text{NaOH}/\text{KOH} = 0,42; 0,45; 2,4$. При первой кристаллизации во всех случаях происходит осаждение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Полученные фильтраты выпаривались до пересыщенного состояния и опять подвергались кристаллизации. В первых двух случаях происходила кристаллизация $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, а в последнем случае: $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. При повторной выпарке и кристаллизации в первых двух случаях осаждалось $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в третьем случае — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из синтезированных нами двух двойных солей ранее в безводном состоянии была описана М. Л. Шолоховичем, Г. В. Барковой [5]

Таблица 4

Составы твердых фаз	Состав фильтратов, ионные %			
	ОН'	SiO ₃ '	Na	K
Na ₂ HSiO ₃ ·5H ₂ O+NaOH·H ₂ O	99,70	0,30	100,0	—
Na ₂ HSiO ₃ ·5H ₂ O+Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	96,00	4,00	100,0	—
T,+Na ₂ HSiO ₃ ·5H ₂ O+NaOH·H ₂ O	92,50	7,50	91,45	8,60
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+Na ₂ HSiO ₃ ·5H ₂ O+T,	90,90	9,10	89,40	20,60
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+3Na ₂ SiO ₃ ·K ₂ SiO ₃ ·21H ₂ O+T,	90,90	9,10	64,80	35,20
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O+3Na ₂ SiO ₃ ·K ₂ SiO ₃ ·21H ₂ O+ +3K ₂ SiO ₃ ·Na ₂ SiO ₃ ·17H ₂ O	78,20	21,80	53,20	46,80
3Na ₂ SiO ₃ ·K ₂ SiO ₃ ·21H ₂ O+3K ₂ SiO ₃ ·Na ₂ SiO ₃ · ·17H ₂ O+T,	83,58	16,41	45,72	54,28
NaOH·H ₂ O+T,	100,0	—	50,00	50,00
NaOH·H ₂ O+T,+T,	55,66	44,34	50,74	49,25
KOH·H ₂ O+T,+T,	98,23	1,77	48,70	51,30
KOH·H ₂ O+T,	98,45	1,55	40,60	59,40
KOH·2H ₂ O+KOH·H ₂ O+T,	94,00	6,00	2,00	98,00
KOH·2H ₂ O+KOH·H ₂ O	92,50	7,50	—	100,0

И. Шульгиной с А. Бергманом [6] одна—(Na₂SiO₃·3K₂SiO₃). Этими авторами при изучении диаграммы плавкости системы Na₂SiO₃—K₂SiO₃ было указано на образование двух двойных солей, которым были приписаны формулы 2Na₂SiO₃·3K₂SiO₃ и Na₂SiO₃·3K₂SiO₃. В отличие от полученного соединения состава 2Na₂SiO₃·3K₂SiO₃, как было показано, из таких щелочно-кремнеземистых растворов удастся выделить соединение состава 3Na₂SiO₃·K₂SiO₃. Состав осадка был проведен как путем „остатков“ Шрейнемакерса, так и путем анализа центрифугированного осадка (табл. 5).

Таблица 5

Данные анализа осадка после центрифугирования				Формула осадка
Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	влаж-ность по разнице	
20,80	8,70	25,00	45,50	K ₂ O·3,48Na ₂ O·4,3SiO ₂ ·25H ₂ O
22,00	11,00	27,40	41,60	K ₂ O·2,9Na ₂ O·4,1SiO ₂ ·20H ₂ O
21,40	11,00	27,20	40,70	K ₂ O·3,1Na ₂ O·4,0SiO ₂ ·20H ₂ O

Наличие небольшого количества маточного раствора в осадке сказывается на его составе и имеется небольшое завышение количества Na₂O и SiO₂, так как осаждение двойной соли такого состава идет из растворов, имеющих большой избыток едкого натра. Кристаллооптические исследования твердых фаз системы показали, что оптические характеристики всех кристаллогидратов метасиликата натрия хорошо согласуются с литературными данными. Кристаллооптическая характеристика двойных солей следующая: 3Na₂SiO₃·K₂SiO₃·21H₂O — соль представлена хорошо выраженными кристаллами с сечением слегка вытянутого прямоугольника или квадрата. Препарат более или менее

равномернозернистый со средними размерами около 80 μ . Двупреломление низкое, в связи с чем интерференционная окраска белая или желтая, 1-го порядка. Угасание кристаллов косое. Угол угасания относительно вытянутости кристаллов изменчив. Оптический характер и знак изменения кристаллов отрицателен. Сингония или моноклинная или триклинная. Показатель преломления $N_{\text{сред.}} = 1,469$. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы имеют форму сильно вытянутых призм, достигающих 250 μ длины. Поверхность кристаллов шагреневая, удлинение отрицательное. Угасание косое. Интерференционная окраска серая, 1-го порядка. Показатель преломления $N_{\text{сред.}} = 1,474$. Ранее нами были получены термограммы [7] и произведено определение теплот растворения [8] твердых фаз данной системы.

Ереванский-научно-исследовательский
институт химии Госхимкомитета СССР

Поступило 5 XII 1964

Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O ԲԱՌԱՎՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓՈՒԱԳԱՐՁ ՄԻՍԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ: II.

Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Պ. Գյունաշյան, Է. Բ. Նովեանցիսյան
և Է. Ս. Սայամյան

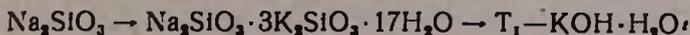
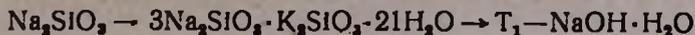
Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է K_2SiO_3 — KOH — H_2O սիստեմի լուծելիության դիագրամը 15°C -ում:

Հաստատված է, որ K_2SiO_3 -ի 4,63 կշռալին տոկոսի կոնցենտրացիայի սահմաններում տեղի է ունենում $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացում, իսկ 36,5%-ի դեպքում $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Այս պայմաններում կալիումի սիլիկատը չի բյուրեղանում և դիագրամի վրա նրա բյուրեղացման դաշտը բացակայում է: Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O քառակոմպոնենտ փոխադարձ սիստեմի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը 15°C -ում ցույց տվեց, որ սիստեմում տեղի ունի հետևյալ պինդ ֆազերի նստեցումը՝ $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ պինդ լուծույթներ $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ի T_2 հիման վրա, պինդ լուծույթներ $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ -ի հիման վրա: Մի կողմից $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և մյուս կողմից T_1 — $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կալիումի սիլիկատի բյուրեղացման դաշտը բացակայում է:

Հաստատված է քիմիական նոր կալուն միացությունների բաղադրությունը՝ $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$:

Գոտորակալին բյուրեղացմամբ, կախված NaOH/KOH հարաբերությունից, կարելի է հաջորդաբար նստեցնել՝



Կառնարված են բոլոր նստվածքների բլուրեղաչափական ուսումնասիր-
ման օրոշումները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 25 (1960).
3. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 539 (1963).
4. С. L. Baker, L. Jue, J. Phys. Coll. Chem. 54, 299, (1950).
5. М. Шолохович, Г. Баркова, ЖОХ 7, 1255 (1955).
6. И. Шульгина, А. Бергман, ЖНХ 3, 649 (1960).
7. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 327 (1963).
8. Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян, Дж. А. Гёдакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 491 (1964).

Применение продукта термического разложения перманганата серебра для микроопределения углерода и водорода в органических соединениях

А. А. Абрамян и А. Р. Карапетян

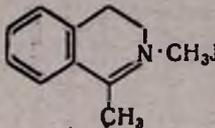
Описан вариант определения углерода и водорода в органических соединениях по методу Кёрбля. Катализатором сожжения служит асбест, покрытый продуктом термического разложения перманганата серебра. Продолжительность анализа — 30 минут. Точность определения углерода и водорода — $\pm 0,3\%$.

Для определения углерода и водорода в органических соединениях в качестве катализаторов сожжения употребляются CuO , MnO_2 , CeO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , PbO_2 , CoO , Co_3O_4 , PbCrO_4 , AgVO_3 и т. д. Начиная с 1955 года применение получил и продукт термического разложения AgMnO_4 [1]. При определении углерода и водорода сожжение органических соединений Кёрбль [2] производит в кварцевой трубке при токе кислорода со скоростью 8 мл/мин. Зона окисления, наполненная продуктом термического разложения AgMnO_4 , нагревается при температуре 450—500°C. Окислы азота поглощаются вне трубки силикагелем, покрытым MnO_2 . Продолжительность анализа — 45 минут.

В настоящей работе мы ввели некоторые видоизменения в метод Кёрбля и разработали новый вариант определения углерода и водорода в органических соединениях. В качестве катализатора-окислителя берется слой асбеста длиной 650 мм, покрытый продуктом термического разложения AgMnO_4 . Для поглощения галогенов и окислов серы в носовую часть трубки сожжения помещается серебряная сетка длиной 50 мм. Катализатор и серебряная сетка нагреваются при температуре 400—500°. Навеска вещества берется в маленькой кварцевой пробирке сожжения. Хороший результат получается, если к навеске в пробирке добавляется 20—25 мг продукта термического разложения AgMnO_4 . В этом случае продолжительность анализа сокращается до 30 минут.

Экспериментальная часть

Катализатор — окислитель приготавливали по Кёрблю [2]. AgMnO_4 высушивали при 150°. 25 г асбестового картона смачивали водой и приготавливали тесто. Постепенно добавляли приблизительно 50 г AgMnO_4 до получения густого теста, которое пропускали через

Вещества	Вычислено %		С продуктом термического разложения AgMnO ₄ , не смешанным с навеской					С продуктом термического разложения AgMnO ₄ (20—25 мг), смешанным с навеской				
	С	Н	навеска в мг	% С		% Н		навеска в мг	% С		% Н	
				найдено	разница	найдено	разница		найдено	разница	найдено	разница
Сахароза-C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42,12	6,48	5,765 3,940	42,10 42,25	-0,02 +0,13	6,40 6,47	-0,08 -0,01	4,090 4,260	42,30 42,20	+0,18 +0,08	6,30 6,49	-0,18 +0,01
C ₈ H ₉ CONH ₂	69,42	5,78	3,900 3,930	69,38 69,43	-0,40 -0,25	5,74 5,81	-0,04 +0,03	4,280 4,300	69,51 69,81	-0,27 +0,03	5,88 5,60	+0,10 -0,18
H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	41,57	4,04	3,890 3,300	41,70 41,43	+0,13 -0,14	4,33 4,36	+0,29 +0,32	3,900 3,913	41,57 41,37	0,00 -0,20	4,30 4,29	+0,26 +0,25
C ₆ H ₅ SO ₂ NH ₂	45,79	4,45	4,125 2,900	46,50 46,65	+0,71 +0,86	4,48 4,74	+0,03 -0,29	3,980 3,413	46,10 45,92	+0,31 +0,13	4,65 4,40	+0,20 -0,05
CS(NH ₂) ₂	15,80	5,33	3,850 3,930	16,20 16,15	+0,40 +0,35	5,38 5,27	+0,05 -0,06	2,970 3,000	16,10 15,90	+0,30 +0,10	5,58 5,39	+0,25 +0,06
C ₈ H ₁₀ (SO ₂ OC ₂ H ₅) ₂	54,54	5,02	4,840 4,540	54,54 54,55	-0,00 +0,01	5,30 5,20	+0,28 +0,18	3,810 3,850	54,55 54,40	+0,01 -0,14	5,18 5,16	+0,16 +0,14
(=CHCH ₂ SO ₂ Cl) ₂	19,04	2,38	4,610 4,680	18,60 19,90	-0,44 -0,14	2,80 2,66	+0,42 +0,28	3,950 4,000	19,32 19,18	+0,28 +0,14	2,66 2,62	+0,28 +0,24
(-CH ₂ CH ₂ SO ₂ Cl) ₂	18,94	3,14	5,900 5,840	18,40 18,70	-0,54 -0,24	3,64 3,50	+0,50 +0,36	4,600 4,550	18,63 18,77	-0,31 -0,17	2,92 2,89	-0,22 -0,25
ClCH ₂ COOH	25,40	3,20	3,770 2,940	25,20 25,50	-0,20 +0,10	3,21 3,40	+0,01 +0,20	3,850 5,730	25,40 25,20	0,00 -0,20	3,42 3,21	+0,22 +0,01
BrC ₆ H ₄ COOH	41,79	2,48	5,520 4,650	41,70 41,80	-0,09 +0,01	2,50 2,75	+0,02 +0,27	5,520 5,500	41,70 41,59	-0,09 -0,20	2,50 2,48	+0,02 0,00
 N·CH ₃	46,00	4,88	4,480 4,590	45,80 46,08	-0,20 +0,08	4,89 4,87	+0,01 -0,01	4,220 4,201	46,16 46,14	+0,16 +0,14	5,04 5,12	+0,16 +0,24

сито с отверстиями в 3 мм. Просеянные частицы прокаливали 1—2 часа в муфельной печи при температуре 500°, а затем нагревали в трубке сожжения при 500° в токе кислорода (35—50 мл/мин) 1—2 часа.

Навеску (3—6 мг) твердых веществ брали в кварцевых пробирках, а навеску жидкого вещества — в кварцевых пробирках с притертыми пробками, добавляли 20—25 мг продукта термического разложения перманганата серебра. Пробирку помещали в трубку для сожжения длиной 500—600 мм с внутренним диаметром 11—12 мм. Трубка для сожжения наполняется в следующей последовательности: в носике трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, а потом колбаса из серебряной сетки длиной 50 мм, и снова 2—3 мм асбестовая пробка, затем помещается асбест, покрытый продуктом термического разложения перманганата серебра, длиной 50 мм и асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм. К носику трубки сожжения непосредственно присоединяются аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Если органические вещества содержат азот, то окислы азота, образующиеся при сожжении, поглощаются вне трубки в особых поглотительных аппаратах, помещенных между поглотительными аппаратами воды и двуокисью углерода. Окислы азота поглощаются силикагелем, пропитанным насыщенным серноокислым раствором $K_2Cr_2O_7$ [3]. Сожжение ведется при 850—900°, а катализатор нагревается при 400—500°. Скорость тока кислорода — 12—13 мл/мин. Продолжительность анализа — 30 минут. Одно наполнение катализатора сожжения достаточно для 300 микроанализов. Полученные результаты приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 I 1964

ԱՐԾԱԹԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ ԱԾԻԱՇՆԻ ԵՎ ՋՐԱՇՆԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՍԱՐ

Ս. Ս. Շարահամյան և Ա. Ռ. Կարապետյան

Ս մ փ ո փ ո ս մ

Օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման համար օգտագործվում են այլման տարբեր կատալիզատորներ: 1955 թ. ախած ածխածնի և ջրածնի որոշման տեխնիկայում լայն կիրառություն է ստացել $AgMnO_4$ -ի շերմալին քալքալման պրոդուկտը:

Գլորբի եղանակի մեջ որոշ փոփոխություն մտցնելով, առաջարկել ենք ածխածնի և ջրածնի որոշման նոր վարիանտ: Որպես կատալիզատոր-օքսիդիչ օգտագործել ենք $AgMnO_4$ -ի շերմալին քալքալման պրոդուկտը՝ ասբեստի վրա: Կատալիզատորի շերտի երկարությունն այլման խողովակում 80 մմ է:

Հալոգենները և ծծումբի օքսիդները կլանելու համար այրման խողովակի քթամասում դրել ենք 50 մմ երկարությամբ արծաթե ցանց: Կատալիզատորը և արծաթե ցանցը տաքացրել ենք 400—600°: Նյութի կշռանքը վերցրել ենք կվարցե այրման փոքր փորձանոթի մեջ: Լավ արդյունք է ստացվում, երբ նյութի կշռանքին ավելացվում է 20—25 մգ AgMnO_4 -ի ջերմային քայքայման պրոդուկտ: Անալիզի տեղումը 30 րոպե է: Խողովակը մեկ անգամ կատալիզատորով լցնելը բավարարում է մոտ 300 միկրոգրաման: Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտությունն է $\pm 0,3\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Y. Kőrbi*, Chem. Listy 49, 858, 862, 1664 (1955); Coll. 20, 948, 953 (1955); Ind. Eng. Chem. 34, 563 (1958); *Y. Hòràček*, *Y. Kőrbi*, Mikrochim. Acta 1959, 303; Chem. Ind. 1958, 101; *E. Kntzckove*, *S. Kőrbi*, Chem. Listy 52, 750 (1958); Coll. 24, 2420 (1959); *A. Okava*, *M. Vrchlabsky*, Chem. Listy 50, 2042 (1956); *Shor Lysyj*, *E. John Zarembo*, Mikrochem. J. 2, 245 (1958).
2. *L. I. Kőrbi*, Mikrochim. Acta 1956, 1705.
3. *М. О. Коршун*, *В. А. Климова*, ЖАХ 4, 292 (1949).

Новый вариант метода определения азота по Дюма

А. А. Абрамян и Л. Е. Погосян

Предложен новый вариант метода Дюма—Прегля микроопределения азота в органических соединениях, по которому навеску вещества сжигают в маленькой кварцевой пробирке, в присутствии перманганата калия. Продолжительность анализа 30 минут. Точность определения азота $\pm 0,25\%$.

Несмотря на то, что при определении азота в органических соединениях по методу Дюма-Пергля в большинстве случаев получаются хорошие результаты, содержание азота в некоторых трудносжигающихся веществах — некоторых производных пиридина, имидазола и др.—получается меньше теоретического. С другой стороны, при сжигании соединений с длинной углеродной цепью образуется метан, который вместе с азотом собирается в азотомере, что приводит к завышенным данным. Для таких соединений хорошие результаты получаются при смешивании с навеской вещества V_2O_5 [1], $Hg(OOCCN_2)_2$ или $Cu(OOCCN_2)_2$ [2].

Для обеспечения полного окисления трудносжигаемых веществ некоторые исследователи [3] предлагают сжигать соединения в токе CO_2 , содержащей определенное количество кислорода. Излишек кислорода поглощается металлической медью, находящейся в трубке сжигания. Для более продолжительной работы постоянного наполнителя трубка сжигания должна быть длиннее обычного. При длине слоя восстановленной меди 70 мм в трубке сжигания можно произвести 60 микроопределений.

С трудносгорающими веществами иногда смешивают [4] вещество, выделяющее при нагревании кислород, например, $KClO_3$.

Предлагаемый нами вариант определения азота по методу Прегля-Дюма дает возможность количественно окислять трудносжигаемые вещества, упростить технику выполнения анализа; прибор определения азота становится более эластичным, устраняется необходимость сменяемого наполнения, сокращается время выполнения анализа.

Трубка сжигания имеет боковую отводную трубку, которая соединяется с выходной трубкой аппарата Киппа и в таком состоянии сохраняется до конца работы прибора. Навеску исследуемого вещества берут в маленьких кварцевых пробирках, куда прибавляют 25—30 мг перманганата калия, являющегося не только источником кислорода; продукты его термического разложения являются катализатором сжигания [5]. Окислы азота, образующиеся во время разложения анализируемого вещества, восстанавливаются металлической медью, а излишек кислорода поглощается медью.

Схема наполнения трубки сожжения приведена на рисунке.

Выполнение анализа. Навеску 2—5 мг исследуемого вещества смешивают в пробирке с 25—30 мг перманганата калия, сверху присыпают CuO , одновременно слегка постукивая по пробирке для уплотнения слоя. Окись меди наполняют так, чтобы слой был на 5—8 мм ниже открытого конца пробирки. В случае жидких веществ

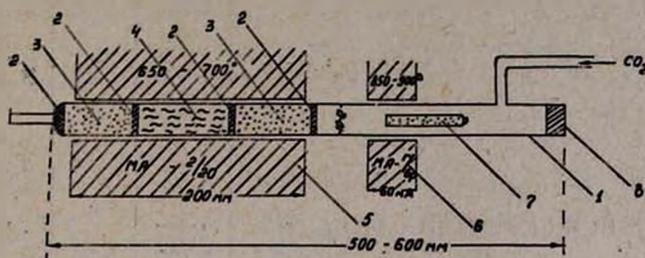


Рис. 1. 1 — кварцевая трубка сожжения с боковой отводной трубкой для ввода углекислого газа; 2 — асбестовая пробка длиной в 2—3 мм; 3 — проволока CuO длиной в 70 мм; 4 — колбаса из восстановленной медной сетки длиной в 100 мм; 5 — электропечь разъемная, типа МА-2/20; 6 — электропечи разъемные, типа МА Г/бр; 7 — кварцевая пробирка длиной 70—90 мм и внутренним диаметром в 5—6 мм с навеской, KMnO_4 и CuO ; 8 — резиновая пробка.

навеску берут в стеклянных капиллярах, помещаемых в кварцевую пробирку, заранее загруженную 25—30 мг KMnO_4 , откалывают нижний конец капилляра и присыпают CuO , как в первом случае, не доводя на 5—8 мм до верхнего открытого конца пробирки, а кварцевую пробирку помещают в трубку сожжения. Постоянное наполнение накаливают электропечью типа МА-2/20 при 670—700°C. Из аппарата Киппа пропускают ток CO_2 до интенсивного выделения микропузырьков, затем пропускание CO_2 прекращают. Подвижной электропечью сожжение проводят при 850—900°C, передвигая ее от открытого конца пробирки к закрытому. По выделению пузырьков судят о начале сожжения. По окончании сожжения, длящегося 8—10 минут, через трубку из аппарата Киппа вновь продувают CO_2 для вытеснения продуктов сожжения в азотомер. Вытеснение продолжается до слабого выделения микропузырьков. Для поглощения CO_2 в азотомер наливают 45—50% водный раствор КОН. Восстановленной меди хватает более, чем для 100 анализов. Полученные результаты приведены в таблице.

ԱԶՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԴՅՈՒՄԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿԻ ԵՈՐ ՎԱՐԻԱՆՏ

Ա. Ա. Արաբեամյան և Լ. Մ. Պոզոսյան

Ա մ փ ո փ ո ռ ը

Առաջարկված է օրգանական միացութիւնների մեջ ազոտի միկրոորոշման Դյումա-Պրեզլի եղանակի նոր վարիանտ՝ Հետազոտվող նյութի կշռանքը ալրում են կվարցե փորձանոթի մեջ 25—30 մգ կալիումի պերմանգանատի և փորձանոթի բերանից մի քանի մմ ցածր լցված պղնձի օքսիդի ներկալութիւմբ: Կալիումի պերմանգանատը ոչ միայն հանդիսանում է թթվածնի աղբուր, այլև նրա շերմալին քայքայման արդիւնքը լավազույն կատալիզատոր—օքսիդիչ է: Խողովակի հաստատուն մասի լցվածքը կազմված է պղնձի օքսիդից — պղնձից — պղինձի օքսիդից:

Պղինձը միաժամանակ վերականգնում է միացութիւն քայքայման ժամանակ առաջացած ազոտի օքսիդները և կլանում է թթվածնի ավելցուկը: Պղնձի 100 մմ երկարութիւն շերտը բավարարում է 100-ից ավելի միկրոանալիզի կատարման:

Այս վարիանտն ապահովում է դժվար ալրվող նյութերի քանակական օքսիդացումը: Անալիզի կատարման տեխնիկան պարզ է, ազոտի որոշման սարքը ճկուն. վերացվում է փոխելի լցվածքի անհրաժեշտութիւնը և կրճատվում է անալիզի կատարման տեղութիւնը: Որոշման բացարձակ ճշտութիւնն է $\pm 0,25\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. H. Prigsheim, Ber. 36, 4244 (1903).
2. D. F. Hayman, S. Adler, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.: 9, 197 (1937).
3. W. C. Alford, Anal. Chem. 24, 281 (1952); A. Discher, W. Podowetz, H. Wagner, Mikrochim. Acta 38, 271 (1951); J. Unterzaucher, Chem. Ing. Technik 22, 128 (1951); Ver. Mikrochemie 36/37, 706 (1951); Z. anal. Chem. 142, 132 (1954); G. Ingram, Ver. Mikrochim. Acta 40, B1 (1953); H. Trutnovsky, Mikrochim. Acta 1960 157 (1960); R. Mc. Cillivray, Analyst 87, 833 (1962).
4. A. Friedrich, Z. physiol. Chem. 216, 714 (1933); E. Regl, H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, Wien, 1947.
5. V. Pechanec, J. Hřr'àček, Coll. 27, 239 (1952).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1+547.317.3

Исследования в области соединений
 диацетиленового ряда

V. Селективное хлорирование диацетилена

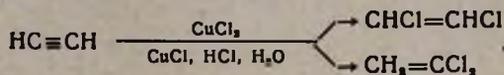
Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян,
 Д. Г. Рафаелян и Г. А. Чухаджян

Показано, что при селективном хлорировании (действием хлорной меди в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди) диацетилена, образуется 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 (выход 88,2%) в неизвестной до настоящего времени геометрически изомерной (вероятно, *транс-транс*) форме.

Установлено, что селективное хлорирование диацетилена протекает в две стадии: сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3. 1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 описывается впервые. Показано, что при нагревании с цинковой пылью в присутствии диэтиленгликоля 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 превращается в основном в бутадиен-1,3 с примесью диацетилена.

В последние годы в литературе появился ряд патентов по селективному хлорированию некоторых углеводородов с тройной связью — ацетилена [1, 2], винилацетилена и фенилацетилена [3]. В качестве хлорирующего агента применяется хлорная медь в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди в качестве катализатора.

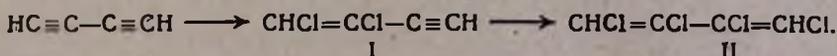
Механизм этого довольно сложного процесса пока не ясен. Известно лишь то, что хлорирование носит строго избирательный характер. Реакция останавливается на стадии образования этиленового производного. Так например, ацетилен, в зависимости от состава хлорирующей смеси, превращается либо в *транс*-1,2-дихлорэтилен, либо в смесь *транс*-1,2-дихлорэтилена с 1,1-дихлорэтиленом:



1,2-Дихлорэтилен и другие 1,2-дихлорпроизводные получают только в *транс*-форме. По данным указанных патентов, соотношение взятых количеств полухлористой и хлорной меди колеблется в широком интервале от 3:1 до 23:1. Это показывает, что для лучшего ведения процесса требуется большое количество катализатора — полухлористой меди. Образование 1,1-дихлорпроизводного заметно только в случае сравнительно низкой кислотности катализаторного раствора [2]. В патентах указывается также, что для повторного использования хлорирующего раствора израсходованное количество хлорной меди можно восстановить обработкой раствора хлором или пропусканьем хлористого водорода с кислородом.

Нами эта реакция впервые применена для хлорирования диацетиленовых соединений. В настоящей работе приводятся результаты селективного хлорирования диацетиленов.

Установлено, что при действии хлорной меди в присутствии полухлористой меди в солянокислом растворе диацетилен присоединяет 4 атома хлора, превращаясь в 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3. Как и следовало ожидать, реакция протекает в две стадии — сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3:

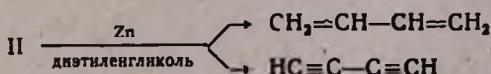


В выбранных нами условиях тетрахлорбутадие-1,3 получается с выходом 88,2%.

По-видимому, вторая стадия протекает легче, чем первая, что показали опыты, проведенные с уменьшенным количеством хлорной меди (менее 2 молей на моль диацетиленов). В этих условиях образуется в основном соответствующий взятому количеству хлорной меди тетрахлорид, тогда как часть диацетиленов остается без изменения. В продуктах реакции наблюдаются только следы 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. Некоторое количество 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 удается получить при проведении реакции с отгонкой полученных продуктов из реакционной среды в ходе реакции.

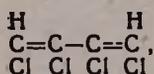
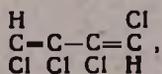
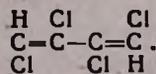
Дихлорид I в аналогичных условиях хлорирования был превращен в тетрахлорбутадие-1,3.

Так как полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3 имел физические свойства, заметно отличающиеся от литературных данных для двух изомерных форм этого вещества, то пришлось провести дополнительные исследования для подтверждения его строения. После нагревания тетрахлорбутадие-1,3 с цинковой пылью в этиловом спирте были обнаружены лишь следы диацетиленов. При проведении реакции в диэтиленгликоле при более высокой температуре почти весь продукт превращается в бутадие-1,3 с незначительной примесью диацетиленов.



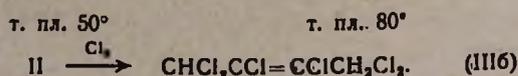
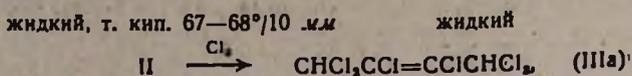
Это доказывает последовательное расположение атомов хлора в полученном нами тетрахлорбутадие-1,3 в положениях 1,2,3,4.

Как известно, 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3 (II) может существовать в трех геометрически изомерных формах:

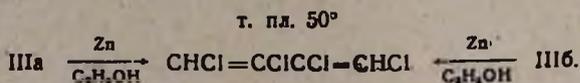
IIa *цис-цис*IIб *цис-транс*IIв *транс-транс*

Две из этих форм были описаны [4]. Одна из них является жидкостью, а другая — кристаллическим веществом. Оба изомера присоединяют два атома хлора, Армянский химический журнал, XIX, 3-3

превращаясь в 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутен-2 (III), причем, из жидкого тетрахлорбутадиена образуется жидкий гексахлорбутен (IIIa), а из кристаллического — кристаллический (IIIб):

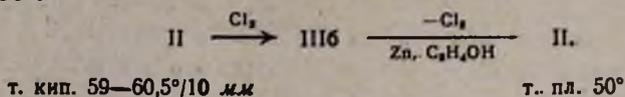


Отщепление двух атомов хлора от обоих гексахлорбутенов (IIIa и IIIб) приводит только к кристаллическому изомеру тетрахлорбутадиена



Следует указать еще на работу Вайсмана [5], в которой при отщеплении хлористого водорода от 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана, кроме кристаллического изомера тетрахлорбутадиена, был получен также продукт с более низкой температурой кипения ($61-67^{\circ}$ при 10 мм), чем полученный Мюллером и Хютером [4] жидкий изомер.

Полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 является жидкостью с т. кип. $59-60,5^{\circ}$ при 10 мм, что заметно отличается от жидкой формы тетрахлорбутадиена, полученной Мюллером и Хютером. При хлорировании он превращается в кристаллический гексахлорбутен с т. пл. 80°C . Отщепление хлора от полученного нами гексахлорбутена при помощи цинковой пыли в этиловом спирте привело к кристаллическому изомеру 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. пл. 50° .



Аналогичным образом, бромирование полученного нами тетрахлорбутадиена в 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутен-2 и обратное отщепление молекулы брома также привело к тетрахлорбутадиену с т. пл. 50° .

Таким образом, полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 с т. кип. $59-60,5^{\circ}$ при 10 мм, по-видимому, является третьей, до сих пор неизвестной, изомерной формой этого вещества.

Конфигурация полученного тетрахлорбутадиена нами не установлена. Однако, так как селективное хлорирование ацетиленов и его производных всегда приводит к *транс*-дихлоролефинам, то по аналогии можно предположить, что полученный нами тетрахлорбутадиен является *транс-транс*-изомером.

На наш взгляд, кристаллическая форма (т. пл. 50° , т. кип. 189°) является *цис-цис*, а полученная Мюллером и Хютером [4] жидкая форма (т. кип. $67-68^{\circ}$ при 10 мм) *цис-транс*-изомером.

Полученный Вайсманом [5] продукт с т. кип. $61-67^\circ$ при 10 мм , по-видимому, является смесью обеих жидких форм.

Экспериментальная часть

1,2,3,4-Тетрахлорбутадиен-1,3. В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и газоприводной трубкой, брался раствор, состоящий из 269 г (2 моля) хлорной меди, 594 г (6 молей) полухлористой меди, 2000 г 25%-ной соляной кислоты и 4 г гидрохинона. При перемешивании и нагревании до 85° в раствор медленно пропускалось 25 г (0,5 моля) диацетилен с расчетом на полное поглощение. После подачи всего количества диацетилен (в течение 5 часов) нагревание и перемешивание продолжалось еще час (при $85-95^\circ$), после чего смесь подвергалась перегонке с водяным паром. Из отгона масляный слой отделялся, сушился безводным хлористым кальцием и фракционировался под уменьшенным давлением. В основном была получена одна фракция, кипящая при $57-61^\circ$ при 10 мм , повторной перегонкой которой было получено 84,7 г (выход 88,2%) чистого 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. кип. $59-60,5^\circ$ при 10 мм , $n_D^{20} 1,5310$, $d_4^{20} 1,5086$; $MR_D 39,44$, вычислено 39,21. Найдено %: Cl 73,7. $C_4H_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,9,

ИК-спектр поглощения, снятый на приборе ИКС-14, показывает наличие сопряженной системы двойных связей (1595 см^{-1} и 1650 см^{-1}).

Отогнавшиеся при повторной перегонке до $59/10 \text{ мм}$ несколько капель вещества образовали с раствором Илосвая желтый осадок.

1,2-Дихлорбутен-1-ин-3. Вышеописанный опыт повторялся со следующей разницей. Обратный холодильник присоединялся к реакционной колбе через насадку Дина-Старка. В солянокислый раствор хлорной и полухлористой меди пропускался сравнительно сильный ток диацетилен. Выходящий из холодильника диацетилен, проходя через газовый счетчик и хлоркальциевую трубку, конденсировался в змеевике, охлажденном до -35° . Было пропущено в течение 2,5 часов 53 г диацетилен, из которых поглотилось только 25,2 г. Уходящие вместе с диацетиленом продукты реакции и вода собирались в водоотделителе Дина-Старка (в который заранее помещалось около 1,5 г гидрохинона), образуя два слоя — масляный и водный. После прекращения подачи диацетилен смесь нагревалась и перемешивалась еще 1 час. Масляный слой, в котором оказалось некоторое количество растворенного диацетилен, отделялся от водного, стабилизировался гидрохиноном, высушивался хлористым кальцием и подвергался фракционированию под уменьшенным давлением. Получено 12,4 г вещества, кипящего при $45-47/100 \text{ мм}$, представляющего собой 1,2-дихлорбутен-1-ин-3 (выход 20,4%); $n_D^{20} 1,4990$, $d_4^{20} 1,1796$; $MR_D 28,99$, вычислено 29,04. Найдено %: Cl 57,90. $C_4H_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 58,67.

ИК-спектр поглощения показал наличие двойной (840 см^{-1}) и тройной (3335 см^{-1}) связей.

1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 при стоянии без стабилизатора в течение 1—2 дней полимеризуется в мягкий продукт.

Выделено также 8,1 г вещества, кипящего при $59\text{--}60^\circ/10\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5310, представляющего собой 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-н-1,3. Продукты хлорирования, оставшиеся в реакционной колбе, выделялись, как указано в предыдущем опыте. При фракционировке оказался практически только один продукт — тетрахлорбутадие-н в количестве 50,2 г, т. кип. $59\text{--}60,5^\circ/10\text{ мм}$. Таким образом, было получено всего 58,3 г ($60,3\%$) тетрахлорбутадие-на. Суммарный выход продуктов хлорирования $80,7\%$.

Во время перегонки имели место некоторые потери диацетилен-а, растворенного в масляном слое в насадке Дина-Старка.

Хлорирование 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. В колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром готовился раствор, состоящий из 27 г хлорной меди, 59,4 г полухлористой меди, 200 г 25%-ной соляной кислоты и 2,5 г гидрохинона. При перемешивании и нагревании ($70\text{--}75^\circ$) в течение 1,5 часов к раствору прибавлялось 11,5 г 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. Затем температура реакционной смеси повышалась до 85° , и при этой температуре перемешивание продолжалось еще 2 часа. Продукты реакции выделялись, как описано при получении тетрахлорбутадие-на. Получено 14,2 г ($77,8\%$) 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-на-1,3, кипящего при $59\text{--}60^\circ/10\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5292. В реакционной колбе после отгонки с водяным паром осталось 1—2 г смо-листого продукта.

Действие цинковой пыли на 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-н-1,3 в диэтиленгликоле. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, конец которого через газовый счетчик и хлоркальциевую трубку соединялся со змеевиком, охлажденным до -70° , бралось 50 мл диэтиленгликоля и 30 г цинковой пыли. При нагревании до 120° и перемешивании смеси по каплям прибавлялось 40 г тетрахлорбутадие-на. При этом наблюдалось бурное выделение газа, и температура в реакционной колбе самопроизвольно поднималась до $150\text{--}170^\circ$. В дальнейшем эта температура поддерживалась регулированием подачи тетрахлорбутадие-на без применения внешнего обогрева, и реакция продолжалась до тех пор, пока выделение газа не прекратилось.

В змеевике собралось 8,5 г вещества, анализ которого на хроматографе ХТ—2М показал наличие большого количества дивинила с небольшим количеством диацетилен-а и следов винилацетилен-а. Разгонка смеси на колонке Подбельняка показала, что она содержит 95% дивинила и 5% диацетилен-а.

Из бутадие-на получался тетрабромид с т. пл. 117° (в литературе [6] т. пл. 117°) и аддукт с малеиновым ангидридом (в бензоле)

с т. пл. 102° (в литературе [7] т. пл. 103°). Из диацетилен — гексабромид с т. пл. 181° (в литературе [8] т. пл. 181°). Для получения тетрабромбутадиена газ предварительно очищался от диацетилен пропусканием несколько раз через раствор Илосвая, а для получения бромид диацетилен чистый диацетилен выделялся из газовой смеси получением и разложением комплекса с полухлористой медью, способом, предложенным ранее [9].

Хлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3. 46 г тетрахлорбутадиена хлорировалось в колонке с обратным холодильником при комнатной температуре. Наблюдалось слабое разогревание. Хлор пропускался до тех пор, пока вся масса не закристаллизовывалась. Получено 60,5 г кристаллов с т. пл. 78° , которые после перекристаллизации из четыреххлористого углерода плавилась при 80° , что соответствует литературным данным [4] для кристаллического 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. Выход 96,0%. Найдено %: Cl 80,6. $C_4H_2Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,9.

Отщепление молекулы хлора от 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещалось 4,0 г цинковой пыли, 20 мл абсолютного спирта и 13,2 г (0,05 моля) 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. Реакция начиналась самопроизвольно, в результате чего температура реакционной смеси поднималась до 40° . По окончании экзотермической реакции смесь кипятилась на водяной бане в течение 2 часов. На следующий день выпавшие кристаллы отделялись, несколько раз перекристаллизовывались из этанола. Полученный продукт (6,8 г, выход 71,2%) плавился при 50° , что совпадает с данными литературы [4] для кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3.

Бромирование 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3. К 20 г тетрахлорбутадиена при перемешивании по каплям прибавлялся бром при комнатной температуре. Наблюдалось сильное выделение тепла. Вся масса в колбе закристаллизовалась. После двукратной перекристаллизации из четыреххлористого углерода полученный 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутен-2 (33 г, выход 90%) плавился при $102-103^{\circ}$ (в литературе [4] приводится т. пл. 105°).

Отщепление молекулы брома от 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутена-2. Реакция проводилась аналогично опыту отщепления молекулы хлора от 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. В результате взаимодействия 17,6 г (0,05 моля) дибромтетрахлорбутена с 4 г цинковой пыли в 40 мл сухого этанола получено 7,3 г (76,0%) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. пл. 50° . Смешанная проба с ранее полученным образцом не давала депрессии температуры плавления.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. Դիացետիլենի ընտրողական քլորումը

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան,
Դ. Գ. Ռաֆայելյան և Գ. Ս. Ջուլիաշյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Սելեկտիվ քլորման ունակցիան, որը իրականացվում է ադաթթվալին լուծույթում երկարժեք պղնձի քլորիդի ազդեցությամբ պղնձի միարժեք քլորիդի՝ որպես կատալիզատորի ներկայությամբ, ներկա աշխատանքում առաջին անգամ կիրառված է դիացետիլենի քլորման համար:

Ցուլց է տրված, որ այդ ունակցիալի հետևանքով առաջանում է 1,2,3,4-տետրաքլորբուտադիեն-1,3 (88,20% ելքով), մինչև այժմ չնկարագրված երկրաչափական իզոմերի (հավանաբար, տրանս-տրանս) ձևով:

Հաստատված է, որ դիացետիլենի ընտրողական քլորումն ընթանում է երկու ստադիայով. նախ առաջանում է 1,2-դիքլորբուտեն-1-ին-3, որն այնուհետև վեր է ածվում 1,2,3,4-տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ի: 1,2-Դիքլորբուտեն-1-ին-3-ը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Ցուլց է տրված նաև, որ 1,2,3,4-տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ը ցինկի փոշու ներկայությամբ տաքացնելիս վեր է ածվում հիմնականում բուտադիեն-1,3-ի և չնչին քանակությամբ՝ դիացետիլենի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. патент 736375, 1955; [С. А. 50, 8705 (1956)]; Патент ФРГ 968921, 1958; [РЖХим, 1959, 57991]; Патент ФРГ, 1097977, 1961; [РЖХим. 1963, 14Н19]; Патент ФРГ 1011414, 1957; [РЖХим. 1958, 68311]; Патент США 2809221, 1957; [РЖХим. 1960, 6010]; Патент ФРГ 1094734, 1960; [С. А. 55, 25754 (1961)].
2. Англ. патент 787904, 1957; [С. А. 52, 10141 (1958)].
3. Патент ФРГ 1014102. 1958; [РЖХим. 1960, 53736].
4. E. Müller, F. Huther, Ber. 64B, 589 (1931).
5. Патент США 122130 (1952); [С. А. 47, 7533 (1953)].
6. E. H. Farmer, C. D. Lawrence, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 1928, 729.
7. O. Diels, K. Alder, Ber. 62 B, 2087 (1929); Lieb. Ann. 460, 98 (1928).
8. R. Lespleau, C. Prevost, С. г. 180, 1347 (1925).
9. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 477 (1965).

Химия винилацетилена

LXXI. Разделение винилацетиленовых карбинолов, ацетиленовых кетоспиртов и их эфиров тонкослойной хроматографией на окиси алюминия

С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян и С. А. Вартанян

С помощью тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия разделены винилацетиленовые карбинолы, ацетиленовые кетоспирты и их эфиры различного строения.

Показана возможность применения данного метода для исследования реакций винилацетиленовых соединений.

Тонкослойная хроматография с незакрепленным слоем адсорбента была использована для разделения гетероциклических соединений [1], аминокислот [2], ацетиленовых спиртов, гликолей [3] и т. д.

В данной работе метод тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия был применен для разделения и идентификации винилацетиленовых карбинолов [4], ацетиленовых кетоспиртов и их соответствующих эфиров [5] различного строения, тем самым показана возможность применения данного метода для исследования реакций винилацетиленовых соединений. Полученные данные приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Как видно из таблиц, значения R_F этих соединений хотя отличаются друг от друга в зависимости от их строения, но это отличие колеблется в пределах $\pm 0,04-0,05$. Намного важнее тот факт, что полученные из винилацетиленовых карбинолов ацетиленовые кетоспирты по величине R_F значительно отличаются от самих винилацетиленовых карбинолов (см. табл. 1 и 2).

Аналогичное явление наблюдается при сравнении величин R_F ацетиленовых кетоспиртов и их соответствующих эфиров.

Интересно отметить тот факт, что при замещении водорода гидроксильной группы каким-нибудь радикалом (CH_3 , C_6H_5), величина R_F увеличивается почти вдвое, что позволяет легко разделить эти соединения и контролировать процесс их образования (см. рис. 2 и 3).

В качестве примера нами была изучена реакция получения 8-метилнонин-3-ол-5-она-2 [5].

На рисунке 3 показана хроматограмма данной реакционной смеси, из которой видно, что смесь состоит из непрореагировавшего исходного карбинола (I), полученного ацетиленового кетоспирта (II) и аце-

тата (III), строение которых доказано данными элементарного анализа и ИК-спектров.

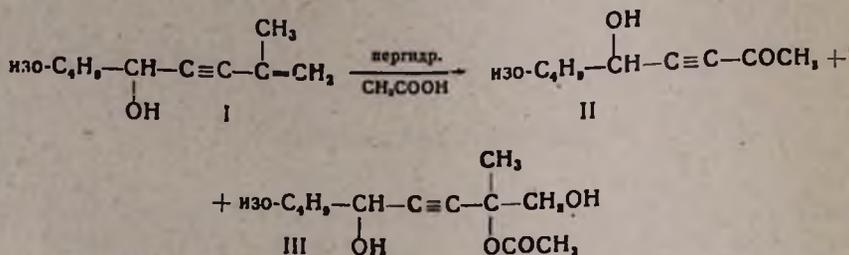


Таблица 1

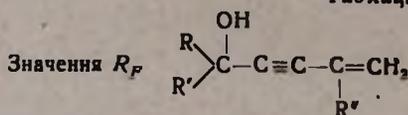
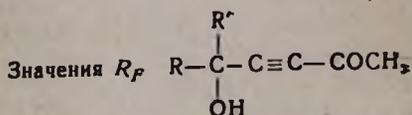
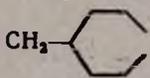


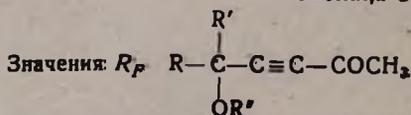
Таблица 2



№	Соединения			R_F
	R	R'	R''	
1	н-C ₄ H ₉	H	H	0,76
2	изо-C ₄ H ₉	H	H	0,73
3	CH ₃	CH ₃	H	0,67
4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	0,72
5	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	H	0,75
6			H	0,65
7			CH ₃	0,74
8			H	0,78
9			CH ₃	0,70

№	Соединение		R_F
	R	R'	
1	н-C ₄ H ₉	H	0,42
2	изо-C ₄ H ₉	H	0,43
3	CH ₃	CH ₃	0,44
4	CH ₃	C ₂ H ₅	0,44
5	CH ₃	C ₄ H ₉	0,55

Таблица 3



№	Соединение			R_F
	R	R'	R''	
1	H	H	CH ₃	0,80
2	C ₂ H ₅	H	CH ₃	0,78
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,77
4	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	0,75

Экспериментальная часть

В качестве хроматографических пластинок применялись матовые стекла размером $12 \times 18 \times 0,2$ см. На них наносился тонкий слой окиси алюминия второй степени активности.

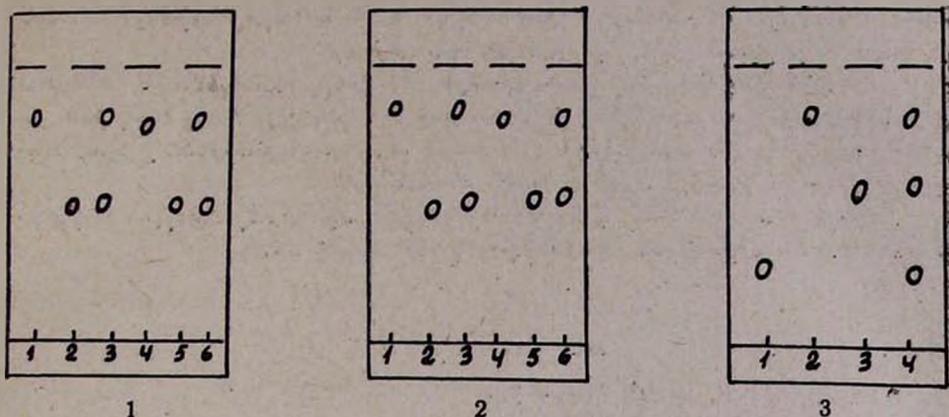


Рис. 1. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): 1 — *n*-пропилвинилэтинилкарбинол, R_F 0,76 (табл. 1, № 1); 2 — октин-3-ол-5-он-2 (табл. 2, № 1), R_F 0,42; 3 — смесь веществ (табл. 1, № 1 и табл. 2, № 1), R_F 0,76 и R_F 0,42 соответственно; 4 — *i*-бутилвинилэтинилкарбинол, R_F 0,73 (табл. 1, № 2); 5 — 8-метилнонн-3-ол-5-он-2, R_F 0,43 (табл. 2, № 2); 6 — смесь веществ (табл. 1, № 2, и табл. 2, № 2) R_F 0,73 и 0,43 соответственно.

Рис. 2. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): 1 — 5-метоксиоктин-3-он-2, R_F 0,80 (табл. 3, № 2); 2 — октин-3-ол-5-он-2, R_F 0,42 (табл. 2, № 1); 3 — смесь веществ (табл. 2, № 1 и табл. 3, № 2), R_F 0,42 и 0,80 соответственно; 4 — 5-метил-5-бутоксигексин-3-он-2-, R_F 0,75 (табл. 3, № 4); 5 — 5-метилгексин-3-ол-5-он-2, R_F 0,44 (табл. 2, № 3); 6 — смесь веществ (табл. 2, № 3, и табл. 3, № 4), R_F 0,44 и 0,75 соответственно.

Рис. 3. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): 1 — ацетат (III), R_F 0,21; 2 — винилацетиленовый карбинол (I), R_F 0,73; 3 — ацетиленовый кетоспирт (II), R_F 0,43; 4 — реакционная смесь, R_F 0,21 (III); R_F 0,43 (II) и R_F 0,74 (I).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXXI. Վինիլացետիլենային սպիրտների, ացետիլենային կետոսպիրտների և նրանց եթերների բաժանումը քրոմատոգրաֆիայով բարակ շերտով ալյումինիումի օքսիդի վրա

Ս. Ս. Մելիսյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամազյան
և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ճուլը է տրված չամրացած, բարակ շերտով ալյումինիումի օքսիդի վրա քրոմատոգրաֆիայի միջոցով տարբեր կառուցվածքի վինիլացետիլենային սպիրտների, ացետիլենային կետոսպիրտների և նրանց համապատասխան եթերների միմյանցից բաժանելու հնարավորությունը:

Բաժանումը կատարվում է ապակյա թիթեղի վրա, որպես լուծիչ օգտագործելով եթերի և բենզոլի խառնուրդը 2:3 հարաբերությամբ: Կետերն է հալտ են բերվում լողի գուրզիների օգնությամբ:

Բերված են տարբեր կառուցվածքի 10 վինիլացետիլենային միացությունների քրոմատոգրաֆիական հաստատունները (RF): Յուրյ է տրված, որ վինիլացետիլենային սպիրտների OH-խմբի ջրածնի փոխարինումը որևէ ազդեցություն չունի հանգեցնում է RF-ի կրկնակի մեծանալուն:

Յուրյ է տրված նաև վինիլացետիլենային միացությունների ռեակցիաների ուսումնասիրության հնարավորությունը սովյալ մեթոդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Mistrukow, Coll. 26, 2071 (1961).
2. M. Motter, Anal. Chim. Acta, 13, 46 (1955).
3. А.А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Ю. А. Титов, И. С. Левина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 657.
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, 1938, 683.
5. С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18 300 (1965).

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXVI. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы

А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян и Э. А. Григорян

Изучено термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы. Показано, что эти группы по легкости отщепления превосходят 3-метилбутен-2-ильную при термическом расщеплении и уступают ей при щелочном.

Ранее было изучено термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β, γ -непредельные группы. Был выяснен ряд закономерностей по влиянию заместителей как в аммониевом комплексе, так и в β, γ -непредельной группе на ход реакции [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению реакции термического и щелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы. Результаты реакции термического расщепления приведены в таблице 2, щелочного расщепления — в таблице 3.

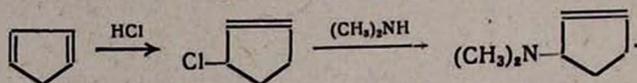
Как видно из данных таблицы 2, термическое расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих как 2,3-диметилбутен-2-ильную, так и циклопентен-2-ильную группы, протекает гладко, без побочных реакций и приводит к соответствующим диенам с высокими выходами.

При термическом расщеплении соли II (табл. 2) в качестве безазотистого продукта реакции образуется 2,3-диметилбутадиен, а при расщеплении соли IV — циклопентадиен. Следовательно, в этой реакции 2,3-диметилбутен-2-ильная и циклопентен-2-ильная группы по легкости отщепления превосходят 3-метилбутен-2-ильную [2].

Как и следовало ожидать, при щелочном расщеплении солей II и IV (см. табл. 3) в качестве безазотистого продукта реакции в обоих случаях получается изопре́н, т. е. при реакции щелочного расщепления эти группы по легкости отщепления уступают 3-метилбутен-2-ильной.

Нужные для получения исходных четвертичных аммониевых солей третичные амины 1-диметиламино- и 1-диэтиламино-2,3-диметилбутены-2 были синтезированы присоединением диметиламина и

диэтиламина к 2,3-диметилбутадиему в присутствии каталитических количеств натрия [3]. Попытки получить 1-диметиламино-циклопентен-2 аналогичным путем не дали положительного результата; этот амин мы получили по следующей схеме:



Суммарный выход 50%. Данные о полученных четвертичных аммониевых солях приведены в таблице 1.

Экспериментальная часть

Расщепление йодистого триметил(2,3-диметилбутен-2-ил)-аммония (I). а) *Термическое.* 13,4 г (0,05 моля) соли нагревалось в колбе Вюрца, соединенной с холодильником и приемником, в течение 20 минут при 200—210°C. В отгоне получено 3,64 г (88,6%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 64—65°/680 мм, n_D^{20} 1,4400 [4]. Остаток в реакционной колбе (9,6 г) промыт ацетоном. Получено 9,2 г (выход почти количественный) йодгидрата триметиламина с температурой плавления 255°; не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

б) *Щелочное.* Смесь 12,7 г (0,047 моля) соли, 4 г едкого натра, 10 мл воды и 10 мл полиэтиленгликоля кипятилась на масляной бане. Реакция начинается при 98°. К концу расщепления температура реакционной смеси была доведена до 123°. Выделившийся при расщеплении триметиламин — 0,041 моля (87,2%) улавливался титрованным раствором соляной кислоты; хлоргидрат плавится при 274° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,9 г (75,2%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 64—66°/680 мм, n_D^{20} 1,4396.

Термическое расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(2,3-диметилбутен-2-ил)аммония (II). Опыт проведен аналогично первому. Из 19,4 г (0,086 моля) соли при нагревании (135—150°) было получено 7 г (0,0852 моля, 99%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 63—65°/680 мм, n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,7234, 12,3 г (0,0822 моля, 95,5%) хлоргидрата 1-диметиламино-3-метилбутена-2, подщелочением которого получено 7,65 г (0,0677 моля, 78,8%) свободного основания с т. кип. 115—118°/680 мм, n_D^{20} 1,4280. Пикрат плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Щелочное расщепление хлористого диэтил-(3-метилбутен-2-ил)-(2,3-диметилбутен-2-ил)аммония (IIa). Смесь 15,6 г (0,06 моля) соли, 4,8 г едкого натра и 19 мл воды кипятилась на масляной бане. Реакция начинается при температуре реакционной смеси 105°. С водяным паром перегоняются продукты расщепления, которые со-

Четвертичные аммониевые соли

И с х о д н ы е		Полученная соль	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	% полного галонда	
а м и н	алкилгалогенид					найдено	вычис- лено
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3J	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\underset{\text{J}}{-}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2^*$ I	98	215—16	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NJ}$	46,64	47,21
.	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\underset{\text{Cl}}{-}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ II	96	108—10	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl}$	14,91	15,32
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\underset{\text{Cl}}{-}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ IIa	96	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NCl}$	13,85	13,68
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 	CH_3J	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\underset{\text{J}}{-}$ 	94	181—82	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NJ}$	50,45	50,04
.	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\underset{\text{Cl}}{-}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^{**} \\ \text{cyclopentane ring} \end{cases}$ IV	80	126—27	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl}$	16,95	16,39

* Соль получена прикапыванием йодистого метила в эфирный раствор аммина.

** Соль получена при долгом стоянии эквимолекулярной смеси аммина и галондного алкила.

Таблица 2

Термическое расщепление четвертичных аммониевых солей

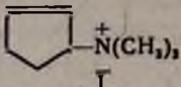
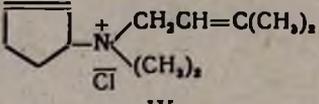
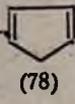
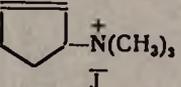
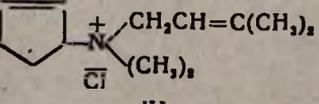
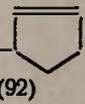
Исходная соль	Выход продуктов расщепления в %/о	
	неаминных	аминных
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">I</p>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">(89)</p>	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ <p style="text-align: center;">(100)</p>
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">II</p>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">(99)</p>	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">(79)</p>
 <p style="text-align: center;">III</p>	 <p style="text-align: center;">(91)</p>	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ <p style="text-align: center;">(95)</p>
 <p style="text-align: center;">IV</p>	 <p style="text-align: center;">(78)</p>	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">(79)</p>

Таблица 3

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей

Исходная соль	Выходы продуктов расщепления в %/о	
	неаминных	аминных
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">I</p>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">(75)</p>	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ <p style="text-align: center;">(87)</p>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">IIa</p>	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">(67)</p>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">(93)</p>
 <p style="text-align: center;">III</p>	 <p style="text-align: center;">(67)</p>	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ <p style="text-align: center;">(99)</p>
 <p style="text-align: center;">IV</p>	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">(71)</p>	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$  <p style="text-align: center;">(92)</p>

бираются в охлаждаемом льдом приемнике. Отгон подкислен соляной кислотой, верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 2,6 г (0,04 моля, 66,61%) изопрена с т. кип. $33^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4208.

Солянокислый слой обработан щелочью, экстрагирован эфиром, экстракт высушен и перегнан. Получено 8,6 г (0,056 моля, 93,3%) 1-диэтиламино-2,3-диметилбутена-2 с т. кип. $58^{\circ}/14$ мм, n_D^{20} 1,4445, оксалат которого плавится при $78-79^{\circ}$ и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [3].

Расщепление йодистого триметил-(циклопентен-2-ил)аммония (III). а) *Термическое.* Опыт проведен аналогично первому. Из 15,8 г (0,06 моля) соли при нагревании ($185-190^{\circ}$) получено 3,6 г (0,0545 моля, 90,8%) циклопентадиена с т. кип. $37-38^{\circ}$, n_D^{20} 1,4485 [5] и 10,7 г (0,0572 моля, 95,3%) йодгидрата триметиламина, который плавится при 255° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Щелочное.* Опыт проводили аналогично второму. Из 26,1 г (0,102 моля) соли, 8 г едкого натра, 16 мл воды и 16 мл полиэтиленгликоля получено 4,5 г (0,067 моля, 67%) циклопентадиена с т. кип. $36-39^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4470, и 0,10082 моля (98,8%) триметиламина, пикрат которого плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(циклопентен-2-ил)аммония (IV). а) *Термическое.* Из 13,9 г (0,0645 моля) соли нагреванием при $145-160^{\circ}$ получено 3,3 г (0,05 моля, 77,5%) циклопентадиена с т. кип. $35-38^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4490 и 5,8 г (0,051 моля, 79%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. $116-119^{\circ}$, n_D^{20} 1,4295.

б) *Щелочное.* Из 26 г (0,12 моля) соли, 9,6 г едкого натра, 19 мл воды и 12 мл полиэтиленгликоля получено 5,8 г (71%) изопрена с т. кип. $32-33^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4208 и 12,4 г (92,2%) 1-диметиламиноциклопентена-2 с т. кип. $125-127^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4520, пикрат которого плавится при 182° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получение 1-диметиламиноциклопентена-2. Через раствор 51 г (0,7727 моля) циклопентадиена в 100 мл четыреххлористого углерода, при охлаждении до $-15, -10^{\circ}$ был пропущен ток сухого хлористого водорода до поглощения 31 г. На следующий день к реакционной смеси добавлено 150 мл эфира, и при охлаждении льдом пропущен диметиламин до поглощения 72 г. Смесь оставлена на ночь. На следующий день фильтрованием отделен хлоргидрат диметиламина (35,7 г). Фильтрат обработан соляной кислотой до кислой реакции. Из солянокислого слоя подщелочением получено 42,3 г (0,381 моля, 49,3%) 1-диметиламиноциклопентена-2 с т. кип. $44^{\circ}/32$ мм, d_4^{20} 0,8530; n_D^{20} 1,4540. Пикрат плавится при 182° . По литературным:

данном [6], т. кип. 129—131°/760 мм, 37°/30 мм, n_D^{20} 1,4549; т. пл. пикрата 162°.

Расхождение температур плавления пикратов побудило нас определить содержание азота. Найдено %: N 16,08, $C_{13}H_{16}O_7N_4$. Вычислено %: N 16,47.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVI. 2,3--Դիմեթիլբուտեն-2-ի և ցիկլոպենտեն-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի շերմային և հիմնային ճեղքումը

(Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Զ. Վ. Գրիգորյան և Է. Ա. Գրիգորյան)

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք 2,3-դիմեթիլբուտեն-2-ի և ցիկլոպենտեն-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի (աղյուսակ 1) շերմային և հիմնային ճեղքման ռեակցիաները: Ջերմային ճեղքման արդյունքները բերված են 2, իսկ հիմնային ճեղքման ռեակցիայի արդյունքները՝ 3 աղյուսակում: Համաձայն աղյուսակներում բերված տվյալների, վերը նշված խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի շերմային և հիմնային ճեղքումն ընթանում է հարթ, առանց կողմնակի ռեակցիաների և հանգեցնում է համապատասխան դիմենների և երրորդային ամինների գոյացման:

Ցուլց է տրված, որ վերը նշված խմբերն իրենց պոկման դյուրինությունը գերազանցում են 3-մեթիլբուտեն-2-ի խմբին՝ շերմային ճեղքման և զիջում վերջինին՝ հիմնային ճեղքման ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартirosян, ЖОХ, 31, 819 (1961); А. Т. Бабаян, Ж. Т. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 31, 611 (1961); А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартirosян, С. Т. Кочарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 37 (1963); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян, ЖОХ, 33, 1766 (1963).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартirosян, ДАН, АрмССР, 32, 2, 87 (1961).
3. Г. Т. Мартirosян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 161 (1965).
4. П. Вацулик, „Химия мономеров“, ИЛ, Москва, 1960, т. I, стр. 661.
5. G. Kraemer, A. Spltker, Ber. 29, 552 (1896).
6. P. Maitte, Bull. soc. chim. France 1959, 499.

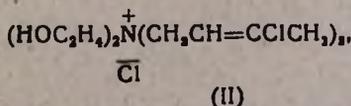
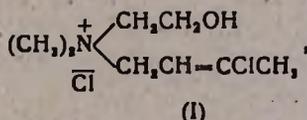
Синтез и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой одну, две и три β-оксиэтильные группы

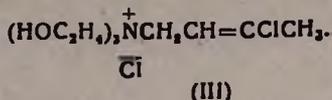
И. Я. Зурабов

В статье впервые описываются синтезы хлористого диметил-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-ил)аммония, ди-(β-оксиэтил)-ди-(3-хлорбутен-2-ил)аммония и три(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммония. Показано, что при водно-щелочном расщеплении указанных солей отщепляется всегда 3-хлорбутен-2-ильная группа в виде смеси винилацетилена и хлоропрена и получается соответствующий третичный амин. Показана также возможность применения щелочного расщепления указанных солей для синтеза третичных аминов с одной, двумя и тремя β-оксиэтильными группами.

В связи с проводимыми нами исследованиями по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу [1, 2, 3], был синтезирован ряд солей, содержащих в аммониевом комплексе наряду с 3-хлорбутен-2-ильной или бутин-2-ильной группой также одну, две и три β-оксиэтильные группы. Нами с А. Т. Бабаян и Г. М. Мкряном [4] впервые был описан синтез и водно-щелочное расщепление хлористого диметил-β-оксиэтилбутин-2-иламмония, а также синтез ди-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммина. Было указано о получении из этого амина четвертичной аммониевой соли действием на него 1,3-дихлорбутена-2, однако, подробные данные о синтезе, свойствах и щелочном расщеплении полученной соли не приводились.

В настоящей статье описываются синтез и водно-щелочное расщепление следующих четвертичных аммониевых солей, содержащих в аммониевом комплексе наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой одну, две или три β-оксиэтильные группы: хлористого диметил-β-оксиэтил-3-хлорбутен-2-иламмония (I), хлористого ди-(β-оксиэтил)-ди(3-хлорбутен-2-ил)аммония (II) и хлористого три-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония (III)





Соли (I) и (III) описываются впервые. Соль (I) была синтезирована действием этиленхлоргидрина на диметил-3-хлорбутен-2-иламин, (II) получалась действием 1,3-дихлорбутена-2 на ди-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)амин, а (III) — как действием этиленхлоргидрина на ди(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)амин, так и действием 1,3-дихлорбутена-2 на три-(β-оксиэтил)амин. Соли (I) и (II) получались с количественными выходами, а выход соли (III) в первом случае достигал 97%, а во втором — 87%.

Расщепление всех солей производилось 40% водным раствором едкого кали. Результаты расщепления показали, что во всех испытанных солях отщепляется 3-хлорбутен-2-ильная группа с разрывом цепи в положениях 1,4 и с образованием вещества с сопряженными связями. При быстром расщеплении четвертичной соли образуется в основном хлоропрен с примесью моновинилацетилена, а при взаимодействии четвертичной соли со щелочью вначале при низкой температуре, недостаточной для расщепления, происходит β,γ-дегидрохлорирование, а затем при повышении температуры — расщепление с образованием моновинилацетилена.

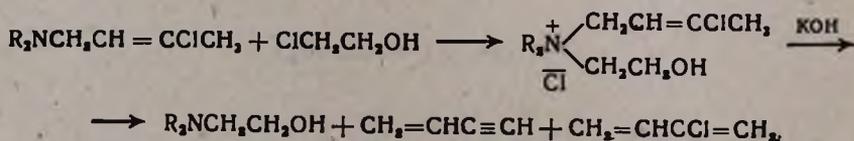
Во всех случаях оксиэтильные группы остаются связанными с азотом и образуют соответствующий третичный амин.

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают высказанное нами раньше [1] предположение о том, что при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, последняя отщепляется легче всех взятых нами групп, кроме бутин-2-ильной, так как имеет в δ-положении к азоту наиболее протонируемый атом водорода, протонизация которого вызывается влиянием β,γ-кратной связи и аммониевого комплекса.

Такое течение реакции может быть объяснено атакой нуклеофильным гидроксильным ионом основания δ-водородного атома этой группы, в результате чего происходит расщепление в положениях 1,4 с образованием описанных продуктов [5].

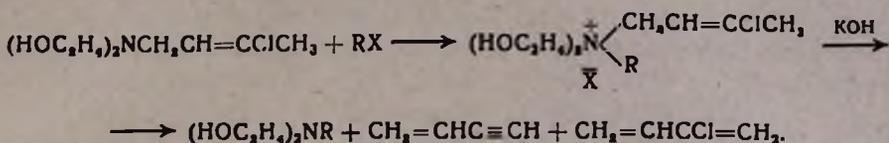
Как известно, расщепление четвертичных аммониевых солей может применяться для получения третичных аминов. В нашем случае эта реакция может служить удобным способом получения третичных аминов, содержащих одну, две или три β-оксиэтильные группы.

Получение третичных аминов с одной β-оксиэтильной группой можно проводить, исходя из этиленхлоргидрина и диалкил-3-хлорбутен-2-ил аминов по схеме:

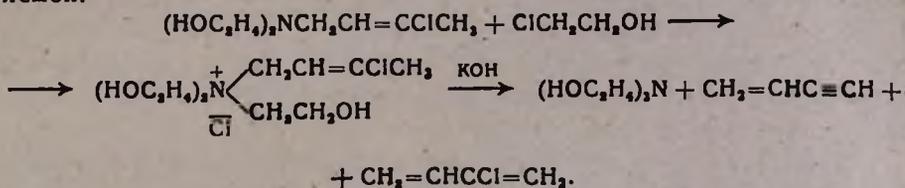


Синтез исходных диалкил-3-хлорбутен-2-иламинов разработан А. Т. Бабаян и А. А. Григорян [6] и А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян [7].

Получение третичных аминов с двумя β-оксиэтильными группами можно проводить, исходя из диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)амина [4] и соответствующих галоидалкилов по схеме:



Получение же триэтаноламина, исходя из диэтаноламина через диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)-амин и этиленхлоргидрин, выражается схемой:



Экспериментальная часть

Получение и щелочное расщепление хлористого диметил-β-оксиэтил-(3-хлорбутен-2-ил)аммония. К 22 г (0,166 моля) диметил-3-хлорбутен-2-иламина прибавлено 13,5 г (0,166 моля) этиленхлоргидрина. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Получено 35 г четвертичной соли. Выход количественный. Соль гигроскопична. Найдено %: Cl 16,48. C₈H₁₇NOCl. Вычислено %: Cl 16,58.

К 35 г (0,165 моля) полученной соли прибавлено 23 г (0,4 моля) едкого кали в виде 40% водного раствора. Расщепление происходило при нагревании реакционной колбы на водяной бане при температуре (в колбе) 91—93° и закончилось в течение 1,5 часов.

В приемнике, охлаждаемом до -20°, было собрано 4,7 г конденсата, который при нагревании до 6° весь испарился, т. е. хлоропрена не содержал и с раствором Илосвая давал характерный желтый осадок. Выход винилацетилен 54,6%. Из реакционной колбы прибавлением твердого едкого кали выделен аминный слой, в котором после отгонки найдено титрованием 0,1008 моля амина. Выход амина 60,6%.

После вторичной перегонки определены константы: т. кип. 130—132°/680 мм; n_D²⁰ 1,4325; d₄²⁰ 0,893. Т. пл. пикролоната 193°. Константы диметил-β-оксиэтиламина: т. кип. 135°/760 мм; n_D²⁰ 1,4300; d₄²⁰ 0,8866, т. пл. пикролоната 197° [8]. Низкий выход амина объясняется трудностью его отделения от воды.

Получение и щелочное расщепление хлористого ди-(β-оксиэтил)-ди(3-хлорбутен-2-ил)аммония. Получение исходного ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламина описано нами ранее [4]. К 2,9 г (0,15 моля) ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламина прибавлено 18,8 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Полученная четвертичная соль перекристаллизована растворением в метиловом спирте и осаждена эфиром. Получено 47,2 г соли. Выход 98,95%. Т. пл. 133—134°. Найдено %: N 4,43; Cl 34,24. $C_{13}H_{22}NO_2Cl_2$. Вычислено %: N 4,08; Cl 34,40.

К 47,2 г (0,148 моля) хлористого ди-(β-оксиэтил)ди-(3-хлорбутен-2-ил)аммония прибавлено 0,55 моля (31 г) едкого кали в виде 40% водного раствора. Расщепление происходило при нагревании на масляной бане при температуре в колбе 106—108° и закончилось за 1 час. Было сконденсировано в змеевике, охлаждаемом до -20°, 4,3 г винилацетилена (0,082 моля). Выход 55,4%. Винилацетилен идентифицирован температурой кипения (4—5°) и образованием желтого осадка с раствором Илосвая.

Из отгона, собранного после нисходящего холодильника, обработкой соляной кислотой выделено 4,1 г (0,046 моля) хлоропрена, т. кип. 58—62°. Выход 31,1%.

Из реакционной колбы высаливанием твердым едким кали выделен аминный слой, после сушки и отгонки которого получено 20,6 г амина. Выход 76%, т. кип. 153—155°/2 мм, n_D^{20} 1,4985.

Ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламин имеет следующие константы: т. кип. 153—154°, n_D^{20} 1,4980, d_4^{20} 1,1216 [4].

Фракция диэтанол-бутин-2-иламина нами не выделялась, т. к. получалась в ничтожном количестве.

Получение и щелочное расщепление хлористого три-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-ил)аммония. а) 29,9 г (0,2 моля) триэтанол-амина вводилось в реакцию с 25 г (0,2 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Получено твердой соли 47,8 г (0,174 моля). Выход 87%. Т. пл. 173—174°. Найдено %: Cl 25,25; N 4,86. $C_{10}H_{21}NO_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,90; N 5,10.

б) Смесь 10 г диэтанолхлорбутениламина (0,05 моля) и 4,16 г (0,05 моля) этиленхлоргидрина нагревалась на водяной бане в течение 4 часов. Получено 13,7 г (0,05 моля) твердой соли. Выход 96,75%. Т. пл. 174°. Найдено %: Cl 25,75.

К 13,7 г (0,05 моля) четвертичной соли прибавлено 7 г (0,125 моля) едкого кали в виде 40% водного раствора. Смесь нагревалась на масляной бане. Расщепление происходило при температуре (в колбе) 110—115° и закончилось в течение 1 часа. Собрано сконденсированного винилацетилена 1,9 г (0,036 моля). Выход 72%. Т. кип. 4—5°. С раствором Илосвая давал характерный желтый осадок. Отгон при обработке соляной кислотой хлоропрена не выделил.

Из реакционной колбы выделен амин, который перегнан, и получено 6,8 г амина. Выход 91,2%. Т. кип. 165—170°/2 мм, n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1176.

Триэтилоламин имеет следующие константы: т. кип. 277—279/150 мм; n_D^{20} 1,4852, d_4^{20} 1,1242 [9].

Ереванский зооветеринарный институт

Поступило 15 XI 1965

ՄԵԿ, ԵՐԿՈՒ ԵՎ ԵՐԵՔ β -ՕՔՍԻԷԹԻԼ ԵՎ ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿ 3-ՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՍԸ

Ի. Հ. Զուրաբով

Ա մ փ ո փ ու մ .

Հողվածում առաջին անգամ նկարագրվում է դիմեթիլ-(β -օքսիէթիլ)-(3-քլորրուտեն-2-իլ) - ամոնիումի, դի-(β -օքսիէթիլ)-դի-(3-քլորրուտեն-2-իլ)-ամոնիումի և տրի-(β -օքսիէթիլ)-(3-քլորրուտեն-2-իլ)-ամոնիումի քլորիդների սինթեզը:

Ցուլց է տրված, որ վերոհիշյալ ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումով միշտ անջատվում է 3-քլորրուտեն-2-իլ խումբը, առաջացնելով վինիլացետիլենի և քլորապրենի խառնուրդ ու համապատասխան երրորդային ամին:

Ցուլց է տրված նշված չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային քալքայման գործադրման հնարավորությունը մեկ, երկու և երեք β -օքսիէթիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամինների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Я. Зурабов, Кандидатская диссертация. Ереванский Зооветеринарный институт, 1963 г.
2. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
3. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
4. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, 9, 25 (1956).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 32, 87 (1961).
6. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР 6, 143 (1947).
7. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, Изв. АН АрмССР 3, 689 (1950).
8. L. Knorr, H. Matthes, Ber. 34, 3482 (1901).
9. L. Knorr, Ber. 30, 918. (1897).

Влияние димеров хлоропрена на процесс автоокисления жиров. XX.

В. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян

Показано, что смесь димеров хлоропрена: 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6 оказывает прооксидантное действие на процесс самоокисления подсолнечного масла. Аскорбиновая кислота оказывает антиоксидантное действие на процесс самоокисления как одного подсолнечного масла, так и на процесс самоокисления подсолнечного масла с димерами хлоропрена. Глюкоза не оказывает антиоксидантного действия на процесс самоокисления как подсолнечного масла, так и на подсолнечное масло с димерами хлоропрена.

Ранее было показано [1], что хлоропрен в опытах *in vitro* оказывает прооксидантное действие на окисление жиров. Было показано, что это действие хлоропрена во много раз усиливается, когда его сочетают с ионами меди, вследствие чего период индукции значительно сокращается. Было установлено также, что прооксидантное действие хлоропрена на различные жиры проявляется неодинаково, что объяснялось наличием в них различного количества естественных антиоксидантов. Так например, прооксидантное действие хлоропрена на процесс окисления рыбьего жира было выражено значительно сильнее, чем на окисление хлопкового масла.

На основании собственного материала и литературных данных [2] мы пришли к заключению, что прооксидантное действие хлоропрена на жиры обусловлено агрессивными перекисями, которые он образует исключительно легко. Эти перекиси, будучи нестойкими соединениями, легко распадаются на свободные радикалы и инициируют цепную реакцию окисления жиров.

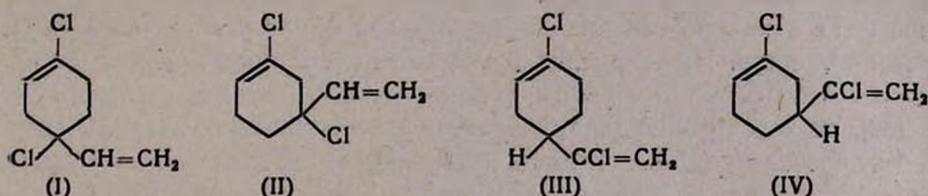
В настоящей работе рассматривается действие циклических димеров хлоропрена на процесс окисления жиров. Это было интересно и по той причине, что циклические димеры хлоропрена образуются в процессе производства хлоропренового каучука и по некоторым данным [3] имеют токсическое действие на организм. Так, ряд авторов считает, что выпадение волос, наблюдаемое у рабочих, занятых на производстве хлоропренового каучука, обусловлено окислением сульфгидрильных групп эпидермиса димерами хлоропрена.

Способность хлоропрена димеризоваться впервые была замечена Карозерсом с сотрудниками [4]. Позже этот вопрос был предметом изучения Брауна и сотрудников [5], Клебанского и Денисовой [6], Форстера и Шрейбера [7], Коупа с сотрудниками [8], Назарова и Кузнецовой [9] и др.

В 1944 году Браун и сотрудники [5] впервые выделили восьмичленный циклический димер хлоропрена и приписали ему строение 1,5-дихлорциклооктадиена-1,5, где хлоропреновые единицы соединены головка к хвосту, хотя возможно наличие = другого его изомера, т. е. 1,6-дихлорциклооктадиена-1,5, где они соединены между собой головка к головке. Кроме этого, они изолировали также один из изомеров шестичленных циклических димеров хлоропрена — 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексен-6.

Эти циклические димеры позже были выделены и идентифицированы также Форстером и Шрейбером [7], Коупом [8] и др.

Клебанский и Денисова [6] установили, что димеризация хлоропрена при 65° в присутствии пирогаллола приводит к образованию шестичленных димеров с заместителями в пара положении (I и III). Они также выделили восьмичленный димер хлоропрена, однако, установить его строение им не удалось.



Таким образом, до недавнего времени из теоретически возможных четырех шестичленных и двух восьмичленных димеров хлоропрена были выделены лишь два шестичленных и один восьмичленный изомеры.

Сравнительно недавно Назарову и Кузнецовой [9] удалось выделить и другие димеры хлоропрена, подвергая его димеризации при комнатной температуре. Они установили, что в этих условиях, кроме пара-изомеров: 4-винил-1,4-дихлорциклогексена-1 и 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и восьмичленного димера 1,6-дихлорциклооктадиена-1,5 образуется также заметное количество димера — 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6 с мета расположением заместителей.

Показано, что некоторые фракции в условиях хранения при малом доступе воздуха темнеют, возможно, вследствие окисления или полимеризации. Помимо этого ими установлено, что циклические димеры хлоропрена при отщеплении хлористого водорода образуют продукты, весьма не стойкие из-за быстрого окисления кислородом воздуха, что характерно для терпеновых углеводов.

Экспериментальная часть

В плоскодонные колбы, емкостью в 200 мл вносили по 30 мл подсолнечного масла, имеющего следующие константы: иодное число 102,3; кислотное число — 0,41, нерекисное число — 2,41 и p_D^{20} 1,4748. Первая колба служила контролем. В остальные колбы прибавляли свежеперегнанный димер хлоропрена* с т. кип. 73—74° при 1 мм, p_D^{20} 1,5158; d_4^{20} 1,455 в количестве 0,2 и 0,5 мл. В некоторые колбы одновременно с димером хлоропрена добавляли глюкозу в количестве 0,25 г, а в другие в таком же количестве аскорбиновую кислоту. Колбы плотно закрывали пробками и хранили в термостате при 37°. Для устранения побочного влияния света, значительно ускоряющего

* Эта фракция представляет собой смесь димеров; 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 (III) и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6 (IV) с преобладанием последнего.

процесс самоокисления жиров, колбы хранились в темноте. Ежедневно через колбы пропускали высушенный серной кислотой кислород в течение двух минут со скоростью 100—120 пузырьков в минуту, после чего колбы плотно закрывали и взбалтывали в течение 5 минут.

Через определенные промежутки времени из каждой колбы брали пробы для определения иодного и кислотного чисел, а также для перекисного индекса. Иодное и кислотное числа определяли по общепринятой методике, а перекисное число — по методу Дроздова и Стариковой, в модификации Стариковой [10], суть которого заключалась в следующем: в колбу с притертой пробкой вносили навеску масла около 1 г, приливали 5—7 мл хлороформа и после хорошего перемешивания добавляли 3,5 мл сернокислого пиридина, затем приливали 1 мл раствора йодистого калия, встряхивали и оставляли стоять в темном месте. По истечении 5 минут в колбы прибавляли по 50 мл воды и избыток 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пробки хорошо притирали и энергично встряхивали, в результате чего водный слой смеси обесцвечивался. Избыток тиосульфата натрия оттитровывали 0,01 н. раствором иода в присутствии 1% раствора крахмала. Параллельно ставили слепой опыт. Перекисное число выражали в мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия на 1 г жира.

Таблица 1

Перекисное число

	Количество дней				
	5	12	17	23	31
Подсолнечное масло (контроль)	2,41	9,15	16,66	24,01	44,34
Подсолнечное масло + 0,2 мл димеров хлоропрена	5,41	22,13	24,24	41,28	46,27
" " + 0,5 мл димеров хлоропрена	7,58	26,24	31,40	41,93	47,47
" " + 0,25 г глюкозы	2,70	10,5	16,39	25,91	40,08
" " + 0,2 мл димеров + + 0,25 г глюкозы	6,09	22,26	24,53	34,45	39,00
" " + 0,25 г глюкозы + + 0,5 мл димеров	4,61	24,72	26,27	35,61	41,31
" " + 0,25 г аскорбиновой кислоты	—	—	3,36	6,83	10,53
" " + 0,25 г аскорбиновой кислоты + 0,2 мл димеров	—	—	2,88	3,31	4,30
" " + 0,25 г аскорбиновой кислоты + 0,5 мл димеров	—	—	2,50	2,53	3,87

Как видно из данных таблицы 1, димеры хлоропрена оказывают на подсолнечное масло проокислительное действие, которое значительно усиливается при увеличении их количества. Сопоставляя данные этой серии опытов с контролем, мы видим, что количество перекисей в

подсолнечном масле повышается уже в присутствии 0,2 мл димеров, и их содержание на 5 день опыта значительно превышает контроль. Так, если в контрольной пробе перекисное число составляет 2,41, то в опытной пробе, где добавлено 0,2 мл димера, оно достигает 5,41, что на 124% больше контроля.

Увеличение количества димеров в опытных пробах до 0,5 мл приводит к еще большему накоплению перекисей. Как видно из данных той же таблицы, в этой пробе количество перекисей достигает 7,58, что по сравнению с контролем больше на 214%.

Удлинение сроков хранения подсолнечного масла с димерами хлоропрена приводит к еще большему накоплению перекисей. Так, на 12 день опыта в пробах, содержащих 0,2 и 0,5 мл димера, перекисное число составляет соответственно 22, 13 и 26,24, в то время как в контрольной пробе оно равно всего лишь 9,15. Дальнейшее удлинение сроков хранения (17, 23, 31 день), хотя и приводит к повышению количества перекисей, однако, оно бывает выражено сравнительно слабее, чем на 5, и особенно, на 12 день опыта.

Таблица 2

	Йодное число				
	Количество дней				
	5	12	17	23	31
Подсолнечное масло (контроль)	96,2	94,83	92,82	84,59	67,48
• + 0,2 мл димеров хлоропрена	93,2	92,56	89,65	76,35	60,13
• + 0,5 мл димеров хлоропрена	91,1	87,98	86,7	74,09	53,25
• + 0,25 г глюкозы	94,9	92,96	98,2	83,68	67,85
• + 0,2 мл димеров + 0,25 г глюкозы	93,4	92,1	89,24	75,16	61,73
• + 0,5 мл димеров + 0,25 г глюкозы	91,75	87,40	86,1	71,27	59,77
• + 0,25 г аскорбиновой кислоты	96,3	94,1	91,45	89,59	84,96
• + 0,2 мл димеров + 0,25 г аскорбиновой кислоты	95,86	95,39	93,1	85,8	81,54
• + 0,5 мл димеров + 0,25 г аскорбиновой кислоты	94,6	94,2	93,09	86,6	78,93

Соответствующие изменения обнаружены и в других показателях. Как видно из данных таблицы 2, йодное число в опытных пробах значительно ниже, чем в контроле. Разница между ними становится еще более выраженной, начиная с 5 дня опытов и, особенно, в последующие дни. Параллельно этому наблюдаются изменения и в кислотном числе. Так, из данных таблицы 3 видно, что в опытах, где имеются димеры хлоропрена, кислотное число, наоборот, повышается и бывает более выраженным, начиная с 17 дня и в последующие дни.

Полученные результаты дают нам право утверждать, что циклические димеры хлоропрена — 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексен-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексен-6 обладают прооксидантным действием на жиры.

Установив влияние димеров хлоропрена на процесс самоокисления жиров, мы приступили к изучению действия некоторых антиоксидантов на этот процесс. В качестве антиоксидантов мы выбрали аскорбиновую кислоту и глюкозу, действие которых на процесс полимеризации некоторых диеновых углеводородов хорошо изучено.

Таблица 3

Кислотное число

	Количество дней				
	5	12	17	23	31
Подсолнечное масло (контроль)	0,41	0,41	0,73	1,19	3,36
• + 0,2 мл димеров хлоропрена	0,48	0,64	1,32	2,43	6,49
• + 0,5 мл димеров хлоропрена	0,57	0,91	1,85	3,55	7,54
• + 0,25 г глюкозы	0,52	0,62	0,72	1,47	4,68
• + 0,2 мл димеров + + 0,25 г глюкозы	0,59	0,76	1,89	3,58	7,30
• + 0,5 мл димеров + + 0,25 г глюкозы	0,60	0,81	1,74	3,78	8,15
• + 0,25 г аскорбиновой кислоты	—	—	0,60	0,63	0,74
• + 0,25 мл димеров + + 0,25 г аскорбиновой кислоты	—	—	0,62	0,63	0,66
• + 0,5 мл димера + + 0,25 г аскорбиновой кислоты	—	—	0,62	0,72	1,03

С другой стороны, по данным Бунатяна [11], аскорбиновая кислота оказывает сильное антиоксидантное действие на процесс самоокисления жиров, особенно, в присутствии таких мощных прооксидантных систем, какими являются ионы меди и, особенно, медь — фосфатид комплекс.

Как видно из таблицы 1, аскорбиновая кислота в количестве 0,25 г оказывает антиоксидантное действие как на процесс самоокисления одного подсолнечного масла, так и на процесс окисления подсолнечного масла димерами хлоропрена. Это ее действие подтверждается данными, полученными при определении перекисей и показателями йодного и кислотного чисел. Полученные нами данные хорошо согласуются с отмеченными выше данными Бунатяна.

Совершенно другая картина наблюдается в опытах, где в качестве антиоксиданта применяли глюкозу. Как видно из таблицы 1,

глюкоза в количестве 0,25 г не оказывает антиоксидантного действия на процесс самоокисления как одного подсолнечного масла, так и в сочетании его с димерами хлоропрена. Как показывают цифры, перекисное число в этих опытах находится, по сравнению с контролем в пределах одних и тех же величин. Почти однотипные сдвиги в содержании перекисей обнаружены и в опытах, где подсолнечное масло сочеталось с димерами хлоропрена, с одной стороны, и с димерами хлоропрена и глюкозой — с другой. Эти результаты подкрепляются также показателями кислотного и йодного чисел.

Ереванский медицинский институт

Поступило 23 I 1965

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԴԻՄԵՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՃԱՐՊԵՐԻ ԻՆՖԵՐՍՒԴԱՑՍԱՆ ՎՐԱ

Վ. Գ. Մխիթարյան և Մ. Ս. Նիկողոսյան

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ճարպերի օքսիդացման վրա քլորապրենի ցիկլիկ դիմերների խառնուրդը՝ 4-(1'-քլորվինիլ)-1-քլորցիկլոհեքսեն-1 և 3-(1'-քլորվինիլ)-1-քլորցիկլոհեքսեն-3-ը ցուցաբերում է համօքսիդանտային ազդեցություն, որի հետևանքով զգալիորեն կրճատվում է ճարպերի օքսիդացման ինդուկցիոն շրջանը և տեղի է ունենում պերօքսիդների կուտակում:

Ցուլց է տրված, որ ասկորբինաթթուն ցուցաբերում է հակաօքսիդանտային ազդեցություն, ինչպես արևածաղկի ձեթի ինքնօքսիդացման վրա, այնպես էլ այն ղեպքում, երբ նա համակցվում է քլորապրենի դիմերների հետ:

Այդ նույն պայմաններում գլյուկոզը հակաօքսիդանտային ազդեցություն չի ցուցաբերում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 109 (1958).
2. W. Kern, H. Jockusch, A. Wolfram, Makromol. Chem. 3, 223 (1949); 4, 213 (1950).
3. W. Ritter, A. Carther, J. Ind. Hyg. a. Toxicol. 36, 192 (1948); Э. Н. Левина, Исследования в области промышленной токсикологии, вып. 5, 123, 141, 154 (1948).
4. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4211 (1931); W. H. Carothers, J. E. Kirby, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc. 55, 789 (1933).
5. J. G. Brown, J. D. Rose, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. 1944, 101.
6. А. Л. Клебанский М. М. Денисова, ЖОХ, 17, 703 (1947).
7. R. E. Forster, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc. 70, 2303 (1948).
8. A. C. Cope, W. J. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 70, 2305 (1948); A. C. Cope, W. R. Schmitz, J. Am. Chem. Soc. 72, 3056 (1950).
9. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 30, 134 (1960).
10. Л. Старикова, Мясная индустрия СССР, 2, 72 (1953).
11. Г. Х. Бунатян, Химический сборник Армфана, вып. 1, 49 (1936).

Сополимеризация некоторых замещенных аллильных соединений с винилацетатом и малеиновым ангидридом

А. А. Дургарян, А. С. Григорян и О. А. Чалтыкян

Исследована радикальная сополимеризация винилацетата с 3-хлор-2-бутенил-ацетатом и с 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром, а также радикальная сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом. Установлено, что при сополимеризации с винилацетатом 3-хлор-2-бутенилацетат и 3-хлор-2-бутенилфениловый эфир более активны, чем 1,3-дихлорбутен-2. Найдено, что 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с малеиновым ангидридом, с образованием сополимера почти постоянного состава, с эквимольным соотношением мономеров. Путем гидролиза этого сополимера получена полиоксиполилактонополикислота, взаимодействием с тиомочевниной и с аминами получены полиоксиполилактонополикислоты, содержащие меркапто- и аминогруппы.

Ранее нами исследовалась сополимеризация винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2 [1]. Для выяснения влияния структуры мономеров на их реакцию способность казалось интересным исследовать сополимеризацию винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром. Было интересно изучить также возможность сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом, имеющим очень малое сродство к собственному радикалу.

Описание опытов

3-Хлор-2-бутенилацетат получен из 1,3-дихлорбутена-2 и ацетата калия в среде уксусной кислоты. Т. кип. 166—168°/680 мм, n_D^{20} 1,4430. 3-Хлор-2-бутенилфениловый эфир получен из 1,3-дихлорбутена-2, фенола и поташа в ацетоновом растворе, т. кип. 121—124°/680 мм, n_D^{20} 1,5340.

Малеиновый ангидрид марки „чистый“ использован после обычной перегонки. И использован винилацетат ректификат, т. кип. 59°/680 мм, n_D^{20} 1,3956. Сополимеризация проводилась в присутствии 2,5 мол. % инициатора перекиси бензоила при $70 \pm 0,2^\circ$ в запаянных ампулах.

Сополимеры винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром переосаждались из бензольных растворов очищенным бензином, а сополимеры 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом переосаждались из ацетонового раствора водой, а затем, после осушки сополимера, последний переосаждался из ацетонового раствора бензином.

Гидролиз сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида. 33 г сополимера, содержащего 27% хлора, смешивалось с 20%-ным раствором едкого натра, содержащим 26 г NaOH; смесь нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 20 часов. Раствор подкислялся соляной кислотой, отфильтровывался, осадок промывался дистиллированной водой. После сушки на воздухе продукт переосаждался из раствора в ацетоне очищенным бензином. Выход продукта, содержащего 3—5% хлора, 15,7 г.

Титрование сополимера 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом и его гидролизата. 0,2 г сополимера (I) растворялось в 50 мл ацетона, разбавлялось 10 мл воды, оттитровывалось 0,1 н. водным раствором KOH (индикатор фенолфталеин) [2]. Эквивалентный вес кислоты найден 128, вычислен для эквимольного соотношения малеиновой кислоты и 1,3-дихлорбутена-2 120,7. При прямом титровании гидролизата сополимера 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом (II) эквимольный вес кислоты найден 228, а при потенциометрическом титровании 231 ± 15.

Гидролизат (II) нагревался с избытком водного раствора KOH 3 часа, избыток оттитровывался серной кислотой (индикатор фенолфталеин). Эквивалентный вес кислоты найден 129—131, а при неводном титровании потенциометрическим методом избытка KOH гликоль-бутанольным раствором HCl — 113 ± 5 [3].

Реакция сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида с тиомочевинной. 6 г сополимера и 5,32 г тиомочевины растворялось в 30 мл метанола, раствор нагревался в колбе с обратным холодильником в течение 21 часа, затем добавлялось 10,8 г KOH, растворенных в 10 мл воды, смесь нагревалась в атмосфере азота в течение 2 часов. Раствор подкислялся соляной кислотой, растворители удалялись в вакууме водоструйного насоса, остаток промывался дистиллированной водой 3 раза, растворялся в спирте и осаждался эфиром. Выход 2,6 г. Найдено %: S 6,26—6,85, Cl 2,38—2,39.

Реакция сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида с триметиламином и диизобутиламином. Смесь 9,5 г сополимера и 34 г 20%-ного раствора триметиламина оставлялась при комнатной температуре на 3 суток, после чего нагревалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане 17 часов. После удаления спирта остаток растворялся в 20%-ном растворе KOH и осаждался соляной кислотой. Остаток промывался дистиллированной водой, сушился. Выход 6,2 г. Найдено %: N 2,67.

Таким образом, из 9,5 г сополимера и 22,7 г диизобутиламина получено 7,6 г продукта, содержащего 2,5% азота и 10,2% хлора.

Результаты опытов и их обсуждение

Данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и с 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром сведены в таблицы 1 и 2.

Состав сополимеров определен по данным анализа на хлор.

Таблица 1

Зависимость состава сополимера винилацетата и 3-хлор-2-бутенилацетата от состава исходной смеси

Молярные доли 3-хлорбутенилацетата в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 3-хлор-2-бутенилацетата в сополимере
0,133	0,25	6,28	3,20	0,08
0,27	0,4	3,2	3,82	0,10
0,40	1,0	5,0	6,66	0,18
0,42	—	—	6,12	0,17
0,53	3,0	6,8	7,95	0,23
0,56	—	—	9,40	0,27
0,73	17,5	5,3	12,6	0,37

Таблица 2:

Зависимость состава сополимера винилацетата и 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира от состава исходной смеси

Молярные доли 3-хлорбутенилфенилового эфира в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира в сополимере
0,15	0,5	8,6	2,40	0,05
0,26	6,0	9,3	3,60	0,09
0,30	20	10,2	4,66	0,13
0,40	30	2,1	7,09	0,19
0,50	32	1,9	7,10	0,20
0,53	21	1,6	9,00	0,28
0,60	32	2,0	7,7	0,24

По данным таблиц 1 и 2, определены [4] относительные активности мономеров, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константы сополимеризации винилацетата (M_1) с приведенными мономерами (M_2) при 70°C

M_2	r_1	r_2
3-хлор-2-бутенилацетат	$2,6 \pm 0,7$	$0,03 \pm 0,03$
3-хлор-2-бутенилфениловый эфир	$2,8 \pm 0,8$	$-0,02 \pm 0,03$
1,3-дихлорбутен-2*	$4,8 \pm 0,9$	0,0

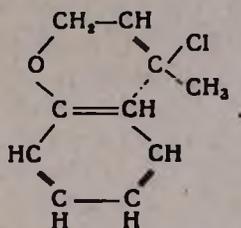
* Температура сополимеризации 80°

Для сравнения в таблице 3 приведены также константы сополимеризации винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2. Хотя в последнем случае сополимеризация проведена при 80°, сравнение констант со-

полимеризации, приведенных в таблице 3, имеет смысл, поскольку состав этого сополимера почти не изменяется при изменении температуры от 50 до 80° [1].

Из данных таблицы 3 следует, что 1,3-дихлорбутен-2 при соединении с радикалом винилацетата менее активен, чем 3-хлор-2-бутинилацетат и 3-хлор-2-бутенилфениловый эфир.

Разницу активностей этих соединений объяснить индукционными влияниями хлор-, ацетат- и фенокси групп трудно, так как индукционные влияния этих групп должны изменять реакционную способность в обратном направлении (хлорметильная группа более электроотрицательна, чем фенокси- и ацетоксиметильная группы [5]). Разница активностей может быть обусловлена особым пространственным расположением фенокси- (или ацетатной) группы и двойной связи 3-хлорбутенильной группы 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира и 3-хлор-2-бутинилацетата, в случае которых возможна стабилизация полученного радикала и облегчение реакции с радикалом вследствие взаимодействия следующего типа:



Как показали наши опыты, 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с малеиновым ангидридом. Данные о зависимости состава этого сополимера от состава исходной смеси мономеров приведены в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 от состава исходной смеси

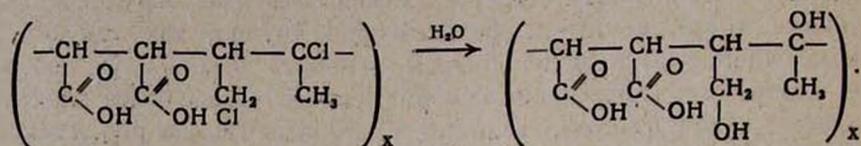
Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в сополимере
0,14	18	8,4	22,6	0,39
0,20	11	27,0	27,0	0,46
0,33	29	48,0	24,0	0,41
0,50	25	54,0	27,42 ± 1,72	0,47 ± 0,03
0,67	24	12,0	26,7	0,40

* В сополимере рассчитаны молярные доли не малеинового ангидрида, а малеиновой кислоты, так как ангидрид при обработке водой гидролизуется.

Данные таблицы 4 показывают, что состав полученного сополимера почти не зависит от состава исходной смеси мономеров, и соотношение мономеров в сополимере приблизительно равно 1:1. Вследствие легкой гидролизруемости хлора в сополимере при обработке

последнего водой часть хлора, вероятно, удаляется, и количество хлорсодержащего компонента в сополимере оказывается немного ниже молярного соотношения.

Так как при сополимеризации двойная связь 1,3-дихлорбутена-2 переходит в одинарную связь, то оба его атома хлора становятся активными и могут легко гидролизываться:



Поскольку в гидролизате имеются благоприятные структурные условия для образования лактонных циклов, то интересно было проверить это предположение. С этой целью гидролизат подвергнут как прямому титрованию, так и титрованию после трехчасового нагревания со щелочью. При прямом титровании найден эквивалентный вес кислоты 228 (индикатор фенолфталеин), при потенциометрическом титровании — 231 ± 15 . Другая проба гидролизата нагрета с избытком водного раствора гидроокиси калия, и избыток щелочи оттитрован серной кислотой (индикатор фенолфталеин). Эквивалентный вес кислоты найден 129—131. При неводном титровании [3] избытка щелочи потенциометрическим методом гликоль-бутанольным раствором хлористого водорода найден эквивалентный вес 113 ± 5 .

Из этих данных следует, что в сополимерном гидролизате около половины карбоксильных групп находятся в связанном виде, т. е. что они внутримолекулярно прореагировали со спиртовыми группами с образованием лактонных циклов.

Сополимер малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 реагирует с тиомочевинной, дибутил- и триметиламинами с образованием (после соответствующей обработки) сополимеров, содержащих тиоловые аминокгруппы. При этом часть хлора гидролизуеться.

Ереванский государственный университет

Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 23 VI 1965

**ՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍԻ ԵՎ ՄԱԼԵՆԱԹՔՎԻ ԱՆԶԻԴԻԴԻ ՀԵՏ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԼԼԻԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ**

Ս. Հ. Դուրգարյան, Ս. Ս. Գրիգորյան և Հ. Հ. Զալիկյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը 3-քլոր-2-բուտենիլացետատի և 3-քլոր-2-բուտենիլֆենիլթերթերի հետ ու 1,3-դիքլորբուտենի

տեն-2-ի համատեղ պոլիմերումը մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ բնագործի պերօքսիդի ազդեցութեան տակ 70°C -ում, մասսայում: Վինիլացետատը 3-քլոր-2-բուտենիլացետատի (M_2) հետ համատեղ պոլիմերացվելիս $r_1 = 2,6 \pm 0,7$, $r_2 = 0,0$, իսկ 3-քլոր-2-բուտենիլֆենիլեթերի (M_2) դեպքում՝ $r_1 = 2,8 \pm 0,8$, $r_2 = 0,0$: 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը մալեինաթթվի հետ առաջացնում է համարյա կալուն բաղադրութեամբ պոլիմեր, որը պարունակում է այդ մոնոմերները համարյա էկվիմոլարին քանակութեամբ: Ստացված պոլիմերը ենթարկված է սապոնացման և ստացված է պոլիօքսիպոլիթթու, որի մոլեկուլում առաջանում են ներմոլեկուլային լակտոնային օղակներ: Կապված և ազատ կարբօքսիլ խմբերի քանակը որոշված է անջուր տիտրումով: 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի և մալեինաթթվի անհիդրիդի համատեղ պոլիմերը ռեակցիայի մեջ է մտնում նաև թիոմիզանյութի և ամինների հետ, տալով միացութիւններ, որոնք պարունակում են մերկապտա- և ամինախմբեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

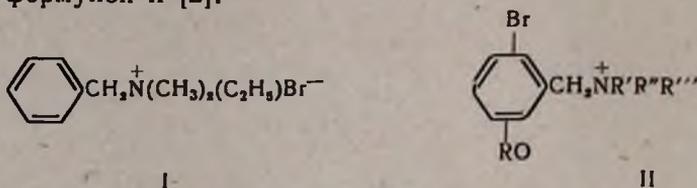
1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 455 (1962).
2. С. Вайбель, „Идентификация органических соединений“. ИЛ, Москва, 1957, 161.
3. III. Р. Палит, М. Н. Дас, Р. Г. Момоя-джулу, „Неводное титрование“, Госхимиздат, Москва, 1958, 80.
4. F. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
5. А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 263 (1960).

Хлорметилирование некоторых *p*-алкоксибромбензолов

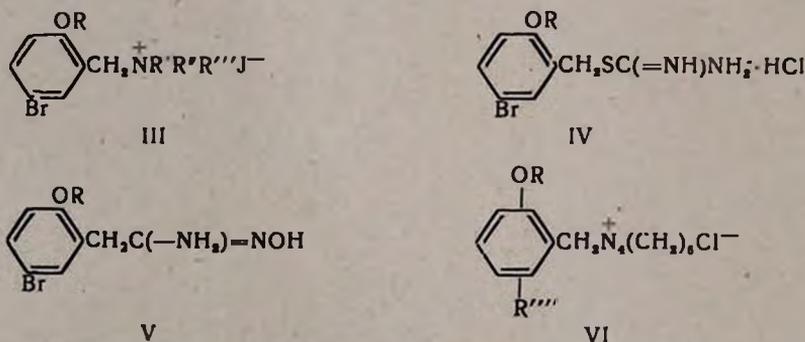
А. А. Ароян

Исследована реакция хлорметилирования эфиров *p*-бромфенола. Установлено, что они хлорметируются труднее, чем соответствующие алкоксибензолы и эфиры *o*-бромфенола, причем, увеличение алкоксильного радикала и в этом ряду значительно затрудняет введение хлорметильной группы. Полученные 2-алкокси-5-бромбензилхлориды использованы в синтезах ряда соединений, представляющих интерес для испытания симпатолитических свойств.

Возросший интерес к бретилиуму (I) и его аналогам [1], применяющимся в настоящее время при лечении гипертонической болезни, побудил нас заняться исследованием различных соединений с общей формулой II [2].



В настоящей работе приводится синтез соединений с формулами III, IV, V, VI.



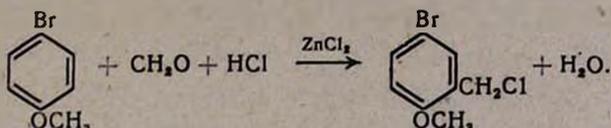
R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁; R'R''R''' = CH₃, C₂H₅;
 R''' = 3-Br, 5-Br, 3-COOCH₃, 5-COOCH₃.

Исходными продуктами для получения этих соединений могли служить 2-алкокси-5-бромбензилхлориды, синтез которых лучше всего может быть осуществлен хлорметилированием 4-алкоксибромбензолов.

Единственное соединение этого ряда, которое было хлорметилировано — *p*-броманизол. Квеле хлорметилировал его с 50%-ным вы-

ходом в лигроине действием триоксиметилена и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка [3] и 40%-ным раствором формальдегида и хлористого водорода при 70° [4]; в последнем случае выход составлял 80%. Хлорметилирование других алкиловых эфиров *p*-бромфенола не исследовалось.

Хлорметилирование *p*-броманизола мы проводили в среде хлороформа действием параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка.

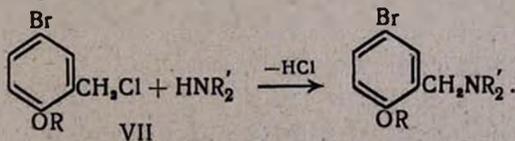


В первоначальных опытах исходные продукты были применены в таком количественном соотношении, что и при хлорметилировании *o*-броманизола [2] (37,4 г *p*-броманизола, 9 г параформа, 7,5 г хлористого цинка и 100 мл хлороформа). В этих условиях около 35–40% *p*-броманизола получается обратно; выход продукта реакции составляет 60–63%. Небольшое увеличение количества хлористого цинка (10 г) повысило выход до 85–88%. Хлорметилирование *p*-броманизола протекает несколько труднее, чем *o*-броманизола, что, по-видимому, нужно объяснить сравнительно малой подвижностью *орто*-водородного атома (в отношении метоксильной группы) в *p*-броманизоле. Интересно отметить, что в отличие от *o*-броманизола при хлорметилировании его *пара*-изомера практически не получается ди(2-метокси-5-бромфенил)метана [2].

p-Бромфенетол в тех же условиях также хлорметируется с достаточно высоким выходом (82%), однако, дальнейшее увеличение алкоксильного радикала резко снижает количество продукта реакции. Небольшого увеличения выхода можно добиться повышением температуры реакции, но он остается в пределах 60–65% для 4-пропоксибромбензола и 40–45% для 4-бутил- и амилоксибромбензолов, причем получается обратно значительное количество исходного продукта и образуется промежуточная фракция, представляющая собой смесь исходного и конечного продуктов.

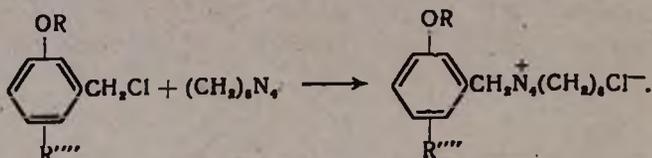
Расположение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере хлорметилпроизводного *p*-броманизола окислением его перманганатом калия в щелочной среде в известную 2-метокси-5-бромбензойную кислоту.

Взаимодействием 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов с диметил- и диэтиламинами, а также с пиперидином и морфолином получены соответствующие третичные амины:



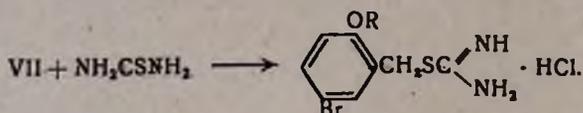
Для испытания их симпатолитических свойств они переведены в растворимые в воде соли — хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты.

Соединения структуры VI синтезированы 3—4-х часовым нагреванием эквимолекулярных количеств соответствующего замещенного бензилхлорида и уротропина в среде хлороформа.

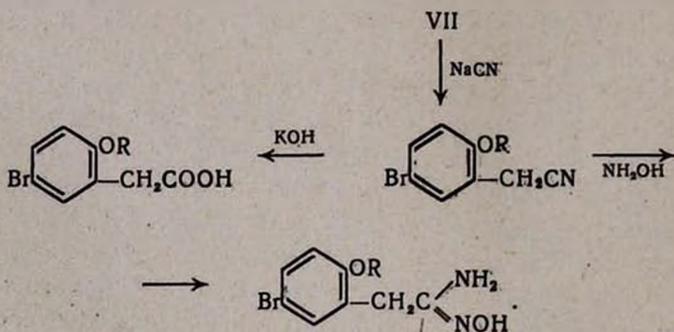


Они представляют собой белые кристаллические высокоплавкие вещества, большинство которых хорошо растворяется в воде.

Присоединением 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов к тиомочевине получены хорошо кристаллизующие соли S-замещенной тиомочевины:



Взаимодействием 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона с 75—80%-ными выходами получены соответствующие нитрилы, которые переведены в 2-алкокси-5-бромфенилуксусные кислоты и их амидоксимы.



Мы пытались гидрировать 2-алкокси-5-бромбензилцианиды до соответствующих аминов, применяя стандартный промышленный катализатор — никель на окиси хрома. Гидрирование проводилось в условиях, описанных нами для 4-алкоксибензилцианидов [5] — при 120°C и 80 атм. начального давления в среде 10 н. раствора аммиака в метаноле. Опыты показали, что при этом одновременно с восстановлением нитрильной группы происходит частичное отщепление брома, в результате чего получается легко карбонизирующаяся смесь фенилэтиламинов, из которой выделение индивидуальных продуктов фракционной перегонкой затруднительно.

Аналогичные результаты получаются также при восстановлении алкоксибромбензилцианидов алюмогидридом лития.

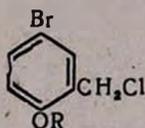
Экспериментальная часть

4-Алкоксибромбензола получены бромированием алкоксибензолов в среде уксусной кислоты [6] при температуре ниже 5° (выход 65—70%), или взаимодействием 4-бромфенолята натрия [6] с алкилбромидами в среде абсолютного этанола (выход 85—95%).

2-Алкокси-5-бромбензилхлориды. Через смесь 0,2 моля 4-алкоксибромбензола, 9 г (0,3 моля) параформа, 10 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. Через 30—40 минут параформ растворяется, и вследствие экзотермической реакции температура смеси повышается до 35—40°. Пропускают ток хлористого водорода еще 30 минут, и содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 3-х часов. В случае 4-бутокси- и 4-амлоксибромбензолов насыщение хлористым водородом и перемешивание проводят при 40—45°. Затем реакционную смесь 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов приведены в таблице 1.

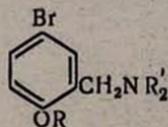
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в % Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ *	88,1	113—115/1	26—27	C ₈ H ₇ BrClO	1,5748	1,5860	50,17	49,82	14,82	15,10
C ₂ H ₅	82,0	123—125/3	38—39	C ₉ H ₉ BrClO	—	—	—	—	13,87	14,25
C ₄ H ₉	65,5	130—135/3	—	C ₁₀ H ₁₂ BrClO	1,4185	1,5611	60,36	59,05	13,31	13,48
C ₆ H ₁₃	42,0	137—142/3	—	C ₁₂ H ₁₄ BrClO	1,3849	1,5546	64,13	63,67	12,49	12,80
C ₈ H ₁₇	41,2	153—157/4	—	C ₁₄ H ₁₆ BrClO	1,3316	1,5465	69,12	68,29	11,95	12,18

* По литературным данным [3], т. кип. 152—3°/15 мм, d₄²² 1,5690; n_D²² 1,585 т. пл. [4] 27,5°.

Окисление 2-метокси-5-бромбензилхлорида проведено, как ранее описано для 3-бром-4-метоксибензилхлорида [2]. Полученный продукт после перекристаллизации из уксусной кислоты плавится при 118—119°. По литературным данным [7], т. пл. 2-метокси-5-бромбензойной кислоты 119°.



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D			
							найдено	вычис- лено	найдено	
CH ₃	CH ₃	81,2	113—114/2	C ₁₀ H ₁₄ BrNO	1,3129	1,5531	59,51	58,13	49,	
CH ₃	C ₂ H ₅	83,4	122—123/2	C ₁₂ H ₁₈ BrNO	1,2439	1,5410	68,76	67,36	53,	
C ₂ H ₅	CH ₃	82,5	116—117/2	C ₁₁ H ₁₆ BrNO	1,2746	1,5430	63,84	62,74	51,	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	83,3	128—129/2	C ₁₃ H ₂₀ BrNO	1,2144	1,5340	73,27	71,98	54,	
C ₃ H ₇	CH ₃	81,4	125—126/2	C ₁₂ H ₁₈ BrNO	1,2296	1,5381	69,25	67,36	52	
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	80,5	145—146/3	C ₁₄ H ₂₂ BrNO	1,1829	1,5304	78,45	76,60	55	
C ₄ H ₉	CH ₃	81,6	140—141/3	C ₁₃ H ₂₀ BrNO	1,2061	1,5338	73,74	71,98	54	
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	84,5	152—153/3	C ₁₅ H ₂₄ BrNO	1,1756	1,5270	82,19	81,22	57	
C ₅ H ₁₁	CH ₃	80,3	148—150/3	C ₁₄ H ₂₂ BrNO	1,1902	1,5302	77,95	76,60	56	
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	81,3	157—158/2	C ₁₆ H ₂₆ BrNO	1,1602	1,5250	86,72	85,83	58	
CH ₃	(CH ₂) ₅	79,5	143—144/2	C ₁₃ H ₁₈ BrNO	1,2958	1,5640	71,34	69,78	55	
CH ₃	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	78,7	157—158/2	C ₁₂ H ₁₆ BrNO ₂	1,3567	1,5680	68,05	66,80	50	
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₅	81,5	154—155/2	C ₁₄ H ₂₀ BrNO	1,2480	1,5545	76,64	74,40	56	
C ₂ H ₅	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	80,3	164—165/2	C ₁₃ H ₁₈ BrNO ₂	плавится при 39—40°					51

Таблица 2

А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
С		Н		N		хлоргидратов	йодметилатов	йодэтилатов
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
14	49,20	5,94	5,78	5,60	5,73	145—147	205—206	168—169
28	52,94	6,79	6,66	5,07	5,14	195—196	170—171	181—182
10	51,16	6,15	6,25	5,21	5,42	138—139	207—208	180—181
25	54,54	6,89	7,04	4,72	4,89	134—135	164—165	—
71	52,94	6,61	6,66	5,01	5,14	—	205—208	143—144
85	56,00	7,41	7,39	4,52	4,66	—	128—129	115—117
61	54,54	7,25	7,04	4,81	4,89	148—149	169—170	—
15	57,33	7,68	7,70	4,61	4,45	—	105—106	—
11	56,00	7,28	7,39	4,55	4,66	135—137	149—150	108—109
36	58,53	8,15	7,98	4,15	4,26	—	120—121	—
16	54,93	6,38	6,38	4,95	4,93	145—147	148—150	158—160
21	50,35	5,56	5,64	4,95	4,89	205—207	210—213	—
15	56,37	6,55	6,76	4,75	4,69	159—160	179—180	—
79	52,00	6,28	6,04	4,35	4,66	233—234	209—210	—

2-Метокси-5-бромбензилцианид. Смесь 47,1 г (0,2 моля) 2-метокси-5-бромбензилхлорида, 14,8 г (0,3 моля) цианистого натрия, 2 г йодистого натрия и 150 мл абсолютного ацетона при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель, к остатку приливают 50 мл теплой воды и маслянистый слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме; т. кип. 165—167°/5 мм, выход 33,6 г (74,3%). Перекристаллизованный из абсолютного метанола продукт плавится при 63—64°. По литературным данным, т. пл. 65° [8]. Найдено %: С 47,72; Н 3,55; N 6,12. C_9H_8BrNO . Вычислено %: С 47,81; Н 3,57; N 6,19.

2-Этокси-5-бромбензилцианид. Получен аналогичным образом из 24,9 г (0,1 моля) 2-этокси-5-бромбензилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона. Выход 18,2 г (75,1%), т. кип. 171—173°/5 мм. Перекристаллизованный из метанола продукт плавится при 83—84°. Найдено %: С 50,20; Н 4,28; N 5,93. $C_{10}H_{10}BrNO$. Вычислено %: С 50,02; Н 4,20; N 5,83.

2-Пропокси-5-бромбензилцианид получен аналогичным образом. Выход 77,2%, т. кип. 164—166°/2 мм, т. пл. 52° (из метанола). Найдено %: С 52,21; Н 4,82; N 5,47. $C_{11}H_{12}BrNO$. Вычислено %: С 51,98; Н 4,76; N 5,51.

Амидоксим 2-метокси-5-бромфенилуксусной кислоты. К раствору 1,39 г (0,02 моля) хлоргидрата гидроксиламина в 10 мл воды прибавляют 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия и затем приливают 4,5 г (0,02 моля) 2-метокси-5-бромбензилцианида, растворенного в 30 мл этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. При охлаждении кристаллизуется амидоксим 2-метокси-5-бромфенилуксусной кислоты. Т. пл. 123°. Выход 4,5 г (86,3%). Найдено %: N 10,95. $C_9H_{11}BrN_2O_2$. Вычислено %: N 10,81.

Амидоксим 2-этокси-5-бромфенилуксусной кислоты. Получен аналогичным образом из 1,39 г хлоргидрата гидроксиламина, 1,06 г карбоната натрия и 4,8 г 2-этокси-5-бромбензилцианида. Выход 4,5 г (82,4%), т. пл. 124—125°. Найдено %: N 10,32. $C_{10}H_{13}BrN_2O_2$. Вычислено %: N 10,26.

2-Метокси-5-бромфенилуксусная кислота. Смесь 4,5 г (0,02 моля) 2-метокси-5-бромбензилцианида и 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 13—15 часов. Затем содержимое колбы вливают в смесь льда и соляной кислоты. Выход 4,5 г (91,8%), т. пл. 133—134° (из 85%-ного метанола). По литературным данным [8], т. пл. 135°. Найдено %: С 44,36; Н 3,85. $C_9H_8BrO_2$. Вычислено %: С 44, 10; Н 3,70.

2-Этокси-5-бромфенилуксусная кислота. Получена аналогичным образом омылением 4,8 г (0,02 моля) 2-этокси-5-бромбензилцианида раствором 5,6 г едкого кали в 20 мл воды; т. пл. 115—116° (из

85% -ного метанола). Выход 4,7 г (90,7%). Найдено %: С 46,17; Н 4,35 $C_{10}H_{11}BrO_2$. Вычислено %: С 46,35; Н 4,28.

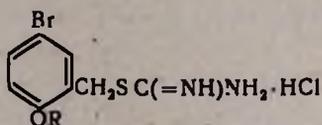
Конденсация 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов с вторичными аминами. Смесь 0,05 моля 2-алкокси-5-бромбензилхлорида, 0,1 моля вторичного амина и 30 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Затем приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции и отделяют бензол. К водному слою приливают 20%-ный раствор едкого натра, экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Хлоридраты некоторых третичных аминов плохо растворяются в воде; поэтому выделение продукта реакции проводится следующим образом: к содержимому колбы приливают 20%-ный раствор едкого натра до сильно-щелочной реакции, отделяют бензольный слой, водный 2—3 раза экстрагируют эфиром, последний присоединяют к бензольному слою, высушивают и перегоняют.

Выходы, данные элементарного анализа, некоторые физико-химические константы и температуры плавления солей приведены в таблице 2.

Хлористоводородные соли S-(2-алкокси-5-бромбензил)-тиомочевины. Смесь 0,05 моля 2-алкокси-5-бромбензилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют половину растворителя и по охлаждению к остатку приливают 100—150 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира (таблица 3).

Таблица 3

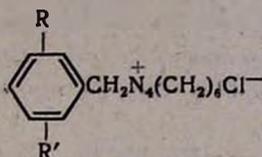


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %, Cl	
				найдено	вычислено
CH_3	95,5	224—226	$C_9H_{11}BrClN_2OS$	11,26	11,38
C_2H_5	94,6	220—221	$C_{10}H_{14}BrClN_2OS$	10,85	10,89
C_3H_7	95,8	216—217	$C_{11}H_{16}BrClN_2OS$	10,35	10,43
C_4H_9	93,7	209—210	$C_{12}H_{18}BrClN_2OS$	10,24	10,02
C_5H_{11}	91,3	155—156	$C_{13}H_{20}BrClN_2OS$	9,89	9,64

Конденсация замещенных бензилхлоридов с уротропином. Смесь 0,02 моля соответствующего бензилхлорида, 2,8 г (0,02 моля) уротропина и 30 мл хлороформа при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. Четвертичная соль обычно выделяется в виде бесцветных кристаллов при охлаждении реакционной

смеси. Иногда для выделения продукта реакции необходимо отогнать часть растворителя и к остатку прилить 20—30 мл абсолютного эфира (таблица 4).

Таблица 4



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в % Cl	
					найдено	вычислено
2-СН ₃ О	5-Br	90,2	189--190	C ₁₄ H ₂₀ BrClN ₄ O	9,15	9,42
2-С ₂ H ₅ О	5-Br	87,6	198—199	C ₁₅ H ₂₂ BrClN ₄ O	8,89	9,09
2-С ₃ H ₇ О	5-Br	88,5	121—122	C ₁₆ H ₂₄ BrClN ₄ O	8,64	8,78
2-С ₄ H ₉ О	5-Br	85,3	106—107	C ₁₇ H ₂₆ BrClN ₄ O	8,19	8,48
2-С ₅ H ₁₁ О	5-Br	86,2	194—195	C ₁₈ H ₂₈ BrClN ₄ O	8,02	8,21
4-СН ₃ О	3-Br	87,9	196—197	C ₁₄ H ₂₀ BrClN ₄ O	9,64	9,42
4-С ₂ H ₅ О	3-Br	84,6	149—150	C ₁₅ H ₂₂ BrClN ₄ O	9,16	9,09
4-С ₃ H ₇ О	3-Br	83,3	186—187	C ₁₆ H ₂₄ BrClN ₄ O	8,55	8,78
4-С ₄ H ₉ О	3-Br	84,5	185—186	C ₁₇ H ₂₆ BrClN ₄ O	8,64	8,48
2-СН ₃ О	5-СООСН ₃	80,7	188—189	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₄ O ₃	10,17	10,00
2-С ₂ H ₅ О	5-СООСН ₃	81,2	206—207	C ₁₇ H ₂₄ ClN ₄ O ₃	10,01	9,61
2-С ₃ H ₇ О	5-СООСН ₃	79,5	197—198	C ₁₈ H ₂₆ ClN ₄ O ₃	9,63	9,26
2-изо-С ₃ H ₇ О	5-СООСН ₃	78,3	190—191	C ₁₈ H ₂₆ ClN ₄ O ₃	9,59	9,26
2-С ₄ H ₉ О	5-СООСН ₃	80,1	186—187	C ₁₉ H ₂₈ ClN ₄ O ₃	8,80	8,83
2-изо-С ₄ H ₉ О	5-СООСН ₃	81,3	184—185	C ₁₉ H ₂₈ ClN ₄ O ₃	8,88	8,93
2-С ₅ H ₁₁ О	5-СООСН ₃	78,7	183—185	C ₂₀ H ₃₀ ClN ₄ O ₃	8,52	8,63
2-изо-С ₅ H ₁₁ О	5-СООСН ₃	76,5	184—185	C ₂₀ H ₃₀ ClN ₄ O ₃	8,39	8,63
4-НО	3-СООСН ₃	78,3	180—181	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₄ O ₃	10,13	10,40
4-С ₃ H ₇ О	3-СООСН ₃	83,3	176—177	C ₁₈ H ₂₇ ClN ₄ O ₃	9,12	9,26

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 19 I 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ա-ԱԼԿՕՔՍԻԲՐՈՄԲԵՆՉՈԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ

2. Ա. Հատույան

Ա մ փ ք փ ք 1 մ

Հիպերտոնիկ հիվանդության բուժման համար օգտագործվող բրետիլինում պրեպարատի նկատմամբ ցուցաբերվող հետաքրքրությունն առիթ հանդիսացավ սինթեզելու նրա մի շարք համանմանները: Ներկա աշխատանքում նկարագրված է հիմնական տեքստում բերված III, IV, V և VI կառուցվածքն

ունեցող միացութիւնների սինթեզը, որի ժամանակ իբրև ելանյութեր կարող են օգտագործվել համապատասխան 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլքլորիդները: Վերջիններիս ստացման ամենալավ ճանապարհը 4-ալկոքսիբենզոլների քլորմեթիլումն է: Սակայն բացի պ-բրոմանիզոլից, այս շարքի մյուս եթերների քլորմեթիլումն ուսումնասիրված չէ: պ-Ալկոքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլումը մենք կատարել ենք քլորոֆորմի միջավայրում, պարաֆորմալդեհիդի և քլորջրածնի ազդամամբ, իբրև կատալիզատոր օգտագործելով ցինկի անջուր քլորիդ:

Պարզվեց, որ այս միացութիւնների քլորմեթիլումը օ-ալկոքսիբրոմբենզոլների համեմատութեամբ ընթանում է մի փոքր ավելի խիստ պայմաններում, ընդ որում, այստեղ ևս ալկոքսիլամբերի մեծացման հետ միասին նվազում է ռեակցիայի պրոդուկտի ելքը: Մեծ ալկոքսիլամբեր պարունակող միացութիւնների դեպքում ռեակցիայի ջերմաստիճանը մինչև 40—45° բարձրացնելը ելքի զգալի մեծացման չի հանգեցնում: Ի տարբերութիւն օ-ալկոքսիբրոմբենզոլների, այս դեպքում 2,2-ալկոքսի-5,5-բրոմդիֆենիլմեթաններ գործնականորեն չեն առաջանում:

Ստացված միացութիւնների մեջ քլորմեթիլամբի տեղը որոշել ենք մեթօքսիբրոմբենզիլքլորիդը մինչև համապատասխան 2-մեթօքսի-5-բրոմբենզոլթթվի օքսիդացնելով:

2-Ալկոքսի-5-բրոմբենզիլքլորիդներն օգտագործել ենք մի շարք միացութիւնների սինթեզի համար, որոնք հետաքրքրութիւն են ներկայացնում կամ կենսաբանական հատկութիւնների ուսումնասիրման տեսակետից, կամ իբրև օրգանական սինթեզի կիսապրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L. Boura, F. C. Copp, A. F. Green, Nature, 184, 70 (1959). R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. J. Plummer, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 123, 128 (1958); 128, 22 (1960).
2. A. A. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 532 (1964). В. М. Авакян, Изв. АН АрмССР (биологические науки) 16, 31 (1963); 16, 11 (1963).
3. R. Quelet, C. r., 195, 155 (1932). [C. A. 26, 5552³ (1932)].
4. R. Quelet, C. r. 196, 2107 (1934). [C. A. 28, 5417³ (1934)].
5. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 157 (1961).
6. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 131 (1957).
7. S. V. Sunthakar, H. Gilman, J. Org. Chem., 16, 8 (1951).
8. L. Knorr, H. Hürlein, Ber., 42, 3500 (1909).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.314.2+66.071.7

Сорбция ацетилена из продуктов окислительного
 пиролиза метана растворами хлористой меди. I.

А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян и А. Н. Восканян

Изучена растворимость основных компонентов продукта окислительного пиролиза метана в растворе, предложенном Ньюландом в качестве катализатора для димеризации ацетилена. Показано, что раствор катализатора проявляет избирательность относительно ацетилена в присутствии хорошо растворимой в катализаторе окиси углерода и что присутствие последней, при низких парциальных давлениях ацетилена, совершенно не влияет на растворимость ацетилена в растворе катализатора. При низких парциальных давлениях ацетилена его растворимость в растворе катализатора не подчиняется закону Генри; она во много раз больше тех значений, которые соответствуют закону Генри.

Полимеризация ацетилена, с образованием винилацетилена и его высших полимеров, в присутствии водных растворов хлористой меди [1] протекает через ряд последовательных стадий, из которых первой является сорбция ацетилена каталитическим раствором [2].

Изучению этой стадии реакции, нашедшей промышленное применение, посвящено много работ. Были изучены закономерности растворения ацетилена в водных растворах хлористой меди и образующиеся при этом медноацетиленовые соединения; в частности, были выделены различные комплексы: желтый [3, 4], бесцветный [5], красный [6]. Установлено, что состав этих комплексов взаимнообратим и обусловлен кислотностью раствора [7]. Показано, что из общего количества растворенного ацетилена, 90—95% связано в купрокомплексах отмеченных видов; лишь 5—10% составляют долю ацетилена, пребывающего в состоянии „физического“ раствора [8]. Изучена зависимость удельной растворимости ацетилена от температуры, состава каталитического раствора и парциального давления ацетилена [8, 9]. Установлено, что удельная растворимость ацетилена в растворе хлористой меди может служить мерой каталитической активности этого раствора при синтезе винилацетилена, так как эти две величины находятся в прямой пропорциональной зависимости [8].

Все эти исследования проведены на технически чистом ацетилене карбидного происхождения, которому предстоит уступить место экономически более конкурентноспособному пиролизному ацетилену.

Настоящая работа посвящена изучению стадии сорбции ацетилена из многокомпонентной смеси продуктов термоокислительного пиролиза метана растворами хлористой меди. Эта смесь интересна тем, что содержит всю гамму примесей, встречающихся в продуктах пиролиза: ацетилен (7—9%), окись углерода (24—26%), водород (54—56%), метан (4—6%), углекислый газ (3—4%), этилен (0,3%), диаци-

тилен (0,1%); метилацетилен, винулацетилен и другие гомологи (0,1%); (% об.); кроме того, в незначительных количествах присутствуют пропадиен, дивинил и ряд других углеводородов [10].

Изучение поведения такой смеси при сорбции из нее ацетилена практически интересно тем, что ряд ее компонентов (окись углерода [11], этиленовые углеводороды [12] и диены [13]) способны поглощаться растворами хлористой меди.

Были сняты индивидуальные кинетические кривые абсорбции основных компонентов при температуре 40° и парциальном давлении чистого компонента в 630 мм рт. ст. В качестве абсорбента использован раствор, состоящий из 33% Cu_2Cl_2 , 20% NH_4Cl , 0,17% HCl и 46,83% H_2O (вес. %).

Опыты проведены по известной методике [4, 9] с помощью качающейся „утки“, помещенной в термостат. Эвакуированную „утку“ наполняли определенным объемом катализатора и соединяли с бюреткой. В бюретку набирали исследуемый газ, который под давлением напорной жидкости (ртуть) подавался в „утку“. При постоянном давлении замерялась скорость сокращения объема газа в бюретке, а после установления равновесия замерялся объем поглотившегося газа. Соответствующими вычислениями находили растворимость данного газа (в нормальных мл) в 1 мл катализатора в определенные промежутки времени, и полученные значения откладывали на графике. Растворенная доля газа определялась отрезком, отсекаемым на оси ординат продолжением параллельной оси абсцисс части кривой.

Следует отметить, что в ходе растворения ацетиленовых углеводородов в катализаторе, некоторое сокращение объема газа имеет место за счет происходящей при этом полимеризации. В зависимости от скорости последней, на графике получается определенный наклон кривой. Отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением наклонной части кривой, представляет сокращение объема за счет растворимости ацетиленовых углеводородов с вычетом сокращения объема за счет полимеризации.

Приведенные на рисунке 1 кривые показывают, что из основных компонентов газовой смеси водород и углекислый газ почти не растворяются в катализаторе, метан и этилен растворяются в незначительных количествах, гомологи ацетилена — винулацетилен и метилацетилен — растворяются также хорошо, как и сам ацетилен.

Известно [11], что окись углерода с медными солями образует комплексное соединение и этим, очевидно, объясняется хорошая растворимость окиси углерода в катализаторе. Известно также, что такое комплексное соединение нестойко и легко разлагается на исходные компоненты. Как видно из рисунка 1, при температуре 40° и давлении 630 мм рт. ст., растворимость окиси углерода немного превышает растворимость ацетилена и составляет более 10 объемов на один объем катализатора.

Этот факт вызвал сомнение относительно возможности абсорбционного извлечения ацетилена из продуктов термоокислительного пиролиза метана, так как в пиролизном газе концентрация окиси углерода в 3 раза больше концентрации ацетилена. Для выяснения данного вопроса были изучены фазовые равновесия бинарных смесей ацетилена и окиси углерода над каталитическим раствором. Результаты этих опытов, проведенных при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст., приведены в виде графика на рисунке 2.

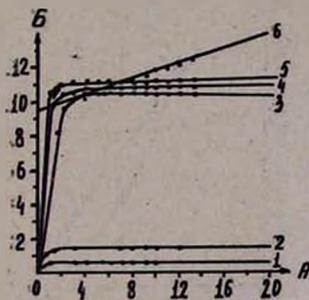


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения компонентов газовой смеси термоокислительного пиролиза метана в катализаторе при температуре последнего 40° и парциальном давлении компонента 630 мм рт. ст. А — время в минутах, Б — н. мл газа, растворенного в 1 мл катализатора. 1 — метан, 2 — этилен, 3 — окись углерода, 4 — метилацетилен, 5 — ви-нилацетилен, 6 — ацетилен.

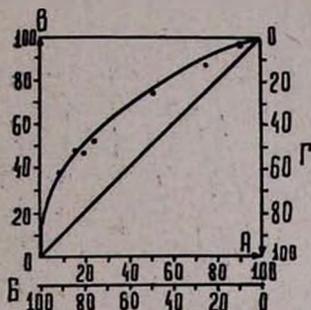


Рис. 2. Кривая равновесия бинарной смеси окиси углерода и ацетилена с катализатором при температуре 50° и давлении 620 мм рт. ст. А — концентрация ацетилена в газовой фазе, % об., Б — концентрация окиси углерода в газовой фазе, % об., В — концентрация ацетилена в растворенном газе, % об., Г — концентрация окиси углерода в растворенном газе, % об.

Согласно этим данным, катализатор проявляет избирательность относительно ацетилена: при равновесии системы при одних и тех же парциальных давлениях (ниже атмосферного давления) компонентов в газовой фазе растворимость ацетилена в катализаторе значительно больше растворимости окиси углерода. Например, в условиях опыта, если содержание ацетилена в газовой фазе равно 33% , то в катализаторе оно составляет 63% от общего количества растворенных газов, а содержание окиси углерода — соответственно 67% и 37% . Таким образом, наличие большой концентрации окиси углерода в газовой смеси уменьшает растворимость ацетилена в катализаторе не в такой степени, чтобы препятствовать ее выделению.

На рисунке 3 приводится график растворимости смеси ацетилена и окиси углерода в катализаторе при различных температурах и давлении 680 мм рт. ст. Из графика видно, что при температуре 40° растворимость бинарной смеси больше, чем растворимость чистого ацетилена, но при температуре 50° и выше наблюдается обратная

картина. Для объяснения этого явления и определения влияния температуры на растворимость компонентов бинарной смеси в катализаторе проведены две серии опытов, результаты которых в виде графика приведены на рисунке 4.

Расположение кривых на графике показывает, что при повышении температуры растворимость окиси углерода в катализаторе падает более резко, чем растворимость ацетилена. Однако, проявленную катализатором избирательность относительно ацетилена при абсорбции

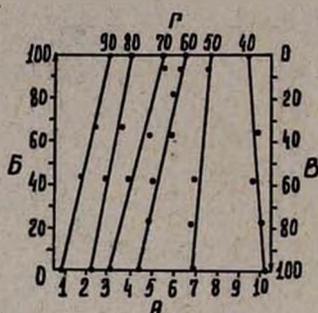


Рис. 3. Зависимость растворимости смеси ацетилена и окиси углерода в катализаторе от температуры и состава газовой смеси. А — растворимость газа н.мл/мл катализатора, Б — содержание ацетилена (об. %) в исходной смеси, В — содержание окиси углерода (об. %) в исходной смеси, Г — температура °С.

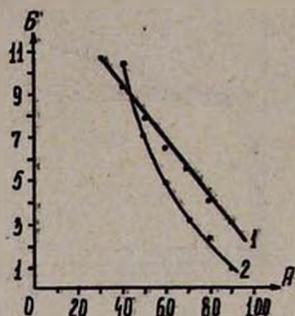


Рис. 4. Кривые зависимости растворимости ацетилена и окиси углерода в катализаторе от температуры. 1 — ацетилен, 2 — окись углерода. А — температура °С, Б — растворимость газа н.мл/мл катализатора, давление над катализатором 680 мм рт. ст.

этой смеси нельзя объяснить уменьшением растворимости окиси углерода, так как при температуре 50° и выше разница в растворимости чистых компонентов невелика: при температуре 50° и давлении 600 мм рт. ст. растворимость ацетилена равна 8 объемам на 1 объем катализатора, а окиси углерода — 7 объемам. Очевидно, проявление избирательности и увеличение ее при повышении температуры можно объяснить относительно большей устойчивостью медноацетиленовых комплексов по сравнению с комплексами солей меди с окисью углерода. Такое заключение подтверждается результатами изучения влияния парциальных давлений ацетилена и окиси углерода на их растворимость в катализаторе. Эти зависимости приведены в виде графика на рисунке 5.

Ранее, изучив эту зависимость относительно ацетилена, Шмитц и Шумахер [8] нашли, что она линейная. Как видно из кривой растворимости ацетилена на рисунке 5, закон Генри соблюдается только при парциальном давлении ацетилена выше 100 мм рт. ст. Ниже этого парциального давления растворимость ацетилена изменяется по другому закону, вероятно, по кривой, показанной в графике пункти-

ром. Растворимость окиси углерода в катализаторе подчиняется закону Генри на всем диапазоне парциальных давлений, охваченном нашими опытами. При температуре 40° и парциальном давлении в 90 мм рт. ст., растворимость ацетилена в катализаторе равна примерно

4 объемам на 1 объем катализатора, тогда как в тех же условиях растворимость окиси углерода равна только 1,4 объемам на 1 объем катализатора.

Отмеченная избирательность относительно ацетилена открывает возможность для практического применения катализатора в качестве абсорбента при выделении ацетилена из газовой смеси, без применения высоких давлений.

Наличие окиси углерода в газовой смеси при низких парциальных давлениях ацетилена, как показали опыты, не влияет на растворимость ацетилена в катализаторе. Так например, нашими опытами установлено, что

при давлении 0,8 атм. и температуре 40° из газовой смеси, по составу близкой к газовой смеси продуктов окислительного пиролиза, в одном объеме катализатора растворяется 8 объемов газа, из которых 4,02 объема составляет ацетилен. На кривой растворимости ацетилена в катализаторе (рисунок 5) мы видим ту же растворимость для чистого ацетилена при том же парциальном давлении (90 мм рт. ст.).

Центральная заводская лаборатория
завода им. С. М. Кирова

Поступило 29 XII 1964

ԱՇԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԻԶ ՊԻՐՈՒԼԻԶՈՎ ԳՈՅԱՑՈՂ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՍՈՐԲԵՑԻԱՆ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՇՈՒՅՑՈՎ

Ռ. Ա. Մելիքյան, Ա. Գ. Սուբիասյան և Ա. Ն. Ոսկանյան

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Ուսումնասիրված է բնական գազի մասնակի օքսիդացմամբ ստացվող ացետիլենի և նրան ուղեկցող հիմնական խառնուրդների լուծելիությունը վինիլացետիլենի ստանալու համար իբրև կատալիզատոր օգտագործվող պղնձի քլորիդի ջրալին լուծույթում: Գծված են ացետիլենի, ածխածնի օքսիդի, վինիլացետիլենի, մեթիլացետիլենի, էթիլենի և ջրածնի լուծելիության կինետիկական կորերը (նկ. 1):

Ուսումնասիրված է ացետիլենի և ածխածնի օքսիդի լուծելիության կախումը և ճնշումից (նկ. 5) և ջերմաստիճանից (նկ. 4) առանձին-առանձին, ինչպես նաև նրանց խառնուրդի լուծելիությունը՝ կախված ջերմաստիճանից (նկ. 3): Պարզված է, որ կատալիզատորը ացետիլենի նկատմամբ ցուցաբերում է ընտրողական լուծողունակություն, նույնիսկ ածխածնի օքսիդի առկալության պայմաններում, որն իր լուծելիությամբ չի զիջում ացետիլենին: Պարզված է նաև, որ ցածր պարջիալ ճնշումների դեպքում ացետիլենի լուծելիությունը կատալիզատորում շեղվում է Հենրիի օրենքից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. A. Nieuwland, W. V. Calcott, F. B. Dawning, A. C. Garter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
2. Օ. Ա. Չալտյուկյան, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
3. Chavastelon, C. r., 132, 1489 (1901).
4. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 1468 (1935).
5. Chavastelon, C. r. 126, 1810 (1898); M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7), 23, 34—5 (1901).
6. А. Е. Фаворский, Bull. Soc. Chim. (2) 47, 168 (1887); A. Bthal, Bull. Soc. Chim. (2) 48, 216 (1887).
7. R. Vestin, R. Vestin, C. Lofman, Acta Chim. Scand. 3, 650 (1949).
8. Н. Schmitz, Н. Schumacher, Z. Elektrochem. 45, 503 (1939).
9. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1954.
10. P. W. Sherwood, Ind. Chem. 34, 401, 361 (1958).
11. Ю. Шмидт, Окись углерода, ее значение и применение в технической химии. М—Л, 1936 г.
12. Н. J. Green, Thesis, Massach. Inst. Technol. (1938).
13. Лурье, Марушкин, Афанасьев и Пишеков, Синтетический каучук, 3, 13—18 (1931).

Александр Никитич Акопян

(К 60-летию со дня рождения)

Александр Мкртычевич (Никитич) Акопян является одним из первых учеников профессора С. П. Гамбаряна, которые под руководством своего учителя положили начало развитию химической науки в Армении.

После окончания высшего учебного заведения в 1931 году Александр Никитич с энтузиазмом отдается педагогической деятельности в сельхозинституте, а позже и в Госуниверситете. Одновременно он проводит интересные исследования в области химии ацетилена и винилацетилена. В 1939 году он защищает кандидатскую диссертацию.

С начала Великой Отечественной войны Александр Никитич призывается в ряды Красной Армии и проходит боевой путь от Моздока до Вены. Наряду с повседневными заданиями майор химслужбы Акопян выполняет в лаборатории фронта исследования, имевшие важные для обороны результаты.

После окончания войны Александр Никитич поступает на работу в Институт органической химии Академии наук Армянской ССР, где с 1948 года руководит одной из лабораторий. Его исследования в области химии дивинилацетилена привели к синтезу весьма ценных полимеров—политетрахлоргексатриена и хлорполитриена, оказавшихся превосходным материалом для антикоррозийных покрытий, а хлорполитриен, кроме того, — непревзойденным средством крепления резины к металлу. Представляют также большой теоретический и практический интерес работы Александра Никитича в области иницированного хлорирования фотохлорируемых соединений.

Наряду с научно-исследовательской деятельностью Александр Никитич ведет активную работу по популяризации химической науки в самых широких слоях населения; как лектор общества „Знание“ он выступает с интересными и содержательными лекциями в Ереване и различных районах республики. Александр Акопян является также активным членом бюро Республиканского правления Всесоюзного химического журнала, XIX, 3—6.



мического общества им. Д. И. Менделеева и редакционной коллегии Армянского химического журнала.

Отмечая большие заслуги Александра Никитича Акопяна в деле развития органической химии в республике, коллектив Института органической химии Академии наук Армянской ССР и редакция Армянского химического журнала желают юбиляру долгих лет плодотворной научной и общественной деятельности и новых творческих успехов.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբա

Վ. Ե. Հովհաննիսյան, Վ. Յ. Բուխանիչ, Ս. Վ. Ռաձիկովսկայա — Ներքինում սուլֆիդի ստացումը և ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները 161

Ա. Ա. Մարգարյան, Ն. Մ. Մեղվեղև — Փոքր բանակներով ցերիումի խմրի հազվագյուտ հոդերի ֆտորիդներ պարունակող ֆտորոբերիլատային ապակիների ուլտրամանուշակագույն լուսաթափանցելիությունը 167

Անօրգանական և անօրգանական բիմբա

Հ. Գ. Բաբայան, Ա. Պ. Գյունաշյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Է. Ա. Սայամյան — $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-NaOH-KOH-H_2O$ բառակոմպլեքսային փոխազդած սխառանքի լուծելիության զիազրամը II. 174

Ա. Ա. Արբանամյան, Ա. Ռ. Կարապետյան — Արծաթի պերմանգանատի շերտային քայքայման պրոպագանդի կիրառումը օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման համար 184

Ա. Ա. Արբանամյան, Լ. Ս. Պողոսյան — Ազոտի որոշման Դյումայի եղանակի նոր վարիանտ 188

Օրգանական բիմբա

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան, Դ. Գ. Ռաֆայելյան, Գ. Ա. Զուխաշյան — Հեռադուրություններ զիացեալիենային շարքի միացությունների բնագավառում V. Դիացեալիենի ընարոզական ջրբույս 192

Ս. Ա. Մելքոնյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Վինիլացեալիենի քիմիան LXXI. Վինիլացեալիենային սպիրտների, ալեոլիենային կետոսպիրտների և նրանց էթերների բաժանումը ջրումատոզաֆիտով բարակ շերտով ալյումինիումի օքսիդի վրա 199

Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Վ. Գրիգորյան, Է. Ա. Գրիգորյան — Հեռադուրություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում 2,3-Դիմեթիլբուտեն-2-ի և ցիկլոպենտեն-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի շերտային և հիմնային ճեղքումը 203

Ի. Հ. Զուրաբով — Մեկ, երկու և երեք β-օքսիէթիլ և միածամանակ 3-ջրբուրուան-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզը և հիմնային ճեղքումը 209

Վ. Գ. Մխիթարյան, Մ. Ա. Նիկողոսյան — Մուրապրոնի դիմերների ազդեցությունը ճարպերի ինքնօքսիդացման վրա 214

Ա. Հ. Գուրգարյան, Ա. Ս. Գրիգորյան, Հ. Հ. Զալբիլյան — Վինիլացեալիենի և մալիենիաթթվի անհիդրիդի հետ մի քանի տեղակալված ալլիլային միացությունների համասեզ պոլիմերացումը 220

Հ. Ա. Հարոյան — Մի քանի պ-ալկոքսիբուրմենդոլների քլորմեթիլումը 226

Ֆիզիկական օնթոլոգիա

Ա. Գ. Սուքիասյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Ա. Ն. Ոսկանյան — Մեթանի օքսիդիչ պիրոլիզոլիդի գոյացող խառնուրդից ալեոլիենի սորբցիան պղնձի քլորիդի լուծույթով 235

Խ ր ո ճ Ի կ ա

Ալեքսանդր Մկրտչի Հակոբյան (ծննդյան 60-ամյակի առթիվ) 241

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>В. Х. Оганесян, В. Ф. Буханевич, С. В. Ридзиковская</i> — Получение и физико-химические свойства сульфида нибоя	161
<i>А. А. Маргарян, Н. М. Медведев</i> — Ультрафиолетовое светопропускание фторобериллатных стекол с малыми добавками редкоземельных фторидов цериевой группы	167

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян</i> — Диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — NaOH — KOH — H_2O . II.	174
<i>А. А. Абрамян, А. Р. Карапетян</i> — Применение продукта термического разложения перманганата серебра для микроопределения углерода и водорода в органических соединениях	184
<i>А. А. Абрамян, Л. Е. Погосян</i> — Новый вариант метода определения азота по Дюма	188

Органическая химия

<i>Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян</i> — Исследования в области соединений диацетиленового ряда. V. Селективное хлорирование диацетилена	192
<i>С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, С. А. Вартамян</i> — Химия винилацетилена. LXXI. Разделение винилацетиленовых карбинолов, ацетиленовых кетоспиртов и их эфиров тонкослойной хроматографией на окиси алюминия	199
<i>А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXVI. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы	203
<i>И. Я. Зурабов</i> — Синтез и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой одну, две и три β -оксигетильные группы	209
<i>В. Г. Мхитарян, М. А. Никогосян</i> — Влияние димеров хлоропрена на процесс автоокисления жиров. XX.	214
<i>А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян</i> — Сополимеризация некоторых замещенных аллильных соединений с винилацетатом и малеиновым ангидридом	220
<i>А. А. Ароян</i> — Хлорметилирование некоторых <i>p</i> -алкоксибромбензолов	226

Химическая технология

<i>А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян, А. Н. Восканян</i> — Сорбция ацетилена из продуктов окислительного пиролиза метана растворами хлористой меди. I.	235
--	-----

Хроника

<i>Александр Никитич Акопян</i> (к 60-летию со дня рождения)	241
--	-----

