

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ
ԵՐԿՐԻ ԱՆՆԱԿԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չարիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

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



ИВАН ЛЮДВИГОВИЧ КНУНЯЦ

Глубокоуважаемый ИВАН ЛЮДВИГОВИЧ!

Отмечая юбилейную дату Вашего шестидесятилетия, советская научная общественность поздравляет в Вашем лице одного из выдающихся представителей химической науки, заслужившего всеобщее признание своими фундаментальными исследованиями в области органической химии.

Правление Армянского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и редакция Армянского химического журнала шлют Вам горячие поздравления и пожелания здоровья и новых успехов в Вашей научной и общественной деятельности.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.924+547.582.3

Изучение кинетики реакции перекиси бензоила
 с триэтаноломином в диметилформамиде
 в присутствии кислорода

Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что в отличие от *n*-гексана, циклогексана, винилацетата, диоксана и пиридина, в диметилформамиде механизм реакции перекись бензоила—триэтаноломин меняется. Скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(P-x)^2 \left(A - \frac{x}{2,5} \right).$$

Энергия активации реакции перекиси бензоила с триэтаноломином в диметилформамиде 15,2 ккал/моль. Приведена и обсуждена кинетическая схема, соответствующая экспериментальным данным.

Исследование влияния растворителей на скорость реакции перекиси бензоила (*P*) с триэтаноломином (*A*) [1] показало, что ускоряющее действие растворителей (*n*-гексан, циклогексан, бензол, винилацетат, диоксан, ацетон и пиридин) усиливается по мере увеличения их основности. Скорость реакции в вышеуказанных растворителях выражается уравнением:

$$W = k(P)^{1,5}(A)^n, \quad (1)$$

где $n = 0,5-1$ в зависимости от начальных концентраций амина. Своеобразным оказалось влияние диметилформамида (ДМФ) на исследуемую реакцию. Как следовало ожидать, скорость реакции $P + A$ в пиридине ($pK_b = 9$) больше, чем в ДМФ ($pK_b = 15$). Однако, в последнем растворителе скорость реакции не описывается уравнением (1). В связи с этим интересно было выявить кинетические закономерности реакции $P + A$ в ДМФ.

Экспериментальная часть

Определение стехиометрии реакции $P + A$ показало, что в отличие от реакции персульфат калия—триэтаноломин, в водных растворах [2] и *P*—алифатические амины в органических растворителях [3], где на один моль *P* расходуются два моля *A*, в ДМФ на один моль *A* расходуется 2,5 моля *P*. В дальнейшем этот факт нами учтен при определении порядка реакции по отдельным компонентам.

За скоростью реакции следили йодометрически, определяя во времени количество оставшейся P в пробах [1]. С целью определения порядка реакции по амину начальную концентрацию A изменяли в интервале $(2-10) \cdot 10^{-2}$ м/л, оставляя постоянной начальную концентрацию перекиси ($[P]_0 = 0,01$ м/л). Реакция проводилась при постоянной температуре $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

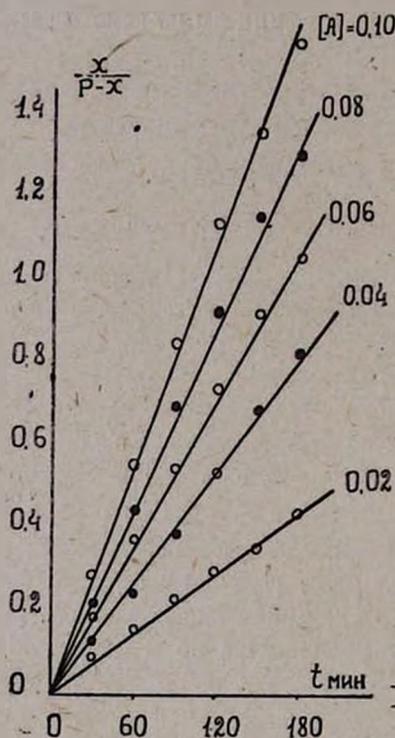


Рис. 1.

Из рисунка 1 следует, что при условии $[A]_0 \gg [P]_0$ скорость реакции описывается уравнением второго порядка (относительно перекиси). Тангенс угла наклона полученных прямых равен:

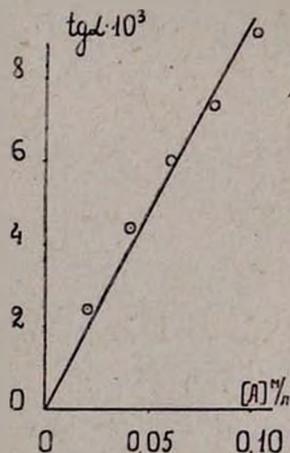


Рис. 2.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{x/P - x}{t} = k [P]_0 [A]_0^n = k' [P]_0, \quad (2)$$

где $k' = k [A]_0^n$ (n — порядок реакции по триэтаноламину).

Так как во всей серии опытов начальная концентрация P сохранялась постоянной и равной $[P]_0 = 0,01$ м/л, а варьировалась только начальная концентрация A , уравнение (2) позволяет легко определить порядок реакции по A . Рисунок 2 показывает, что при указанных условиях реакция имеет первый порядок по амину. Следовательно, скорость реакции $P + A$ в ДМФ описывается уравнением:

$$W = k [P]_0^2 [A]. \quad (2')$$

Если учесть стехиометрию реакции, уравнение запишется следующим образом:

$$W = k (P - x)^2 \left(A - \frac{x}{2,5} \right). \quad (3)$$

При условии $|A|_0 = \frac{|P|_0}{2,5}$ уравнение (3) принимает вид:

$$W = \frac{k}{2,5} (P - x)^3, \quad (4)$$

т.е. скорость реакции должна описываться уравнением третьего порядка (см. рис. 3).

Порядок реакции по перекиси при условии $|A|_0 \gg |P|_0$ не меняется в интервале температур 20—40°.

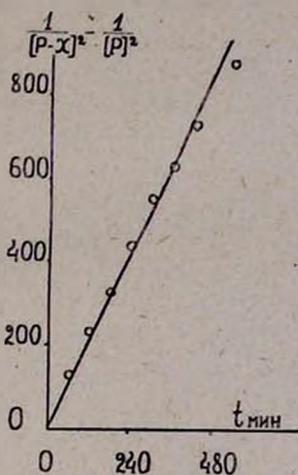


Рис. 3.

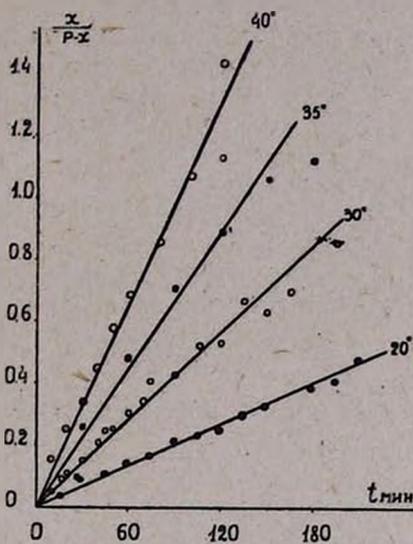


Рис. 4.

Константы скорости, вычисленные на основании прямых, приведенных на рисунке 4, при условии $|A|_0 \gg |P|_0$, когда скорость реакции описывается уравнением (2), удовлетворяют уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации реакции $P + A$ в ДМФ равна 15,2 ккал/моль.

Обсуждение результатов

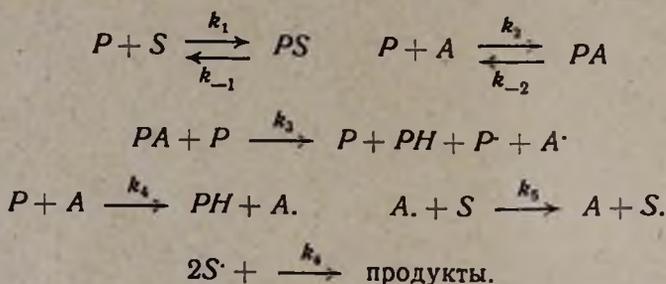
Как было указано, скорость реакции $P + A$ в ряде растворителей описывается уравнением (1), а в ДМФ — уравнением (3), что указывает на изменение механизма реакции в растворе ДМФ.

При выборе кинетической схемы необходимо было учесть своеобразное влияние ДМФ, а также радикальный характер реакции $P + A$. Последний подтверждается тем, что в отсутствие кислорода стирол полимеризуется в растворе ДМФ даже при комнатной температуре.

Нами установлено, что при температурах ниже температуры термического распада P последняя не реагирует с ДМФ. То обстоятель-

ство, что ДМФ содержит азот с неподеленной парой электронов, дает основание предположить возможность образования комплекса P -ДМФ. Ввиду того, что P может образовать комплекс также с A , возможен и акт: $P + A \rightleftharpoons PA$ (надо отметить, что для A $pK_b \cong 6$, а для ДМФ $pK_b \cong 15$). Если предположить, что распад комплекса PA катализируется молекулами растворителя, обладающего основными свойствами, то порядок реакции по перекиси не будет вторым, т.е. предполагаемая схема не будет соответствовать экспериментальным данным. Схема будет приемлемой только в том случае, если предположить, что комплекс PA распадается под действием комплекса PS (где S — молекула ДМФ).

При рассмотрении ряда схем только одна, нижеприведенная схема элементарных актов удовлетворяет экспериментальным данным:



Если скорость реакции обуславливается актом

$$W = k_4(P)(A),$$

то метод стационарных концентраций дает

$$W = k_{\text{экс.}}(P)^2(A), \quad (5)$$

где $k_{\text{экс.}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot k_3(S)$. (Мы считаем концентрацию растворителя (S) постоянной, так как она превышает концентрацию P почти в 1300 раз).

Ереванский государственный
университет

Поступило 19 XII 1964

ԴԻՄԵԹԻԼՏՈՐՄԱՍԻԴՈՒՍ ԹԹՎԱԾՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ
ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ — ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՍԻՆ ՈՒԿԱՑԻԱՅԻ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. Սոգոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Չ. Չ. Չալտիկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մենք ուսումնասիրել էինք և-հեքսանոլ, ցիկլոհեքսանոլ, փինիլացե-
տանոլ, դիօքսանոլ և պիրիդինոլ բենզոնիլի պերօքսիդ (R^O) — տրիէթա-

նորամիտն ռեակցիայի կինետիկան: Պարզել էինք, որ հիշյալ ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտվում է $W = k(P - x)^{1/2}(A)^n$ (1) հավասարումով, որտեղ $n = 0,5 - 1$ կախված է տրիէթանոլամինի սկզբնական կոնցենտրացիայի արժեքից: Հիշյալ լուծիչների ազդեցութիւնը բացատրել էինք, հիմք ընդունելով նրանց պրոտոնահանգեցնողութիւն հատկութիւնները: Ենթադրվում էր, որ դիմեթիլֆորմամիդում ($pK_a \approx 15$) բենզոլիլի պերօքսիդ—տրիէթանոլամին ռեակցիան կընթանա ավելի դանդաղ, քան պիրիդինում ($pK_a \approx 9$), քանի որ վերջինն ավելի ուժեղ հիմք է: Կինետիկական չափումները հաստատեցին ալդենթադրութիւնը, բայց պարզվեց, որ դիմեթիլֆորմամիդում լրիվ փոխվում է ռեակցիայի մեխանիզմը, և ռեակցիայի արագութիւնը չի արտահայտվում (1) հավասարումով:

Մակրոկինետիկական չափումներից հետևում է, որ դիմեթիլֆորմամիդում R^{\bullet} — տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտվում է $W = k(P - x)^2 \left(A - \frac{x}{2,5} \right)$ հավասարումով: Արագութիւնն այս օրենքը չի

փոխվում ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաների բավական լայն տիրույթում և $20 - 40^{\circ}\text{C}$ շերմաստիճանային միջակայքում: Տարբեր շերմաստիճաններում կատարված չափումները մեզ հնարավորութիւն են տվել որոշել հիշյալ ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը $15,2$ կկալմոլ է:

Ենթադրվում է R^{\bullet} -ի մոլեկուլի կոմպլեքսագոյացում ինչպես դիմեթիլֆորմամիդի, այնպես էլ տրիէթանոլամինի մոլեկուլի հետ: Ենթադրվում է նույնպես, որ R^{\bullet} — տրիէթանոլամին կոմպլեքսը R^{\bullet} — գիմեթիլֆորմամիդ (լուծիչ) կոմպլեքսի ազդեցութիւն տակ քայքայվում է: Թթվածնի բացակայութեամբ, նույնիսկ սենյակի շերմաստիճանում, դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում ստիրոլը պոլիմերվում է R^{\bullet} — տրիէթանոլամին սիստեմի ներկայութեամբ: Այս հանգամանքը իրավունք է վերապահում մեզ ենթադրելու, որ ռեակցիայի ընթացքում միջանկյալ առաջանում են բենզոատ ազատ ռադիկալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Ј. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, 35 (1964).
3. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Г. А. Мармарян, А. А. Саркисян, Д. С. Гайбалян, ЖФХ 32, 2601 (1958).

Кинетика растворения полимеров

I. Влияние некоторых факторов на скорость растворения поливинилацетата

Е. Н. Атавасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян и О. А. Чалтыкян

Разработана методика определения скорости растворения полимеров с помощью интерферометра. Показано, что скорость растворения отдельных фракций поливинилацетата (ПВА) в начальном периоде растворения постоянна. Скорость растворения зависит от среднего молекулярного веса фракций и описывается уравнением, выведенным Уберрайтером и Асмуссеном:

$$W = K'M^{-A} \quad \text{и} \quad A = \frac{1 + \alpha}{3},$$

где α — показатель степени в уравнении Марка-Хувинка.

Температурная зависимость скорости растворения ПВА в метаноле выражается уравнением:

$$W = W_0 \exp(E_A/RT).$$

Измерения скорости растворения ПВА в различных растворителях показали значительное влияние природы растворителя. На основании полученных данных вычислено значение α ; последнее в метилацетате равно приблизительно 1,1, в этилацетате — 0,77, в метаноле — 0,62.

Изучение скорости и механизма растворения полимеров в различных растворителях весьма актуальная задача, так как в ряде технологических процессов получения, модифицирования и обработки полимеров лимитирующей стадией является процесс растворения.

За последние 15—20 лет термодинамике растворимости полимеров посвящено довольно много работ; однако кинетика растворения полимеров долгое время оставалась вне поля зрения исследователей. Только в самые последние годы в литературе появились первые сообщения Уберрайтера и Асмуссена в этой области [1, 2].

Взаимодействие полимеров и полимерных материалов с низкомолекулярными жидкостями приводит сначала к их набуханию, затем растворению. Важно знать не только в какой жидкости и в каком количестве они растворяются, но и продолжительность набухания и растворения, а также пути изменения этих величин. Скорость растворения полимеров зависит от ряда факторов: от природы самого полимера и растворителя, строения полимера (наличия мостичных связей между цепями), степени жесткости цепей, температуры, скорости перемешивания и др.

Поскольку процесс растворения полимера в данном растворителе обусловлен собственно диффузией растворителя в полимер (набухание) и диффузией макромолекул в растворитель, то скорость растворения описывается уравнением Фика. Упомянутые выше исследователи показали, что полимерные массы только тогда переходят в растворитель, когда достигается квазистационарное состояние, а толщина набухшего слоя (\bar{z}) и скорость растворения становятся постоянными:

$$W = \frac{dc}{dt} = K \frac{\bar{D}}{\bar{z}}, \quad (1)$$

где W — скорость растворения,

\bar{D} — средний коэффициент диффузии,

K — коэффициент, зависящий от постоянного градиента концентраций.

Те же исследователи показали, что

$$W = K' M^{-A}, \quad (2)$$

где K' — постоянная, включающая в себя средний коэффициент диффузии

$$A = \frac{1 + \alpha}{3}, \quad (3)$$

M — средний молекулярный вес данной фракции полимера,

α — показатель степени в уравнении Марка—Хувинка:

$$[\eta] = bM^\alpha.$$

Зависимость скорости растворения полимера от температуры описывается уравнением:

$$W = W_0 \exp(E_A/RT). \quad (4)$$

Приведенные выше уравнения (1,2,3,4) Уберрайтер и Асмуссен подтвердили экспериментальными данными, полученными при определении скорости растворения полистирола [1, 2].

Первым этапом нашего исследования была проверка применимости вышеприведенных уравнений к растворению другого полимера — поливинилацетата (ПВА), так как, кроме теоретического интереса, нахождение другого растворителя, в котором ПВА растворялся бы быстрее чем в метаноле, представляет также практический интерес. Настоящая статья посвящена результатам этой проверки.

Примененный нами поливинилацетат получали полимеризацией винилацетата в метанольном растворе в присутствии двухкомпонентного инициатора (перекись бензоила—триэтанолламин) при температуре 58°C [3]. Полученный полимер переосаждался из 2%-ного метанольного раствора водой и очищался от низкомолекулярных примесей многократным промыванием водно-метанольной смесью. Очищенный полимер высушивался в вакууме до постоянного веса при температуре 30°C и фракционировался дробным осаждением из 2%-ного ме-

танольного раствора. В качестве осадителя применялась дистиллированная вода. Полученные 13 фракций ПВА тоже промывались и высушивались до постоянного веса. Молекулярные веса фракций определялись вискозиметрическим методом при 30° и рассчитывались по формуле:

$$[\eta] = 3,14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6};$$

они были в пределах от 10230 и 455600.

Для изучения кинетики растворения было использовано семь фракций полимера с молекулярными весами от 80000 до 455600. Из отобранных фракций прессовались таблетки весом 0,1 г при одних и тех же температурах и давлениях ($P = 30 \text{ кг/см}^2$, температура 60°). Напряжения в таблетках были сняты путем отжига их при температуре стеклования полимера в вакууме.

В качестве растворителей применяли метанол, метилацетат и этилацетат, тщательно перегнанные и высушенные согласно прописи [4]. Определения скорости растворения проводились при температурах 25, 15,2 и 10° путем измерения приращения показателя преломления Δn во времени с помощью интерферометра ИТР-2, предварительно приспособленного для этой цели.

Термостатирование растворов в камере растворения проводилось с точностью $\pm 0,05^\circ$. Прежде чем вносить таблетку в камеру растворения, ее температуру приводили к температуре камеры, выдерживая пробирку с таблеткой в термостате, с которым соединена камера растворения. Скорость перемешивания во всех опытах была постоянной и равной 1200 об/мин. Тщательная проверка разработанной методики измерений показала достаточную воспроизводимость опытов для всех отобранных растворителей и фракций. При всех определениях до начала растворения наблюдалось наличие индукционного периода (см. рис. 1), т. е. времени, необходимого для набухания полимера. Все опыты показали линейную зависимость изменения показателя преломления раствора от времени и подтвердили применимость уравнения (1).

Зависимость скорости растворения и времени набухания ПВА от молекулярного веса полимера. Для этой серии опытов использовались фракции ПВА с молекулярными весами 455600, 302600, 182200, 146700 и 99450. Скорость растворения определяли при 25°. Растворителем служил метанол. Данные этих определений приведены на рисунке 1, из которого видно, что скорость растворения остается постоянной во времени для всех фракций. Как и в случае полистирола [1, 2], в наших опытах также наблюдается влияние молекулярного веса полимера как на величину индукционного периода, так и на скорость растворения: индукционный период возрастает, а скорость растворения падает с увеличением молекулярного веса полимера, соответственно уравнению (2).

Влияние природы растворителя на скорость растворения.

Были взяты 5 фракций ПВА. В качестве растворителей испытаны очищенные и высушенные метанол, метилацетат и этилацетат, температура 25°. Скорость растворения фракций оказалась наибольшей в метилацетате и наименьшей в метаноле. Для нахождения значения „А“ в уравнении (2) построен график в координатах $\lg W$ против

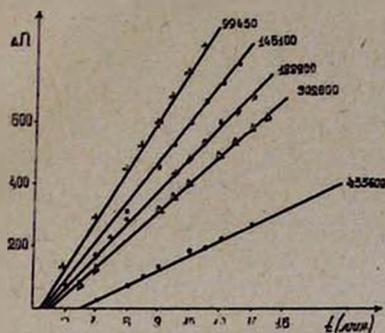


Рис. 1. Зависимость скорости растворения поливинилацетата в метаноле от молекулярного веса.

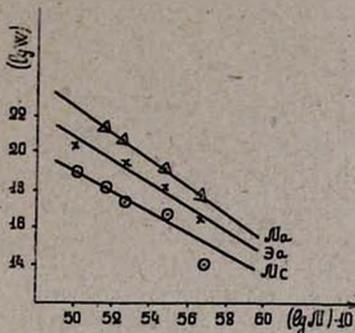


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $\lg M$.

$\lg M$ (см. рис. 2). Из последнего видно, что в зависимости от природы растворителя меняется не только наклон прямых, т. е. показатель „А“ в уравнении (2), но и коэффициент K' , включающий в себя средний коэффициент диффузии. Последний больше в случае метилацетата, чем в случае этилацетата и, тем более, чем у метанола. Значения „А“ и рассчитанные из них значения показателя „ α “ в уравнении Марка—Хувинка сведены в таблице 1.

Обычно значение „ α “ лежит в пределах 0,6—0,8. Из наших определений скорости растворения рассчитанная для метилацетата величина „ α “ получалась приблизительно равной 1,1. В литературе есть данные, указывающие, что значение „ α “ может превышать единицу [5]. Можно полагать, что это связано не только с проницаемостью растворителя в полимер, но и с увеличением жесткости цепи.

Таблица 1

Значения „А“ и „ α “ из измерений скорости растворения ПВА в метаноле, этилацетате и метилацетате при 25°

Растворитель	„А“	„ α “
Метанол	0,54	0,62
Этилацетат	0,59	0,77
Метилацетат	0,70	1,10

Влияние температуры на скорость растворения и время набухания ПВА. Опыты проводились на фракции ПВА с молекулярным весом 302600 при температурах 10, 15,2 и 25°. Растворителем служил метанол. Результаты этих определений изображены на рисунке 3, из которого видно, что скорость растворения ПВА в метаноле увеличи-

вается с повышением температуры. Очевидно, с повышением температуры установление квазистационарного состояния происходит быстрее и время набухания сокращается (см. рис. 4). Данные определения скорости растворения ПВА в исследованном растворителе при вышеозначенных температурах удовлетворяют уравнению (4), о чем свидетельствуют таблица 2 и график в координатах $\lg W - 1/T$ (см. рис. 5).

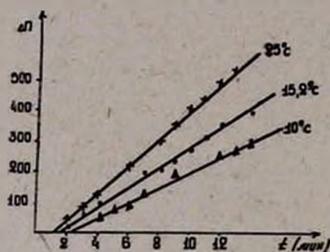


Рис. 3. Зависимость скорости растворения поливинилацетата ($M = 302600$) в метаноле от температуры.

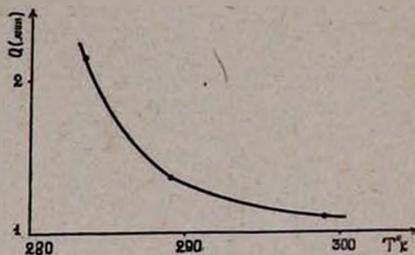


Рис. 4. Зависимость времени набухания от температуры для фракции поливинилацетата с молекулярным весом $M = 302600$ в метаноле.

На основании вышеприведенных данных оценено значение „энергии активации“ E_A в уравнении (4) для растворения ПВА в метаноле.

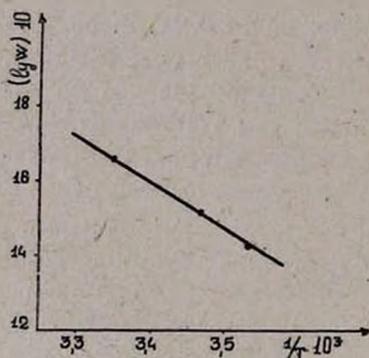


Рис. 5. Проверка уравнения (4).

Таблица 2

$T^{\circ}K$	$1/T$	W	$\lg W$
298,2	0,00335	46	1,663
288,4	0,00347	33	1,519
283,2	0,00353	27	1,431

Оно оказалось равным приблизительно 5,94 ккал/моль. Для полистирола в толуоле было найдено 3,8 ккал/моль [2].

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 27 IV 1965

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

1. Մի բուսի գործոնների ազդեցությանը պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագության վրա

Ե. Ն. Արամասյան, Ե. Վ. Տումանովա, Գ. Ա. Ստամբուլյան
և Հ. Հ. Ջալթիկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է պոլիմերների լուծվելու արագության որոշման մեթոդ, այդ նպատակի համար կիրառելով մեր հարմարեցրած ИТР-2 ինտերֆերոմետրը: Այդ մեթոդով ուսումնասիրված է մի շարք գործոնների (մոլեկուլային կշռի, ջերմաստիճանի, լուծիչի բնույթի) ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագության վրա: Հաստատված է, որ անփոփոխ ջերմաստիճանի դեպքում պոլիվինիլացետատի լուրաքանչյուր ֆրակցիայի լուծվելու արագությունը (երբ ուռած շերտի մակերեսը գործնականորեն դեռ չի փոփոխվել) ժամանակի ընթացքում մնում է հաստատուն: Լուծվելու արագությունը խիստ կախված է պոլիմերի մոլեկուլային կշռից, իսկ այդ արագության կախումը ջերմաստիճանից էքսպոնենցիալ բնույթ ունի: Դիտված է, որ պոլիմերի ուռչելու համար անհրաժեշտ ժամանակամիջոցը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ փոքրանում է:

Ուսումնասիրված է լուծիչների բնույթի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի տարբեր ֆրակցիաների լուծվելու արագության վրա: Մեթանոլ-էթիլացետատամեթիլացետատ շարքում նշված պոլիմերը համեմատաբար (մոտ երկու անգամ) ավելի արագ է լուծվում վերջին լուծիչում: Լուծվելու արագության տվյալների հիման վրա հաշվված են պոլիվինիլացետատի համար A և a գործակիցների արժեքները մեթանոլում, էթիլացետատում և մեթիլացետատում: Վերջին լուծիչի համար a -ի արժեքը հավասար է մեկի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Ueberreiter, F. Asmussen, J. Pol. Sci., 23, 75 (1957); 57, 187 (1962).
2. K. Ueberreiter, F. Asmussen, Makromol. Chem., 44—46, 324 (1961).
3. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 527 (1963).
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, „Органические растворители“. ИЛ, Москва, 1958.
5. С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений“. АН СССР, Москва, 1963.

Определение концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена методом амперометрического титрования

Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян и Ж. В. Бунятыанц

Разработан амперометрический метод определения концентрации меркаптана в полихлоропреновых латексах, полученных с применением в качестве регуляторов меркаптанов. Максимальная погрешность измерения в пределах от 0,0006 до 0,0234 моля меркаптана на литр латекса не превышает 6% относительных.

Разработанная методика амперометрического титрования с применением «ви-стекс»-растворителя в качестве точного и быстрого метода определения концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена рекомендуется для внедрения в лабораторную практику.

Установлено, что по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена смесь меркаптанов C_7-S_{11} расходуется равномерно, почти с постоянной скоростью. В тех же условиях ведения процесса третичный додецилмеркаптан (ТДМ) расходуется медленно и неравномерно.

Изучение закономерностей подбора соответствующих регуляторов при окислительно-восстановительном инициировании процесса полимеризации хлоропрена, а также закономерностей регулирования среднего молекулярного веса и степени полидисперсности полученного полимера имеет важное практическое значение.

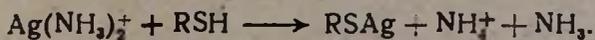
Известно [1], что такой регулятор, как меркаптан, выполняет двойную функцию: является восстановительным инициатором и агентом передачи цепи. Известно также, что модифицирующая и ингибирующая способности меркаптанов зависят от их молекулярного веса и структуры, а также от ряда других факторов.

Несмотря на многочисленные работы [1, 2] по изучению влияния меркаптанов на процессы инициирования и регулирования, в настоящее время нет более или менее подходящей теории о механизме элементарных процессов, одновременно протекающих при эмульсионной полимеризации диенов с применением меркаптанов.

Учитывая вышеизложенное и необходимость изучения механизма регулирования молекулярного веса и степени полидисперсности наиритов П и КР, мы задались целью разработать метод определения концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена. Наш выбор остановился на амперометрическом методе.

Методы амперометрического титрования с применением ртутно-капельного, вращающегося и макающего электродов в достаточной степени разработаны для ряда органических веществ [4].

Известно [2], что при титровании меркаптанов раствором AgNO_3 большие количества хлоридов и малые количества бромидов не влияют на точность измерения, если титрование ведется в аммонийной среде. При этом серебро реагирует с меркаптаном по уравнению



В качестве эталонного электрода рекомендуется использовать йодидный электрод, более отрицательный (на 0,23 в), чем каломельный.

Однако, для полихлоропреновых латексов как обычные методы [2], так и метод экстракционного извлечения меркаптана с последующим амперометрированием экстракта [3] не привели к удовлетворительным результатам. Данные ряда опытов показали, что при экстракции меркаптанов (метанолом, этанолом, ацетоном и другими растворителями) из полихлоропреновых латексов примерно 30% заданного контрольного количества меркаптана не извлекается из латекса и уносится липким полимером хлоропрена.

С целью устранения ошибок, вызванных потерей меркаптана при его экстракции, нами был выбран такой гидрофобно-гидрофильный растворитель („вистекс“-растворитель), в котором растворяются все компоненты полихлоропренового латекса. Таким растворителем оказалась смесь толуола и ацетона с объемным соотношением 3:4, которая обеспечила полное растворение полихлоропренового латекса, регулируемого меркаптаном. При амперометрическом титровании этого прозрачного раствора поверхность микроэлектрода не покрывается пленкой из полимера и не снижается чувствительность индикаторного электрода.

Экспериментальная часть

Амперометрическое титрование проводилось на установке, схематически изображенной на рисунке 1. Индикаторным электродом служил вращающийся микроэлектрод, состоящий из платиновой проволоки длиной 15 мм, диаметром 0,4 мм, впаянной в толстостенную стеклянную трубку, эталонным электродом был йодидный электрод. Электролитный раствор эталонного электрода готовился растворением 4,2 г йодистого калия и 1,3 г йодистой ртути в 100 мл насыщенного раствора хлористого калия [2].

Измерение диффузионного тока проводилось при помощи зеркального гальванометра (точностью $2 \cdot 10^{-9}$ А/мм). Скорость вращения платинового (индикаторного) электрода поддерживалась постоянной в пределах 500 об/мин.

Проверка всей амперометрической установки на спиртовых растворах меркаптанов привела к хорошо воспроизводимым результатам. Было проверено также влияние компонентов полимеризационной сис

темы (хлоропрен, СТЭК — натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти, канифоль, персульфат калия и следы HCl) на точность амперометрического определения концентрации меркаптана. С этой целью водные и спиртовые растворы отдельных компонентов и их смесей титровались раствором азотнокислого серебра. Измерения показали, что ни один из вышеуказанных компонентов полимеризационной системы не мешает определению концентрации меркаптана.

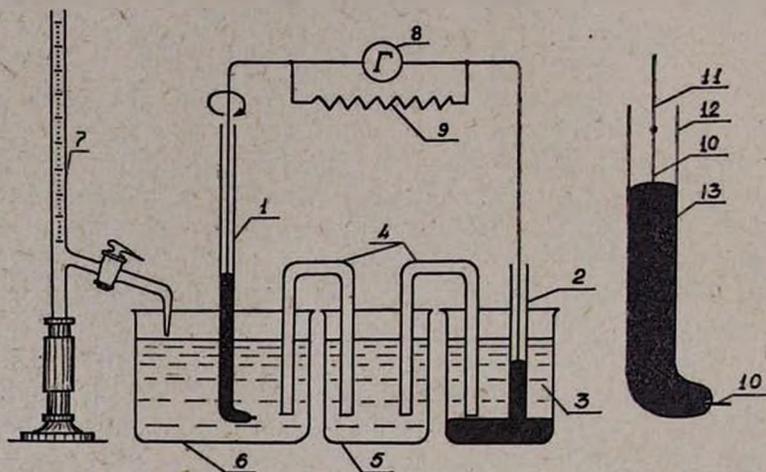


Рис. 1. Схема установки амперометрического титрования меркаптанов. 1. Вращающийся платиновый микроэлектрод. 2. Стеклообразная трубка с платиновым контактом. 3. Ртутно-йодидный электрод сравнения. 4. Агар-агаровый мостик. 5. Стаканчик с насыщенным раствором KNO_3 . 6. Сосуд для титрования меркаптана. 7. Микробюретка. 8, 9. Зеркальный гальванометр с шунтом. 10. Платиновая проволока. 11. Медная проволока. 12. Стеклообразная трубка. 13. Ртуть.

Для проверки воспроизводимости и точности определения концентрации меркаптана при использовании смеси толуол-ацетон с объемным соотношением 3:4 были составлены растворы меркаптана в упомянутом „вистекс“-растворителе и определены их концентрации амперометрическим титрованием следующим образом: к 100 мл „вистекс“-растворителя добавляли точно взвешенное количество спиртового раствора меркаптана известной концентрации, затем вводили 1 мл водного раствора, содержащего 16 г NH_4NO_3 в 100 мл 24%-ного NH_4OH , полученный раствор предварительно перемешивали и оттитровывали амперометрически. Титрование проводили также в присутствии стабилизатора (параизобутилпирокатехина), в количестве 4 г на литр растворителя. Данные титрования приведены в таблице 1.

Полимеризация хлоропрена проводилась по рецепту, разработанному лабораторией № 3 ВНИИПолимера. В качестве инициатора был применен персульфат калия, а в качестве регулятора — меркаптаны: третичный додецилмеркаптан и смесь меркаптанов C_7-C_{11} .

Таблица 1

Задано меркаптана в г/л	Найдено в г/л	Ошибка в %/о	
		абсолютная	относительная
1,12	1,158	0,038	3,42
	-1,185	0,065	5,82
2,92	2,81	-0,11	-3,76
	3,085	0,165	5,65
	-5,86	0,00	0,00
5,86	5,83	-0,03	-0,51
	5,91	0,05	0,89
11,7	11,8	0,10	0,8
	11,5	-0,20	-1,7

ПА-6836.

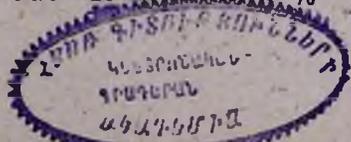
Эмульгатором служили канифоль и СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти), температура полимеризации 40°C. Пробы латексов брались при разных степенях конверсии, начиная от 0 до 95%, примерно через каждые 15% конверсии. Каждый раз при помощи микропипетки брался 1 мл латекса и по каплям вводился в 140 мл растворителя (ацетон — толуол, 4:3). Система интенсивно перемешивалась до получения прозрачного раствора. Затем в раствор добавлялся 1 мл водного раствора, содержащего 16 г NH_4NO_3 в 100 мл 24%-ого NH_4OH . Полученный раствор титровался 0,005 н. спиртовым раствором азотнокислого серебра. Продолжительность одного измерения 15 минут.

Иногда на кривых титрования появлялось несколько небольших побочных изгибов. Для устранения этих побочных изгибов в „вистекс“-растворитель вводился параизобутилпирокатехин в количестве 4 г на литр растворителя. По-видимому, параизобутилпирокатехин, связываясь с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, предотвращает взаимодействие меркаптана с последним и образование сложных комплексов или водородных связей, которые могут быть разрушены только при введении в титруемую систему достаточного количества AgNO_3 .

В случае применения неперекисного инициатора — динитрила азоизомаляной кислоты $(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN})$ на кривых титрования побочные изгибы не появляются.

Результаты амперометрических измерений для трех серий опытов приведены на рисунках 2, 3, 4.

На основании данных титрования нами рассчитан расход меркаптанов по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (рис. 5). Из кривых рисунка 5 видно, что при применении персульфатного инициатора в начальных стадиях процесса полимеризации (до 50% конверсии) третичный додецилмеркаптан (ТДМ) почти не расходуется (кривая 1). Основной этап расхода ТДМ начинается после 50%-ной



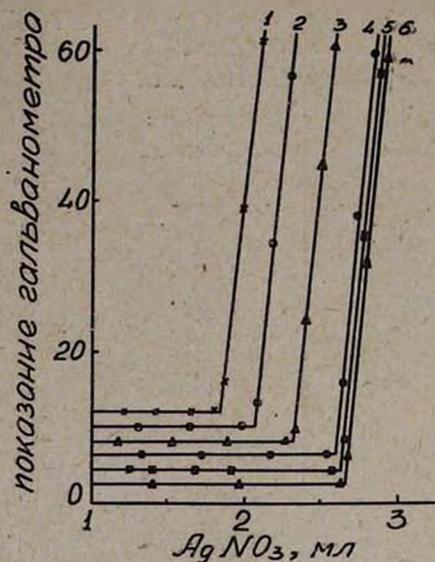


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования ТДМ по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор-персульфат калия). 1. $\%$ конверсии — 95; 2. $\%$ конверсии — 80; 3. $\%$ конверсии — 70; 4. $\%$ конверсии — 45; 5. $\%$ конверсии — 25; 6. $\%$ конверсии — 0.

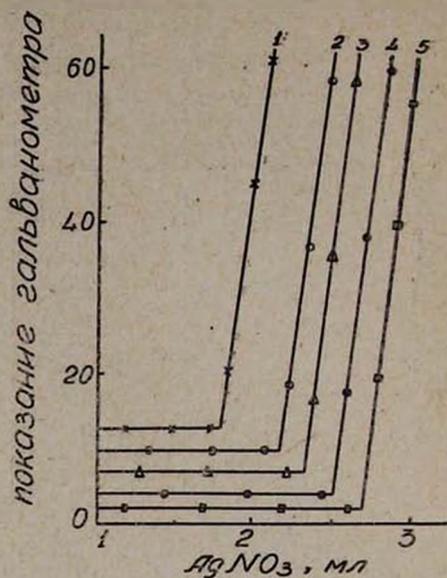


Рис. 3. Кривые амперометрического титрования ТДМ по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор-динитрил азонизомасляной кислоты). 1. $\%$ конверсии — 95%; 2. $\%$ конверсии — 80; 3. $\%$ конверсии — 60; 4. $\%$ конверсии — 35; 5. $\%$ конверсии — 0.

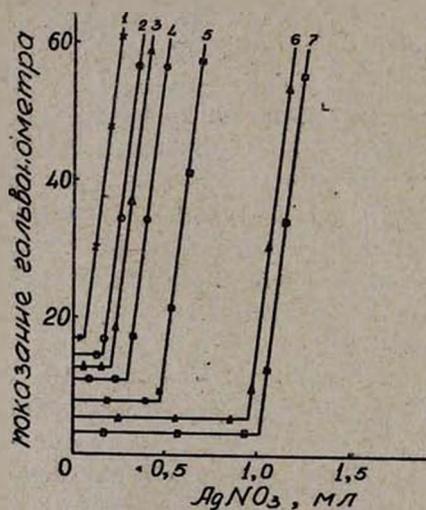


Рис. 4. Кривые амперометрического титрования смеси меркаптанов C_7-H_{11} по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена (инициатор — персульфат калия). 1. $\%$ конверсии — 98%; 2. $\%$ конверсии — 85%; 3. $\%$ конверсии — 80; 4. $\%$ конверсии — 72; 5. $\%$ конверсии — 62; 6. $\%$ конверсии — 20; 7. $\%$ конверсии — 0.

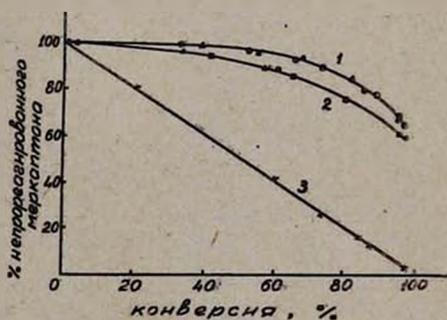


Рис. 5. Расход меркаптана при получении наирита П. 1. Регулятор — ТДМ, инициатор — персульфат калия; 2. Регулятор — ТДМ, инициатор — динитрил азонизомасляной кислоты; 3. Регулятор — смесь C_7-C_{11} , инициатор — персульфат калия.

конверсии, когда начинается исчезновение капель мономера, и плохо растворимый в воде ТДМ переходит в полимерно-мономерные частички. При применении инициатора неперекисного характера (динитрила азоизомасляной кислоты) ТДМ расходуется более равномерно. Скорость расхода несколько увеличивается после $\sim 40\%$ конверсии (кривая 2). Интересно, что конечный расход ТДМ одинаков как при перекисном, так и неперекисном инициаторах. Смесь меркаптанов C_7-C_{11} расходуется почти с постоянной скоростью (кривая 3).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПолимер)

Поступило 24 VIII 1964

**ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՍՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ
ՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ՄԵՐՈՒՈՒՄ**

Լ. Գ. Մելիֆոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ժ. Վ. Բունյաթյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է պոլիքլորապրենիլին լատեքսի մեջ մերկապտանների քանակական որոշման ճշգրիտ եղանակ՝ ամպերաչափական տիտրման միջոցով: Մեր ընտրած հիդրոֆիլ-հիդրոֆոբ լուծիչի մեջ (տոլուոլի և ացետոնի խառնուրդ՝ 3 : 4 հարաբերությամբ) լուծվում են բազմակոմպոնենտ լատեքսի բոլոր բաղադրիչները, հետագայում չխանգարելով տիտրմանը: Այս դեպքում որոշման ճշտությունը խիստ բարձրանում է, վերանում է մերկապտանը լատեքսից ակոհոլով էքստրակտելու ժամանակ տեղի ունեցող զգալի կորուստների հնարավորությունը:

Զտիման առավելագույն սխալը մերկապտանի 0,0006 մոլ/լ պարունակության դեպքում չի գերազանցում հարաբերական 6%-ից: Մշակված եղանակը, որպես ճշգրիտ և արագ եղանակ, կարելի է կիրառել քլորապրենիլ էմուլսիոն պոլիմերացման ընթացքում (Ս և ԿՐ տիպի նախրիտների ստացում) մերկապտանի (կարգավորիչի) ծախսը որոշելու համար:

Պարզված է, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ C_7-C_{11} մերկապտանների խառնուրդը ծախսվում է հաստատուն արագությամբ, իսկ երրորդալին դոզեցիլմերկապտանն անհամաչափ և խիստ դանդաղ է ծախսվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957 г., стр. 238.
2. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 161 (1946).
3. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Pol. Sci., 2, № 1, 41, 49 (1947).
4. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, В. А. Арефьева, Полярнографический анализ, Госхимиздат, 1959 г., стр. 505; Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, 1961 г., стр. 455, 493; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, методы анализа, Госхимиздат, Москва, 1963 г., стр. 588.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.421.1+546.16+546.32+546.34+546.621

Физико-химические исследования системы,
 содержащей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

II. Диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

Р. С. Едоян, Г. Г. Бабаян и М. Г. Манвелян

Построена диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 и показано, что происходит образование трех соединений, составов: $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

Исследование систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , как уже было показано [1], связано с изысканием более легкоплавкого и обладающего высокими физико-химическими показателями электролита для криолито-глиноземной ванны. В литературе отсутствуют сведения по диаграмме плавкости K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 были синтезированы калиевый и литиевый криолиты в платиновом тигле путем растворения в расплавах фтористого калия и лития соответствующих (3:1) количеств AlF_3 .

Из полученных криолитов отбиралась средняя проба для анализа, результаты которого приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
K	45,3	44,6
Al	10,5	11,4
F	44,2	43,4
Li	12,9	13,0
Al	16,6	16,5
F	70,3	69,3

Как видно из данных, полученные продукты по составу приближаются к расчетным значениям.

Диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов.

Термограммы получались на само-регистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платина-платинородиевой термопары, в качестве эталона использовалась прокален-

ная окись алюминия. Как анализ, так и запись термограммы осуществлялись в платиновой посуде в связи с сильной агрессивностью исследуе-

мых продуктов. Термопара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений: Sn , $CdCl_2$, KCl , NaF и K_2SO_4 .

В связи с возможностью нарушения состава синтезированного расплава, после кристаллизации некоторые из образцов подвергались химическому анализу. Для построения диаграммы плавкости системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ было произведено детальное исследование 41 образца (табл. 2) с содержанием от 100 до 0% K_3AlF_6 в интервале 2—3%. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращения, на основании которых была построена диаграмма плавкости

Таблица 2
Данные плавкости системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$

Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Температура превращения	
K_3AlF_6	Li_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	t_1	t_2
100	—	100	—	1000	—
97	0,3	95,43	4,57	982	750
95	5	92,23	7,77	975	760
93	7	89,33	10,67	950	760
90	10	85,12	14,88	942	750
87	13	80,81	19,19	940	770
85	15	78,14	21,86	925	760
83	17	75,41	24,59	910	770
80	20	71,57	28,43	875	760
77	23	67,73	32,27	821	740
75	25	65,31	34,69	818	735
73	27	63,03	36,97	805	690
70	30	59,65	40,35	785	700
67	33	56,15	43,85	775	700
65	35	53,85	46,15	760	700
63	37	52,10	47,90	750	695
60	40	48,43	51,57	730	690
57	43	45,47	54,53	740	705
55	45	43,47	56,53	740	690
53	47	41,41	58,59	720	690
50	50	38,64	61,36	717	690
47	53	35,56	64,44	715	640
45	55	33,92	66,08	710	640
43	57	31,63	68,37	705	640
40	60	29,52	70,48	695	640
37	63	26,93	73,07	690	640
35	65	25,18	74,82	685	640
33	67	23,66	76,34	675	640
30	70	21,17	78,83	658	640
27	73	18,90	81,10	640	640
25	75	17,32	82,68	660	640
23	77	15,78	84,22	670	640
20	80	13,48	86,52	698	640
17	83	11,42	88,58	—	—
15	85	9,96	90,04	715	640
13	87	8,52	91,48	723	640
10	90	6,91	93,09	735	640
7	93	4,49	95,51	745	640
5	95	3,14	96,86	750	640
3	97	1,80	98,20	765	640
0	100	0	100	770	—

системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ (см. рисунок 1), которая содержит пять полей кристаллизации образующихся и исходных соединений.

До 29 мол. % Li_3AlF_6 происходит кристаллизация калиевого криолита. Это поле ограничено линией моновариантного равновесия, отвечающей появлению первых кристаллов калиевого криолита; при этом происходит понижение температуры плавления с 1000 до 760°C.

Эвтектическая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации K_3AlF_6 и $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$. Повышение концентрации Li_3AlF_6 приводит к образованию новой фазы, имеющей состав $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, а поле кристаллизации этого соединения простирается до 50 мол. % Li_3AlF_6 и ограничено линией моновариантного равновесия E_1AE_2 , отвечающей выделению кристаллов $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$. Температура плавления этого соединения равна 820° (33,3 мол. % Li_3AlF_6).

В интервале концентраций 50 мол. % — 58 мол. % Li_3AlF_6 находится поле кристаллизации второго соединения $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$. Точка E_2 соответствует неинвариантному равновесию и отвечает совместной кристаллизации $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$ и $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$; температура плавления эвтектической точки равна примерно 700°. Максимум на кривой ликвидуса образуется при содержании Li_3AlF_6 , равном 55,5 мол. %. Область от E_2 до E_3 ограничена линией моновариантного равновесия E_2BE_3 , отвечающей выделению кристаллов $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$. Следующее соединение, которое образуется в данной системе — $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ (62,5 мол. % Li_3AlF_6), имеет температуру плавления 720°. Точка E_3 является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ и $5Li_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6$ (58 мол. % Li_3AlF_6 и 695°). При дальнейшем повышении концентрации Li_3AlF_6 в интервале от 62,5 мол. % до 100 мол. % Li_3AlF_6 находится поле кристаллизации $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ и Li_3AlF_6 . Эвтектическая точка E_4 соответствует совместной кристаллизации $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ и Li_3AlF_6 (81 мол. % Li_3AlF_6), температура плавления равна 640°.

Таким образом, при ознакомлении с диаграммой плавкости системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ видно, что в системе происходит образование трех химических соединений между калиевым и литиевым криолитами, типа двойных солей, причем, все эти соединения плавятся конгруэнтно (табл. 3).

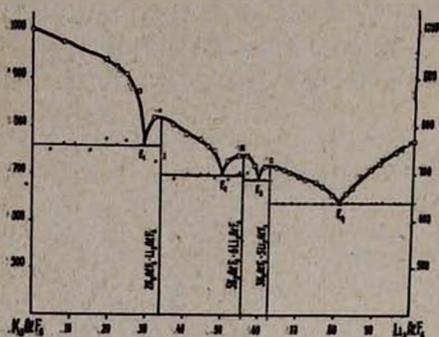


Рис. 1.

Таблица 3

Составы поинвариантных точек системы

Характер переходных точек	Твердые фазы	Содержание Li_3AlF_6 в мол. %	Температура превращения в °C
Эвтектика	$K_3AlF_6 + 2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$	29,0	760
Дистектика	$2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$	33,3	820
Энтектика	$2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6 + 5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$	50,0	700
Дистектика	$5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$	55,5	740
Эвтектика	$5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6 + 3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$	59,5	690
Дистектика	$3K_3AlF_6 \cdot 5K_2AlF_6$	62,5	720
Эвтектика	$3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6 + Li_3AlF_6$	81,0	640

Ереванский научно-исследовательский институт Госхимкомитета СССР

Поступило 4 XII 1964

Na_3AlF_6, K_3AlF_6 եւ Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

II. $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ սիստեմի հալման գիագրամը

Ռ. Ս. Եզգոյան, Հ. Գ. Բարայան և Մ. Գ. Մանվելյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում տրված է մինչև այժմ չուսումնասիրված $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ սիստեմի հալման գիագրամը:

Պարզված է, որ առաջանում են երեք քիմիական միացութուններ՝ $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ և $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 18, 10 (1965).

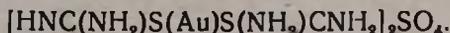
Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III), селена (IV) и теллура (IV)

Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян и Г. Н. Шапошникова

II. Взаимодействие золота (III) с тиомочевинной

Установлено, что при взаимодействии раствора Au (III) с раствором тиомочевинной реакции комплексообразования предшествует реакция восстановления Au (III) до Au (I). Показано, что образовавшееся в первом этапе взаимодействия золота (III) и тиомочевинной соединение Au (I) далее реагирует с тиомочевинной с образованием комплексного катиона состава $[Au(SCN_2H_2)_2]^+$.

Литературные данные о взаимодействии золота (III) с тиомочевинной довольно ограничены и несколько противоречивы. Так, еще Рейнольдс [1] наблюдал, что при смешении насыщенного водного раствора тиомочевинной с нейтральным раствором хлорида золота (III) возникает желтое окрашивание. В месте падения капли раствора золота образовывался красноватый осадок, которому автор приписывает формулу $SCN_2H_4AuCl_2$. По другим данным [2], одновалентное золото образует с тиомочевинной двухкоординированный комплексный ион. Соответственно этому предложена формула этого соединения:



Шумская и Усатенко [3] применили указанную реакцию для амперометрического определения золота (III) по току окисления тиомочевинной. При этом было найдено, что ион золота реагирует с тремя молекулами тиомочевинной, что соблюдается в широком интервале кислотности титруемых растворов.

В некотором противоречии с последней работой находятся результаты, полученные последующими авторами, также разработавшими амперометрический метод определения золота (III) тиомочевинной [4]. При этом отмечается, что взаимодействие золота (III) с тиомочевинной протекает с образованием соединения, где молярное отношение Au (III) : Thio = 2 : 3. Таким образом, в первых двух из цитируемых работ предложена формула для образующегося соединения Au (III) с тиомочевинной и не обсуждается механизм реакции, а последние две работы отмечают молярное отношение реагентов к концу титрования.

Было бы желательно рассмотреть валентность золота в образующемся комплексном соединении, поскольку общеизвестны как

восстановительные свойства тиомочевины, так и сравнительно высокое значение окислительно-восстановительного потенциала $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\circ}$ — системы. Это позволило бы с большей определенностью говорить о составе образующегося комплексного соединения золота с тиомочевинной.

Исходя из всего изложенного, указанная реакция была исследована методами потенциометрического и гетерометрического титрования. Применялись следующие реактивы: золото х. ч., перекристаллизованная тиомочевина. Соответствующие растворы готовились из вышеуказанных реактивов растворением определенной навески и последующим определением молярности раствора: золота (III) — меркуроредуктометрическим методом [5], а тиомочевины — йодометрическим методом [6].

1. Исследование системы Au (III) — тиомочевина методом потенциометрического титрования

Измерения проводились на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служили платиновый и золотой электроды, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Кислотность раствора в интервале pH 1—10 предварительно регулировалась с помощью pH-метра ЛП-58. Титрования проводились и в 1—4 н растворах HCl.

Результаты титрования раствора Au (III) тиомочевинной в интервале pH 2—10 приведены на рисунке 1.

Кривая титрования, полученная с использованием золотого электрода (кривая 1), несколько отличается от кривой, полученной в тех же условиях, но с платиновым индикаторным электродом (кривая 2). На первой из приведенных кривых наблюдается повышение значения потенциала вплоть до молярного отношения $\text{Au (III)}:\text{Thio} = 1:1$. Одновременно с повышением потенциала в титруемом растворе появляется желто-оранжевый нерастворимый осадок. Дальнейшее добавление тиомочевины вызывает снижение значения потенциала как золотого, так и платинового электрода и постепенное растворение осадка.

Скачок потенциала наступает при молярном отношении реагирующих компонентов, равном $\text{Au (III)}:\text{Thio} = 1:3$. Раствор в указанной точке титрования совершенно прозрачен и бесцветен. Последующее добавление раствора тиомочевины новых скачков потенциала не вызывает. Возрастание значений потенциала золотого индикаторного

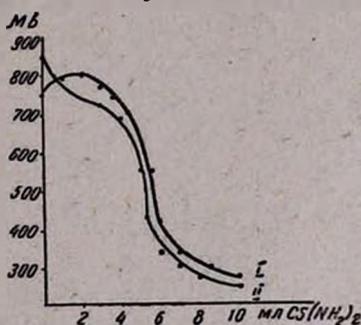
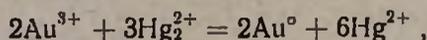


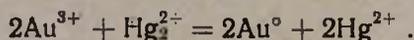
Рис. 1. Потенциометрическое титрование 0,0056 М раствора Au (III) 0,0052 М раствором тиомочевинной (pH 2—10). Кривая 1 — Au — индикаторный электрод. Кривая 2 — Pt — индикаторный электрод.

электрода в начальном этапе титрования следует объяснить восстановлением Au (III) до Au (I), поскольку известно, что нормальный потенциал системы Au (I)/Au⁰ ($E^{\circ} = 1,51$ вольта) положительнее потенциала Au (III)/Au⁰ — системы (1,29 вольта). Аналогичное явление отмечено и при титровании Au (III) меркуронитратом [5]. Образующийся на этом этапе титрования Au (III) тиомочевинной осадок представляет собою труднорастворимый хлорид одновалентного золота. Последнее обстоятельство препятствует дальнейшему более глубокому восстановлению золота. При качественном исследовании указанного осадка в его составе азот не был обнаружен, но подтвердилось наличие хлор-иона.

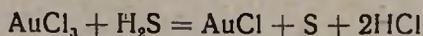
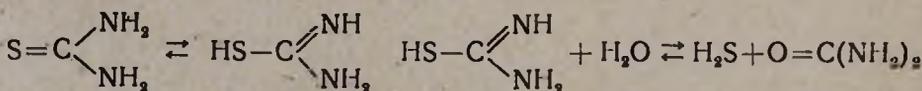
Следовательно, трехвалентное золото сначала восстанавливается тиомочевинной до одновалентного. Это было установлено непосредственным исследованием раствора Au (III), к которому предварительно была добавлена тиомочевина в эквимолекулярном соотношении, т. е. раствора, где молярное отношение Au (III) : Thio = 1 : 1. Подготовленный таким образом раствор, содержащий образовавшийся при смешении указанных реагентов осадок, потенциметрически титровался раствором меркуронитрата. Расход последнего соответствовал лишь одной трети количества, требуемого согласно уравнению:



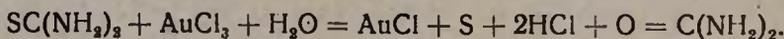
т. е. фактически имела место реакция:



Тем самым подтвердилось предположение о восстановлении трехвалентного золота тиомочевинной до его одновалентного соединения. Этот процесс, по-видимому, можно представить с помощью следующих последовательных реакций:



или



При этом затрата тиомочевинны будет соответствовать 1 молю ее на 1 моль соединения трехвалентного золота. Другой механизм реакции, с экспериментально подтвержденной стехиометрией (1 : 1), нам пока что не представляется возможным. Исследования в этом направлении продолжаются.

Вторая часть кривой, т. е. от отношения реагирующих компонентов 1 : 1 и до 1 : 3, представляет собою ход реакции комплексообразования между хлоридом Au (I) и тиомочевинной. Таким образом, из затрачиваемых до наступления конца реакции трех молей тиомо-

чевины 1 моль идет на восстановление золота (III) до золота (I), а два моля принимают непосредственное участие в реакции комплексообразования.

Следует отметить, что при титровании растворов золота с высокой кислотностью (1–4 н HCl) ход титрования не отличается от такового при pH = 2–10 (рисунок 2), с той только разницей, что выделение осадка не наблюдается, что следует объяснить образованием соответствующего комплексного соединения золота (I) при высокой концентрации HCl (HAuCl_2).

2. Исследование системы Au (III) — тиомочевина методом гетерометрического титрования

Система золото (III) — тиомочевина была исследована гетерометрическим методом. Измерения проводились при длине волны 465 м.м.к. Результаты приведены на рисунке 3.

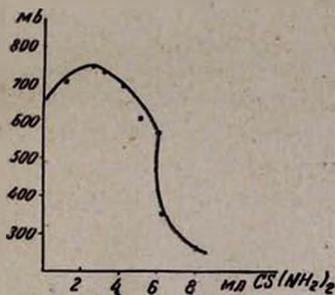


Рис. 2. Потенциометрическое титрование 0,0056 М раствора Au (III) 0,0052 М раствором Thio (1–4 н HCl). Индикаторный электрод — Au.

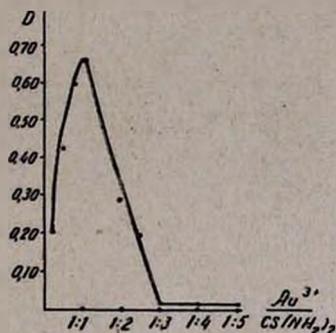


Рис. 3. Оптическая плотность системы Au (III) — Thio.

Максимум оптической плотности, обусловленный выделением осадка AuCl на первом этапе титрования наблюдается при отношении реагентов, равном 1:1. Далее реакция комплексообразования между осадком AuCl и тиомочевинной приводит к постепенному уменьшению оптической плотности, минимум которой наблюдается при отношении реагирующих компонентов = 1:3. Таким образом, методом гетерометрического титрования также подтверждается, что реакция между хлоридом золота (III) и тиомочевинной протекает последовательно: сначала имеет место процесс восстановления Au (III) до Au (I), который в растворах с низкой кислотностью осаждается в виде труднорастворимого AuCl. Процесс восстановления завершается в момент затраты 1 моля тиомочевины на 1 моль соли Au (III). Далее следует реакция комплексообразования между образовавшимся соединением Au (I) и тиомочевинной, требующая для своего завершения затраты еще 2 молей тиомочевины на моль соли Au (I).

Вышеприведенное позволяет с уверенностью говорить о составе образующегося комплексного катиона; последний можно выразить формулой: $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^+$.

Катионный характер комплекса был установлен методом миграции при электролизе на бумаге.

Ереванский государственный
университет

Поступило 9 III 1965

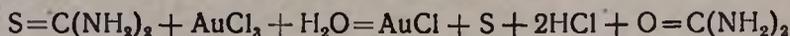
ՈՍԿՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ՈՒ ԹԵԼՈՒՐԻ (IV) ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. Ոսկու (III) փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի հետ

Ս. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Թառայան և Գ. Ն. Շապոնիկովա

Ա մ փ ո փ ու մ

Անալիզի պոտենցիոմետրիկ և հետերոմետրիկ տիտրման եղանակներով հետազոտված է ոսկու (III) և թիոմիզանյութի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմը: Երկու եղանակներով էլ հաստատված է, որ ոսկու (III) և թիոմիզանյութի միջև տեղի ունի և՛ վերականգնման, և՛ կոմպլեքսագոյացման ռեակցիա: Վերականգնման ռեակցիան, հավանական է, պետք է պատկերացնել հետևյալ հավասարմամբ՝



Հաստատված է, որ ոսկու թիոմիզանյութային կոմպլեքսն ունի $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^+$ բաղադրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Reynolds, Ann. Chem. Pharm., 150, 232 (1869).
2. Bellst., 4B, III, 1871, 1921.
3. А. И. Шумская, Ю. И. Усатенко, Научные труды Днепропетровского химико-технологического ин-та им. Ф. Э. Дзержинского. Вып. XII, ч. II, 173 (1961).
4. G. S. Deshmukh, S. V. Tatwawadi, M. Surendranath, Current Sci., 32, № 2, 69 (1963), РЖХ 13Г, 65 (1964).
5. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, изд. Ереван. Гос. ун-та, 1958.
6. И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. III, стр. 467, Госхимиздат, Москва, 1961.

О минералогическом и химическом составе некоторых керамических изделий исторической Армении

А. В. Абрамян

В древней Армении для изготовления керамических и стеклонзделий использовались местные материалы. В зависимости от местности их изготовления и исходных материалов керамические изделия отличались по химическому составу и по приемам их изготовления.

Для окрашивания и превращения керамических изделий в водонепроницаемые использовались в основном органические красители (красный пигмент и сажа). Остовом керамических изделий служили обломки вулканических пород, а глина в них являлась цементирующим средством. Для стеклонзделий и фритт использовались местные силикатные материалы, содержащие в себе все необходимые для изготовления стекла компоненты, кроме соды. Для этих изделий двинские мастера, по-видимому, использовали доломитизированные кварциты, находящиеся неподалеку от Двина.

Изучение химического и минералогического состава керамических изделий древнего мира имеет значение для определения исходных материалов, массы и технических приемов их изготовления.

Частичное улутучивание некоторых компонентов исходной массы в процессе оформления керамических изделий, особенно во время их обжига, не может служить основанием для того, чтобы не считать химический состав керамических изделий одним из наиболее достоверных, экспериментальных свидетельств, точно характеризующих исходный глинистый материал местности и время изготовления керамического изделия.

Детальное изучение химического и минералогического состава керамических изделий одновременно дает возможность уточнить степень развития научной мысли в данный исторический период. В Армянской ССР собраны значительные ценности материальной культуры древнего мира. Керамические изделия раннего периода, изготовленные в Армении и найденные на территории села Шенгавит (ныне слившегося с Ереваном), датируются III и IV тысячелетиями до нашей эры.

Найденные на окраине Еревана при раскопках Кармир-Блура (бывшего Урартского города Тейшебаини) изделия относятся к первому тысячелетию до нашей эры. Много особенно интересного материала дали раскопки столиц средневековой Армении Двина и Ани. Изучение этого материала показало, что здесь применялись новые

исходные материалы и новые технологические приемы изготовления керамических и силикатных изделий.

Шенгавитские гончарные изделия

Гончарные изделия: горшки, кувшины и другие бытовые керамические изделия шенгавитского периода представляют собой простые, нелощенные сосуды светло-глиняного, серого или черного цветов с шероховатой поверхностью. Встречаются также чернолощенные кривобокие горшки и кувшины, украшенные треугольными шевронами, заполненными рядами остроугольного зигзага. Они состоят из мелких кривых или из пунктиров, расположенных в вертикальном и в горизонтальном направлениях. Среди этих образцов имеются также черно- и красно-ангобированные изделия с монохромной и двухцветной инкрустацией [1].

Изделия отличаются грубой отделкой и архаичностью орнамента и техники их нанесения. Обычно они закопченные. По-видимому, закопченность не является результатом примитивного технологического приема их изготовления. Мастера, изготавливавшие эти изделия, этим простым способом добивались придания черной блестящей окраски, уплотнения их массы, закрытия пор, достижения их негигроскопичности и непроницаемости для воды и других жидкостей, для которых они предназначались.



Рис. 1. Микрошлиф гончарного изделия Шенгавита, ув. 100. Без анализатора.

Кусок одного кувшина из многих образцов этого периода, хранящихся в Историческом музее Армянской ССР, имел следующий химический состав в %/о: SiO_2 — 57,74, TiO_2 — 0,25, Al_2O_3 — 17,12, Fe_2O_3 — 3,48, FeO — 2,44, CaO — 3,08, MgO — 3,22, $(\text{KNa})_2\text{O}$ — 4,20, ппп — 7,19.

При обжиге образца цвет его меняется, переходя в серовато-глинистый или слабо-коричневый.

Минералогический состав образца изучался на шлифах. В шлифе хорошо выражен брекчиевый характер структуры и текстуры. (рис. 1). Основная цементирующая масса имеет тонко-дисперсный, тонко-агрегатный характер. Видны значительные количества плагиоклаза, вероятно, лабрадора №№ 53—55. В шлифах не видны феррические минералы, в них присутствуют и вулканические породы трахито-андезитового состава. Основная масса этих шлифов составляет тонко-агрегатную, буро-красную, иногда черную полупрозрачную

массу. Соотношение обломкового материала к основной тонко-дисперсной массе равно 1:1.

Керамические изделия из Кармир-Блур

На Кармир-Блуре найдено более 500 крупных карасов емкостью в 250—1250 л, имеющих плоскогранные, высокие венцы и жгутообразные валики на плечах. В городе-крепости Тейшебаини было развито в крупном масштабе массовое производство керамических изделий, была сосредоточена значительная часть остатков урартской керамики. Здесь обнаружена также большая группа керамики, состоящая из образцов местных изделий не урартского происхождения, изготовленная туземным населением Тейшебаини. Эта группа керамических изделий делится на два вида: грубые, часто закопченные сосуды, горшки черного цвета с широкой горловиной, украшенные волнообразными линиями. Другой вид имеет орнаментацию и черное лощение.

Эти изделия изготовлялись на месте, о чем свидетельствуют обнаруженные во время раскопок Тейшебаини гончарные обжигательные печи и соответствующие инструменты [1].

Среди этих керамических изделий имелись: а) светло-лощенные кувшины, б) красно-лощенные бомбовидные мелкие сосудики, в) изделия, покрытые охра-красными ангобами, г) черные простые и лощенные горшки и другие изделия.

Изучение химического и минералогического состава этой группы изделий проводилось на двух образцах №№ 1203/03 и 111/4, хранящихся в Историческом музее.

Их химический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический анализ образцов

Наименование образцов	Химический состав в %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	(KNa) ₂ O	ппп
111/4	61,88	0,87	17,88	4,80	2,87	2,94	3,74	4,10	1,48
1203/03	57,56	0,81	16,61	3,90	2,15	4,34	2,80	3,97	8,12

Как видно из этих данных, первый образец почти не содержит летучих соединений, а второй содержит их до 8%.

По своему внешнему виду черепок первого образца более плотный и имеет красно-лощенный вид. Минералогический состав этих образцов показан на микроснимках рисунка 2 для образца 1203/03 и рисунков 3 и 4 для образца 111/4. По своему минералогическому составу они аналогичны друг другу и шенгавитскому образцу. В них хорошо проявлена трещиноватость и полощатый характер текстуры.

Плагноклазы встречаются в них в виде лабрадора №№ 53—55. Обломки брекчиев представляют собой трахито-андезитовый состав. В их шлифах основная масса также представляет тонко-дисперсную, буро-красную, иногда черную полупрозрачную массу. Соотношение



Рис. 2. Микрошлиф куса караса из Кармир-Блура, обр. 1203—1, ув. 100, без анализатора.



Рис. 3. Микрошлиф куса караса из Кармир-Блура, обр. 111/4, красный слой, ув. 100, с анализатором.



Рис. 4. Микрошлиф того же куса караса, все три слоя, красный черепок и черный лощенный вместе взятые, ув. 100, без анализатора.

обломкового материала к основной тонко-агрегатной массе составляет для образца 111/4 — 1:3, а для образца 1203/03 — 1:1.

В таблице 2 приведен химический состав образцов в процентах (без учета потери при прокаливании).

Эти данные показывают, что в обоих периодах исходным сырьем для гончарных изделий данных районов служил один и тот же материал. Эти два района находятся на расстоянии всего 1,5—2 км друг от друга.

Таблица 2

Химический состав образцов в приведенном виде

Образцы	Химический состав образцов, %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	(KNa) ₂ O
из Шенгавита	62,6	0,88	18,0	4,2	2,3	4,7	3,0	4,3
из Кармир-Блура 111/4	62,6	0,88	18,0	4,8	2,1	3,0	3,75	4,25

Идентичность исходных материалов подтверждается и их спектральным анализом. Спектральный анализ этих образцов приведен в таблице 3.

Таблица 3

Полуколичественный спектральный анализ исследуемых образцов керамических изделий

Образцы	Очень много	Много	Есть	Мало	Следы
из Шенгавита	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na	К	Ti, Ba	Mn, V, Cr, Pb, La	Ni, Zr, Cu, CO, Be
из Кармир-Блура 111/4	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na	К	Ti	Mn, V, Cr, La	Ni, Zr, Cu, CO, Be
1203/03	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na	К	Ti, Ba	Mn, V, Cr, Pb, La	Ni, Zr, Cu, CO, Be

Из данных таблицы 3 видно, что три образца керамических изделий, изготовленные в разные эпохи, имеют не только одинаковый основной химический состав, но и одинаковые примеси. Это указывает на то, что эти изделия изготовлены местными мастерами из местных глин почти одинаковыми технологическими приемами. Все эти образцы или закопчены, или для их лощения использованы материалы органического происхождения, вероятно, растительные краски. Об этом свидетельствуют исчезновение окраски образцов изделий при их обжиге и химический состав газов, отходящих при обжиге (табл. 4).

Таблица 4

Химический состав отходящих газов

Образцы	Химический состав газов в %					
	п. п. п.	CO ₂	H ₂ O	Σ	С	Н
из Шенгавита	7,87	2,24	6,72	8,96	0,61	0,75
из Кармир-Блура 111/4	3	0,37	3,33	3,70	0,11	0,37
1203/03	11,5	9,22	7,11	15,32	2,23	0,79

Черные керамические изделия после измельчения в порошко-видном состоянии гигроскопичны и поглощают значительное количество влаги. Из данных таблицы 4 видно, что сумма выделившихся газов (Σ орг.) при обжиге несколько больше, чем потери при прокаливании этих образцов. Следовательно, можно предполагать, что углерод в них частично находится в элементарном виде, т. е. изделия обожжены в восстановительной среде в присутствии углерода, и черный цвет они приобрели вследствие поглощения тонко-дисперсного углеродистого материала.

Получение керамических изделий черного цвета путем закрашки черепка углем осуществляется и в настоящее время [2]. Согласно указанной статье, плитки после первого обжига загружают на 2/3 в коробки, а сверху засыпают мелкозернистым углем. В процессе второго обжига при 800°C получается интенсивный черный цвет. Вероятно, в античное время взамен мелкозернистого углерода была использована древесина особых пород деревьев, и процесс обжига проводился таким образом, чтобы изделия получались сразу в черномощенном виде.

Способ закопчения керамических изделий для античных мастеров являлся способом упрочнения, уплотнения черепка, улучшения физико-технических свойств этих изделий.

Керамические изделия I—VII вв. нашей эры

Образцы для исследования были взяты из района Гарни и из Двина*.

Для двинской керамики характерна обычная простая геометрическая орнаментация, несогласованность раскраски с гравированным рисунком. Черепки почти всех двинских фрагментов, за редкими исключениями, отличаются серым или розовым цветом. Это говорит о том, что двинская керамика сделана из другого исходного материала и подвергнута другим технологическим приемам, чем она и отличается от шенгавитских и кармир-блурских изделий. Двинские гончарные изделия более усовершенствованы в цвете и обжиге, чем предыдущие. Их черепок более плотный, имеет типичный для местной грубой керамики светлый, почти серый цвет [3, 4, 5, 6].

В Двине найдены также треугольные подставки для установки изделий в печи и изделия, на которых имеются следы от треугольных подставок. Они бесспорно подтверждают наличие местного производства керамических изделий с использованием местного глинистого материала.

Вещественный состав фрагментов изучался на четырех образцах. Результаты их химических анализов приведены в таблице 5.

* Гарни находится на расстоянии 30 км восточнее Еревана, Двин на 37 км юго-восточнее Еревана.

Таблица 5

Химический состав образцов (черепки кувшинов) из Гарни и Двина

Наименование образцов из	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	(KNa) ₂ O	п.п.п. и H ₂ O
Гарни черная разновидность	55,5	0,85	18,97	5,60	0,35	7,28	3,33	6,55	2,32
Двина красный черепок	56,76	0,75	16,62	5,72	1,86	4,48	3,45	5,89	4,48
черный черепок	51,00	0,70	16,34	4,48	2,25	8,68	3,05	5,50	8,82
черный черепок мелкозернистый	53,72	0,72	16,34	2,85	3,37	8,62	3,22	5,86	4,1

Для полной характеристики этих образцов в таблице 6 приведены данные их спектрального полуколичественного анализа.

Таблица 6

Спектроскопический анализ фрагментов кувшинов из Гарни и Двина

Наименование образцов из	Очень много	Много	Есть	Мало	Следы
Гарни	Si, Al, Ca	Mg, Fe	Ti	Mn, Cr, Ba	Ni, V, Zr, Cu, Sn, Be
Двина					
1	Si, Al	Mg, Fe, Ca, Na, K	Ti, Sr	Mn, Cr, Ba	Ni, V, Zr, Cu, Mo
2	Si, Al	Mg, Fe, Ca, Na,	K, Ti, Sr	Mn, Cr, Ba	Ni, V, Zr, Cu, Mo

Как видно из данных таблиц 5 и 6, исходные материалы гарнийских и двинских изделий по своему химическому составу и по составу примесей редких и рассеянных элементов различны. Различна также и степень их окисляемости, несмотря на то, что общая сумма окислов железа почти одинакова. Это говорит о том, что двинские мастера пользовались не только восстановительным, но и окислительным обжигом. Им был известен прием регулировки газовой среды в печи. Вероятно, этот процесс проводился при помощи соответствующих раздувательных приспособлений.

Изучение минералогического состава этих фрагментов показало, что в вышеуказанных образцах хорошо проявляется трещиноватый полощатый характер текстур. Эти образцы часто оставляют впечатление, будто они имеют сланцеватую текстуру. Обломковый материал в них по составу не одинаков. Плагноклаз соответствует лабрадору № 53—55.

Двинский красный керамический черепок содержит 2—3% карбоната, который распространен как в обломковом материале, так и в основной массе. В отличие от предыдущих, эти образцы также содержат монопироксены биотита и, иногда, роговую обманку. Соотношение обломкового материала к основной тонкоагрегатной массе составляет 1:2, а в черных разновидностях — 1:1.

О глазурях и стеклоизделиях из Двина

В Двине были найдены также фрагменты прозрачного стекла, бокалы и другие более сложные изделия. Некоторые из них имеют матовый или молочный цвет. Был найден также кусок полуплавленного стекла, по-видимому, являющийся легкоплавкой фриттой. Температура плавления его 950°C , со следующим химическим составом в %: SiO_2 — 54,10, TiO_2 — 0,32, Al_2O_3 — 4,27, Fe_2O_3 — 0,66, FeO — 0,50, MnO — 1,38, CaO — 6,44, MgO — 5,61, K_2O — 1,68, Na_2O — 22,48, п. п. п. — 0,26.



Рис. 5. Микрошлиф куса кувшина из раскопок Гарни, ув. 100, без анализатора.



Рис. 6. Микрошлиф куса кувшина из раскопок Двина, ув. 100, без анализатора.

Из этих данных вытекает, что для простых черных или краснолощеных гончарных изделий двинские мастера использовали глины с большим содержанием глинозема, содержание же глинозема в стекле не превышало 3—4%, а окисное железо в нем почти не содержалось. Значит мастерам было известно, что глиноземосодержащие глины более пластичны, хорошо подвергаются формованию, но из них плав не получается, так как они дают более вязкую массу и трудно подвергаются литью. Наоборот, составы, содержащие меньшее количество глинозема, хорошо плавятся и льются и поэтому их можно использовать для получения стекла. Для подтверждения этого нашего заключения ниже приводится химический анализ этих стекол в процентах: SiO_2 — 63,86, TiO_2 — 0,12, Al_2O_3 — 3,09, Fe_2O_3 — 1,39, FeO — н. об., CaO — 8,40, MgO — 2,31, Na_2O — 19,62, п. п. п. — 0,62.

Сопоставление химического состава фритты и стекла показывает, что фритта более щелочная, чем стекло, и что щелочных и щелочноземельных окислов в фритте содержится больше, чем в стекле. Таким образом, можно заключить, что мастера Двина для получения стекла, глазури и других керамических изделий умело использовали материалы с различным химическим составом.

Наши попытки отделения глазурного слоя от черепка, даже после применения механических и химических способов, почти не

увенчались успехом. Это привело нас к выводу, что двинским мастерам опытным путем было известно, что черепок и глазурное покрытие должны иметь одинаковый коэффициент линейного расширения и что они должны плотно сливаться друг с другом.

Для более полного сравнения вещественного состава фритты и стекла в таблице 7 приводится их спектральный анализ.

Спектроскопический анализ фритты из Двина

Таблица 7

Наименование изделий	Очень много	Много	Есть	Мало	Следы
Фритта	Si, Al, Mg, Ca, Na	K, Mn	Fe, Ti	Cr, Cu, La	V, Zr, Be
Стекло	Si, Al, Mg, Ca, Na	K, Fe	Mn, Ti, Sr, Ba	Cr, Cu, La	V, Zr, Be

Данные таблицы показывают, что для фритты и стекла в основном была использована одна и та же шихта или смесь. По-видимому, исходные материалы для этой шихты были взяты из близких районов, находящихся недалеко от Двина. Вероятно, использовались доломитизированные кварциты, месторождение которых находится на расстоянии 3—5 км от Двина (араратские кварциты). Химический анализ последних приводится в таблице 8.

Химический состав араратских кварцитов

Таблица 8

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	ппп	H ₂ O
76,79	0,09	2,60	0,27	0,024	7,14	4,28	8,38	0,33
76,76	0,014	1,75	0,28	0,012	7,96	4,09	7,65	0,92

Араратские кварциты содержат 10—12% доломита и являются хорошим исходным материалом для производства стекла. Для получения из этих кварцитов соответствующей шихты в них не хватало лишь щелочи, добавка которой не представляла трудности.

Учитывая наши выводы и подсчитав состав шихты с применением араратского доломитизированного кварцита с необходимым количеством соды, получим следующий примерный состав стекла: SiO₂ — 65,66%, TiO₂ — 0,07%, Al₂O₃ — 2,3%, Fe₂O₃ — 0,25%, CaO — 6,5%, MgO — 3,5%.

Эти данные, если принять во внимание возможность выветривания и удаления ряда компонентов [7] из первоначальных кварцитов, указывают на одинаковый химический состав, соответствующий современному химическому составу этих кварцитов.

Глазури керамических изделий из Двина

Для исследования химического и минералогического состава глазури и подглазурной массы глазурный слой тщательно снимался с подглазурной поверхности и подвергался изучению. Толщина глазури на этих изделиях была не более 1—1,5 мм.

Химический и спектроскопический состав глазури приведен в таблицах 9 и 10.

Химический состав двинской глазури в %^{0/0}

Таблица 9

Разновидности глазури	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	ппп + H ₂ O
Кремовая	43,06	0,70	15,22	6,58	не об.	14,84	3,25	2,67	1,86	3,0	7,5
Зеленоватая	45,06	0,67	15,95	5,58	не об.	15,54	3,06	2,35	1,70	1,36	9,34

Рассмотрение этих данных показывает, что двинские мастера хорошо представляли влияние различных окислов на окрашивание стекла и на свойства глазури. Они использовали свинцовооловянные глазурные основы, в некоторых случаях применяли разные многокомпонентные смеси. Для окраски глазури они сочетали свинцовооловянную массу с кобальтом, мышьяком и стронцием, эту основную глазурную массу сочетали также с медью—стронцием и отдельно только со стронцием. Например, для простой кремовой глазури использовали соединения стронция, для зеленой окраски—медь-стронций, а для синей — кобальт-мышьяк.

Минералогический состав фритты в основном — аморфное стекло с очень редкими микроточечками кристаллического вещества анизотропного характера. Текстура однородна, но под микроскопом с большим увеличением проявляется слабая неоднородность. Показатель преломления значительно ниже показателя канадского бальзама (1,539).

Исследованные нами образцы стекла из Двина частично рекристаллизованы. В них имеются многочисленные точки кристаллизации, вероятно, скелетные кристаллы кварца. Микроструктура в разных участках стекла разная, сферолитовая, варьелитовая, дендритовая. Кристаллическое вещество в нем в основном представлено в виде кварца. Кристаллическая фаза занимает не более 20% площади шлифа. Кристаллы кварца чаще всего имеют квадратное сечение. Встречаются также с зональными строениями и многочисленными включениями как аморфного стекла, так и жидкой, возможно, газовой фазой. Кристаллы в стекле довольно часто неоднородны. Показатель преломления кристаллической фазы явно больше, а показатель преломления стеклофазы гораздо ниже показателя преломления канадского бальзама.

Кварц в них встречается в виде квадратных изометрических, часто явно кубической формы габитусов (стереокубики). Встречаются также кристаллы с шестиугольными и восьмиугольными сечениями.

Оптически они положительны и имеют одинаковый характер. Судя по этим данным, особенно, учитывая формы кристаллов, их можно отнести к квадратной (псевдокубической) сингонии или тетраэдракубической сингонии. Эти данные дают основание диагностировать минерал как кристобалит, но исходя из одноосного его характера и большого показателя преломления, его можно отнести к кварцу. Визуально под лупой и под микроскопом черепки фрагментов древних керамических изделий Армении представляют собой неоднородную массу. При изучении этих образцов в шлифе в них видны брекчии вулканических пород трахитоандезитового и трахитового образования.

Таблица 10

Спектрскопический состав двинской глазури в %

Вид изделий	Очень много	Много	Есть	Мало	Следы
Глазурь синего цвета	Si, Al, Mg, Ca, Na, Pb	Fe, K, Sn	Ca, Ti, As, Sr	Mn, Cr, Cu, Sb, Zn, La, Ba	Ni, V, Mo, Zr, Ag, Be, Ga
Зеленая	Si, Al, Mg, Ca, Na, Pb	Fe, K, Sn	Ti, Cu, Sr	Mn, Cr, Co, Sb, Zn, La, Ba	Ni, V, Mo, Zr, Ag, Be, Ga
Кремовая	Si, Al, Mg, Ca, Na, Pb	Fe, K, Sn	Ti, Sr	Mn, Cr, Cu, Sb, Zn, Ln, Ba	Ni, V, Mo, Zr, Ag, Be, Ga
Их черепок	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na	Ti, K	Pb	Mn, Cr, Cu, Be, V	Ni, Zr, Sn, Ga, Be

Присутствие в них большого количества плагиоклазов в виде лабрадора и тонкоагрегатной буро-красной, иногда, черной полупрозрачной массы стеклофазы показывает, что для изготовления керамических изделий была использована смесь глинистых и вулканических пород в виде различных обломков. Глинистая масса служила цементирующим агрегатом, а скелетная масса представлялась в виде обломков вулканических пород. Этот вывод хорошо подтверждается тем, что во всех исследованных нами керамических черепках соотношение обломкового материала к основному равняется 1:1 или 1:2. Нельзя допустить, что это соотношение является случайным и что оно является результатом рекристаллизации керамических изделий. Среди изделий более позднего периода встречаются и такие, в которых это соотношение не соблюдается. Оно соответствует 1:3, а в более древних образцах оно равно 1:1.

Если предположить, что с течением времени в этих керамических образцах происходил процесс рекристаллизации, то возникает вопрос, почему в стеклообразцах и в фритте (которые динамически более метастабильны чем керамические изделия), кристаллы не образовались?

Наличие в стекле кристаллов, соответствующих кварцу или кристобаллиту показывает, что эти центры кристаллизации являются результатом недоварки данных стекол. Далее, в этих стеклах кристалли-

ческие фазы не превышают 10%, а в керамических изделиях они достигают 50% и более.

Ереванский научно-исследовательский
горно-металлургический институт

Поступило 2 III 1962

ՊԱՏՄԱԿԱՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՈՒ ԱՊԱԿՅԱ ԻՐԵՐԻ ՄԻՆԵՐԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Վ. Ս. Բրահամյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պատմական Հայաստանի նախաուրարտական (30 դար մ. թ. ա.), ուրարտական (8—7 դար մ. թ. ա.) և 1—7-րդ դարերի (մեր թվականի) մի քանի կերամիկական ու ապակյա իրերի քիմիական և միներալոգիական կազմը: Ցույց է տրված, որ պատմական Հայաստանում կերամիկական և ապակյա այդ իրերի համար օգտագործվել է տեղական տարբեր հումք և ըստ այդմ էլ նրանց քիմիական բաղադրիչ մասերն էլ տարբեր են եղել: Ըստ այդ հումքերի էլ տարբերվել են նրանց պատրաստման եղանակները:

Գերամիկական իրերը գունազարդելու և հեղուկների համար նրանց անթափանց դարձնելու համար օգտագործվել են հիմնականում օրգանական ծագում ունեցող ներկանյութ և մուր: Գերամիկական նյութերի համար որպես կմախք օգտագործվել են հրաբխային ապարների մանրացրած բեկորներ, վերջիններս շաղկապվել են կավային կապակցող նյութերով:

Ջնարակների համար օգտագործվել է տեղական հումք, արհեստավոր վարպետներին հարոնի են եղել մի շարք օբսիդների ներկատու հատկությունները:

Ապակյա իրերի և կիսահալ նյութերի (ֆլուս) համար օգտագործվել են տեղական այնպիսի սիլիկատային նյութեր, որոնք պարունակելիս են եղել այդ նպատակի համար պիտանի անհրաժեշտ նյութերը առանց լցիչների: Վերջիններս ավելացվել են պատրաստի նյութերին հալումից առաջ:

Մի շարք տվյալների հիման վրա արվում է ենթադրություն, որ Դվինի վարպետները ապակեգործության համար օգտագործել են Դվինից ոչ հետագտնվող այժմյան Արարատ կայարանի կվարցիտները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Мартиросян, Город Тейшебаини, 41, Ереван, 1961, Изд. АН АрмССР.
2. V. Albert, Keramik, Glass, Email, 94, 490 (1961).
3. Б. А. Шелковников, Поливная керамика из раскопок города Ани, АН АрмССР, Ереван, 1957.
4. К. Кафадарян, Город Двин и его раскопки, I, АН АрмССР, Ереван, 1952 (на армянском языке).

5. *Б. А. Шелковников*, Керамика и стекло из раскопок города Двина, труды Госуд. историч. музея АН АрмССР, том IV, Ереван, 1952.
6. *Б. А. Шелковников*, Средневековая керамика Ближнего и Дальнего востока, Изв. Арм. филиала АН СССР, № 6, 1946.
7. *А. В. Абрамян*, О гидрохимических процессах выветривания базальтов и образовании некоторых минеральных ассоциаций при низких температурах. Науч. тр. НИГМИ, вып. III, Ереван, 1962, стр. 102.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.3+547.317.4

Присоединение хлорноватистой кислоты
 к дивинилацетиленовым углеводородам

М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян и С. Г. Мацюян

Исследована реакция присоединения хлорноватистой кислоты к 5-метилгексадиен-1,5-ину-3, 5-метилгептадиен-1,5-ину-3 и 1-винилэтинилциклогексену-1. Установлено, что присоединение хлорноватистой кислоты происходит по замещенной двойной связи диенина, и при этом гидроксильная группа направляется к менее гидрогенизированному углероду.

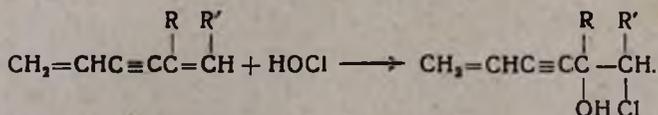
Действием на полученные хлоргидрины едкой щелочью получены соответствующие окиси: 2-метилоксида-1,2-гексен-5-ин-3, 3-метилоксида-2,3-гептен-6-ин-4 и 1-винилэтинилоксида-1,2-циклогексан.

Известно, что присоединение хлорноватистой кислоты к этиленовым углеводородам приводит к образованию хлоргидринов (α -хлорспиртов) — исходных продуктов для синтеза α -окисей.

Петров [1] исследовал реакцию присоединения бромноватистой кислоты к винилацетиленовым углеводородам — винилметилацетилену и винилэтилацетилену и показал, что присоединение происходит только по двойной связи без затрагивания тройной связи.

В связи с нашими исследованиями по синтезу и полимеризации винилацетиленовых систем [2] представляло интерес изучение реакции присоединения хлорноватистой кислоты к дивинилацетиленовым углеводородам с целью получения новых мономерных соединений.

В настоящей работе установлено, что хлорноватистая кислота избирательно присоединяется к двойной связи диенинов с образованием винилацетиленовых хлоргидринов; при этом реакция направляется исключительно к замещенной двойной связи диенина:

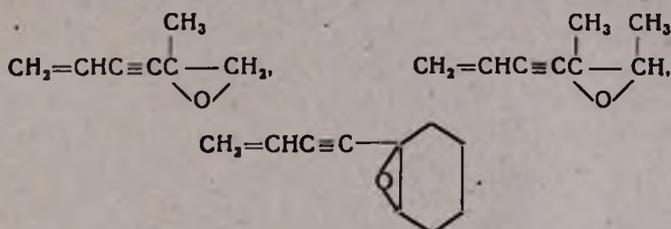


Таким путем из 5-метилгексадиен-1,5-ина-3, 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 и 1-винилэтинилциклогексена-1 были получены следующие винилацетиленовые хлоргидрины: 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2, 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ол-3 и 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанол-1. Нам не удалось осуществить реакцию присоединения хлорноватистой кисло-

ты к первому представителю диенинов — дивинилацетилену*, что подтверждает протекание реакции по замещенной двойной связи диенина.

Присоединение хлорноватистой кислоты происходит так, что гидроксильная группа становится у менее гидрогенизированного углерода диенина. Строение продуктов присоединения хлорноватистой кислоты к замещенным диенинам подтверждается сравнением физико-химических свойств первых двух хлоргидринов с теми же хлоргидринами, полученными Первеевым и Кудряшовой [3] конденсацией магнийбромвинилацетилена с хлорацетоном и метил- α -хлорэтилкетонем.

Как и следовало ожидать, при действии на полученные хлоргидрины порошкообразного едкого кали в эфирном растворе гладко получают следующие окиси винилацетиленового ряда:



Все полученные хлоргидрины и окиси способны полимеризоваться в присутствии радикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

Исходные дивинилацетиленовые углеводороды получали по прописям Назарова и сотрудников [4].

Источником хлорноватистой кислоты служил раствор монохлормочевины, полученный хлорированием водного раствора мочевины в присутствии углекислого кальция до теоретического привеса [5]. Приготовленный таким образом раствор после подкисления обычно содержал 10—13% хлорноватистой кислоты.

Взаимодействие 5-метилгексадиен-1,5-ина-3 с хлорноватистой кислотой. Смесь 60 г диенина, 345 мл свежеприготовленного раствора хлормочевины, 25 мл 20%-ной серной кислоты и 20 мл уксусной кислоты энергично взбалтывалась в закупоренной склянке в течение 3—6 часов при комнатной температуре. По окончании реакции маслянистый слой отделили, а водный слой тщательно экстрагировали эфиром, который добавили к основному продукту. После сушки сульфатом магния эфир отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получено 28 г непрореагировавшего диенина и 25 г (49,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 2-метил-1-хлоргексен-4-ин-3-ола-2 с т. кип. 72—74°C при 6 мм, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 1,0876. Найдено %: Cl 24,52, C_7H_9OCl . Вычислено %: Cl 24,54.

* При этом в незначительном количестве образуется дихлоропроизводное дивинилацетилена.

По литературным данным [3] т. кип. 70—71° при 5 мм; n_D^{20} 1,49976, d_4^{20} 1,0816.

Взаимодействие 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 с хлорноватистой кислотой. Аналогично предыдущему опыту, из 26 г диенина, 150 мл раствора хлормочевины, 10 мл 20%-ной серной кислоты и 10 мл уксусной кислоты получили 15 г непрореагировавшего диенина и 8 г (48,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ола-3 с т. кип. 59—61° при 2 мм, n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0566. Найдено %: Cl 22,45. $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 22,37.

По литературным данным [3] т. кип. 69° при 3,5 мм, n_D^{20} 1,49416, d_4^{20} 1,0606.

Взаимодействие 1-винилэтинилциклогексена-1 с хлорноватистой кислотой. Из 132 г диенина, 400 мл раствора хлормочевины, 25 мл 20%-ной серной кислоты и 20 мл уксусной кислоты получили 74 г непрореагировавшего диенина и 39,5 г (48,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанола-1 с т. кип. 94—95° при 3 мм, n_D^{20} 1,5355; d_4^{20} 1,1060; MR_D найдено 52,032, вычислено 50,103. Найдено %: Cl 19,24. $C_{10}H_{12}OCl$. Вычислено %: Cl 19,22.

Дегидрохлорирование 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола-2. Смесь 15 г хлоргидрина, 65 мл сухого эфира и 25 г порошкообразного едкого кали перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Продукт реакции обработали водой, экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. Получено 12 г (72%) 2-метилоксида-1,2-гексен-5-ина-3 с т. кип. 50—52° при 15 мм, n_D^{20} 1,4875; d_4^{20} 0,9260.

По литературным данным [6] т. кип. 50—51° при 15 мм n_D^{22} 1,47394, d_4^{20} 0,9249.

Дегидрохлорирование 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ола-3. Дегидрохлорирование осуществлено аналогично предыдущему опыту. Из 5 г хлоргидрина, 30 мл сухого эфира и 10 г едкого кали получено 2,2 г (68,8%) 3-метил-оксида-2,3-гептен-6-ина-4 с т. кип. 60—62° при 14 мм, n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,8950.

По литературным данным [6] т. кип. 54—55° при 12 мм, n_D^{20} 1,4881, d_4^{20} 0,9005.

Дегидрохлорирование 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанола-1. Из 15 г хлоргидрина, 60 мл сухого эфира и 20 г едкого кали получено 8,4 г (70%) 1-винилэтинил-оксида-1,2-циклогексана с т. кип. 62—64° при 1 мм; n_D^{20} 1,5275, d_4^{20} 1,0089, MR_D найдено 45,2, вычислено 42,95. Найдено %: C 81,25; H 8,37. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено %: C 81,04; H 8,16.

**ՀԻՊՈՔԼՈՐԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԱՍԻԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻՆ**

Ս. Հ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան և Ս. Գ. Մացոյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 5-մեթիլ-1,5-հեքսադիեն-3-ինին, 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինին, և 1-վինիլէթինիլ-1-ցիկլոհեքսենին հիպոքլորալին թթվի միացման ռեակցիան: Ցուլց է տրված, որ հիպոքլորաթթուն միանում է դիենինի տեղակալված կրկնակի կապին, ընդ որում հիդրոքսիլ խումբը միանում է ավելի քիչ հիդրոգենված ածխածնի ատոմին:

Իրականացնել հիպոքլորաթթվի միացումը դիվինիլացետիլենին՝ մեղջհաջողվեց:

Ստացված քլորհիդրինները կծու կալիումի ներկայութլամբ առաջացնում են համապատասխան օքսիդներ՝ 2-մեթիլօքսիդա-1,2-հեքսեն-5-ին-3, 3-մեթիլօքսիդա-2,3-հեպտեն-6-ին-4 և 1-վինիլէթինիլօքսիդա-1,2-ցիկլոհեքսան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, ЖОХ, 24, 803 (1954).
2. С. Г. Мацюк, Н. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963).
3. Ф. Я. Первеев, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, 22, 1580 (1952).
4. И. Н. Назаров, Избранные труды, АН СССР, Москва, 1961, 118.
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, т. 4, 1953, 550.
6. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Москва (1961), стр. 458

Исследования в области производных двухосновных карбоновых кислот

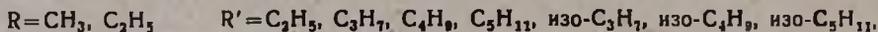
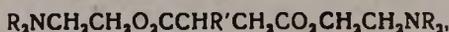
XXIX. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилъянтарных кислот

Н. А. Бабян, Г. А. Медникян, А. А. Гамбурян, Ж. А. Шакарян и О. Л. Мнджоян

Синтезирован новый гомологический ряд диалкиламиноэтиловых эфиров алкилъянтарных кислот. Исследована реакция алкилирования алкилмалоновых эфиров этиловым эфиром хлоруксусной кислоты с применением гидрида лития в качестве щелочного конденсирующего агента. В качестве промежуточных веществ получены и описаны эфиры алкилкарбэтоксиметилмалоновых кислот, алкилъянтарные кислоты и их ангидриды.

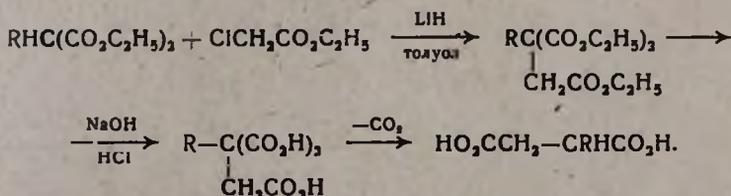
Фармакологическое изучение дийодметилатов полученных аминоэфиров показало, что по своей кураризирующей активности дийодметилат диметиламиноэтилового эфира этилъянтарной кислоты равен дитилину. Дальнейшее изменение радикала в молекуле кислоты снижает активность.

В продолжение исследований по синтезу аналогов дитилина, являющихся аминоэфирами моно-, ди-, и триметилзамещенных янтарных кислот [1], нами осуществлено получение гомологического ряда диалкиламиноэтиловых эфиров алкилъянтарных кислот



исходя из ангидридов алкилъянтарных кислот, действием на них натриевого алкоголята аминоспирта, а затем диалкиламиноэтилхлорида в среде абсолютного толуола [2].

Для получения алкилъянтарных кислот разработан общий метод алкилирования алкилмалоновых эфиров этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в абсолютном толуоле в присутствии гидрида лития в качестве щелочного алкилирующего средства.



Согласно литературным данным, для получения алкилъянтарных кислот существуют в основном два способа — способ Лапворта и Мак-

рея [3], усовершенствованный Гортвицем [4], и метод Бишоффа и Кульберга [5]. Исходными продуктами для первого способа являются этиловый эфир циануксусной кислоты и соответствующий альдегид. Второй способ заключается в омылении и декарбоксилировании алкилкарбэтоксиметилмалоновых эфиров, полученных малоновым синтезом [6, 7].

Применение гидрида лития в реакции вторичного алкилирования малонового эфира было впервые осуществлено на примере фенилмалонового эфира и *п*-алкоксибензилхлоридов в среде абсолютного толуола [8]. Наши опыты показали также, что при алкилировании алкилмалоновых эфиров этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в абсолютном толуоле, с выходами 57—78%, получают алкилкарбэтоксиметилмалоновые эфиры, которые после омыления спиртовой щелочью и декарбоксилирования образуют алкилянтарные кислоты с выходами 69—80%, считая на трикарбонный эфир. При алкилировании замена абсолютного толуола абсолютным бензолом значительно снижает выход; увеличение алкильного радикала в алкилмалоновом эфире повышает выход продукта реакции. Исключение составляет изопропильный аналог; алкилирование как изопропилмалонового эфира хлоруксусным эфиром, так и карбэтоксиметилмалонового эфира изопропилбромидом в принятых условиях не привело к положительным результатам; поэтому изопропилянтарная кислота получена другим, описанным в литературе способом [9].

Ангидриды алкилянтарных кислот получены действием хлористого ацетила или уксусного ангидрида, в первом случае из расчета на 1 моль кислоты 3-х молей хлористого ацетила, во втором — на 1 моль кислоты 2-х молей уксусного ангидрида.

Синтезированные аминоэфиры (таблица 1) переведены в дийодметилаты и дийодэтилаты действием йодистого алкила в среде абсолютного ацетона.

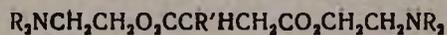
Кураризующее действие йодметилатов диалкиламиноэтиловых эфиров алкилянтарных кислот изучалось на наркотизированных гексанолом кошках.

Регистрировались сокращения икроножной мышцы при ритмическом раздражении через каждые пять секунд периферического конца седалищного нерва электрическим током от сети через трансформатор 4 *в*; расстояние катушек санного аппарата 10—15 *см*. Одновременно регистрировались дыхание и кровяное давление. Вещества вводились в бедренную вену. Регистрировались время наступления, степень и продолжительность кураризации. Исследования показали, что среди испытуемых препаратов самым активным является дийодметилат диметиламиноэтилового эфира этилянтарной кислоты, по силе действия равный дитиллину, т. е. доза 2,5—5,0 *мг/кг* вызывает полную, такой же степени и продолжительности кураризацию (см. рис. 1).

Особых изменений со стороны дыхания и кровяного давления в отношении как вышеуказанного, так и остальных препаратов не отмечено.

Кураризующая активность меняется как с изменением алкильного радикала в кислотной части молекулы, так и алкильных радикалов у азота (таблица 2).

Таблица 1



R'	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						
							найдено	вычис- лено	С		Н		N		
									найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
	C ₂ H ₅	CH ₃	64,0	157—8/8	C ₁₄ H ₂₈ O ₄ N ₂	1,4510	1,0077	77,059	78,040	58,62	58,30	9,47	9,78	9,50	9,71
	C ₃ H ₇	•	66,0	152—4/2	C ₁₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	1,4515	0,9900	81,744	82,658	59,81	59,57	9,81	9,99	9,49	9,26
нзо-	C ₃ H ₇	•	72,0	210/12	C ₁₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	1,4590	0,9849	83,943	82,658	—	59,57	—	9,99	—	9,26
	C ₄ H ₉	•	76,0	170—1/2	C ₁₆ H ₃₂ O ₄ N ₂	1,4520	0,9860	85,549	87,276	60,91	60,72	9,99	10,19	9,16	8,85
нзо-	C ₄ H ₉	•	80,0	177—8/6	C ₁₆ H ₃₂ O ₄ N ₂	1,4511	0,9854	86,453	87,276	60,74	60,72	10,09	10,19	8,86	8,85
	C ₅ H ₁₁	•	83,0	192—3/3	C ₁₇ H ₃₄ O ₄ N ₂	1,4521	0,9757	91,343	91,894	61,97	61,85	10,25	10,37	8,54	8,47
нзо-	C ₅ H ₁₁	•	78,0	192—3/8	C ₁₇ H ₃₄ O ₄ N ₂	1,4523	0,9795	91,013	91,894	61,59	61,85	10,34	10,37	8,87	8,47
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,0	173—5/3	C ₁₈ H ₃₆ O ₄ N ₂	1,4545	0,9769	95,599	96,512	62,55	62,48	10,41	10,53	8,01	8,13
	C ₃ H ₇	•	74,0	188—9/2	C ₁₉ H ₃₈ O ₄ N ₂	1,4560	0,9630	101,213	101,130	63,44	63,65	10,33	10,68	7,69	7,81
нзо-	C ₃ H ₇	•	68,0	230—2/10	C ₁₉ H ₃₈ O ₄ N ₂	1,4591	0,9738	100,653	101,130	—	63,65	—	10,68	—	7,81
	C ₄ H ₉	•	84,0	209—10/4	C ₂₀ H ₄₀ O ₄ N ₂	1,4550	0,9585	105,433	105,748	64,16	64,47	11,31	10,82	8,00	7,51
нзо-	C ₄ H ₉	•	75,0	204—6/3	C ₂₀ H ₄₀ O ₄ N ₂	1,4552	0,9639	104,874	105,748	65,0	64,47	10,71	10,82	7,96	7,51
	C ₅ H ₁₁	•	88,0	217—8/3	C ₂₁ H ₄₂ O ₄ N ₂	1,4549	0,9577	109,519	110,366	65,14	65,30	11,09	10,88	7,34	7,22
нзо-	C ₅ H ₁₁	•	67,0	208—9/4	C ₂₁ H ₄₂ O ₄ N ₂	1,4560	0,9596	109,519	110,366	65,79	65,30	11,10	10,88	7,09	7,22

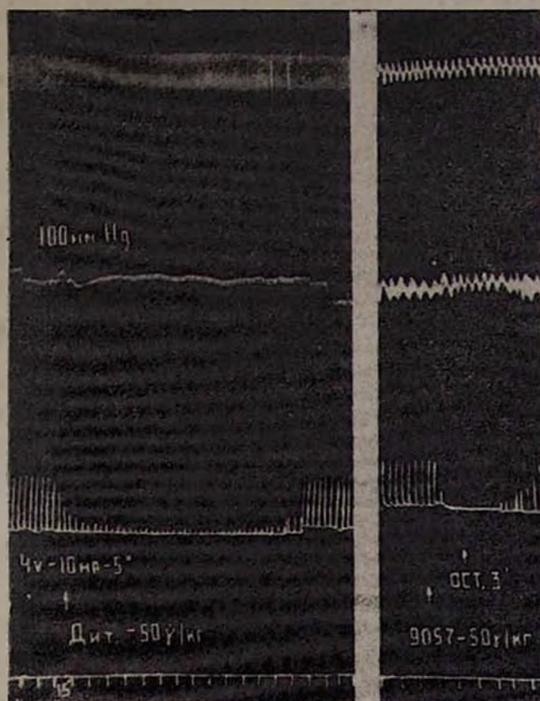
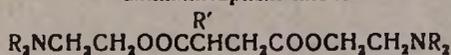


Рис. 1.

Таблица 2

Кураризующее действие дийодметилатов диалкиламиноэтиловых эфиров алкилantarных кислот



R'	R	Дийодметилаты		
		Минимальные дозы в мг/кг, вызывающие кураризацию	Степень кураризации	Продолжительность в мин.
C ₂ H ₅	CH ₃	2,5—5,0	полная	3—3,5
C ₃ H ₇	"	3	80%	5
C ₄ H ₉	"	5	60—70%	11
изо-C ₄ H ₉	"	5	не действует	—
C ₅ H ₁₁	"	5	почти полная	9
изо-C ₅ H ₁₁	"	5	50%	13,5
CH ₃	C ₂ H ₅	3	полная	12—13
C ₃ H ₇	"	3—4	"	10
C ₄ H ₉	"	5	не действует	—
изо-C ₄ H ₉	"	5	80%	6,5
C ₅ H ₁₁	"	5	50%	5,5—6,5
изо-C ₅ H ₁₁	"	5	полная	4,5

Экспериментальная часть

Алкилкарбэтоксиметилмалоновые эфиры (триэтиловые эфиры α -алкил- α, β, β -этантрикарбоновой кислоты). К 5 г (0,62 моля) порошкообразного гидрида лития в 100 мл абсолютного толуола при перемешивании, при комнатной температуре в течение 1 часа прибавлялось 0,54 моля алкилмалонового эфира в 50 мл абсолютного толуола. Реакционная смесь кипятилась на масляной бане до полного реагирования гидрида лития и образования литиевого производного алкилмалонового эфира. Затем прибавлялось в течение 30—40 минут 0,5 моля свежеперегнанного этилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь кипятилась 18—20 часов. По охлаждении добавлялось 100 мл воды, толуольный слой отделялся, а водный — экстрагировался 200 мл эфира. Соединенный эфир-толуольный экстракт высушивался над обезвоженным сульфатом натрия, и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме.

Впервые описываемый этиловый эфир изоамилкарбэтоксиметилмалоновой кислоты имеет т. кип. 165—167°/8 мм; d_4^{20} 1,0199; n_D^{20} 1,4362; M_{RD} найдено 81,14, вычислено 81,05. Найдено %: С 60,41; Н 9,07. $C_{16}H_{28}O_6$. Вычислено %: С 60,70; Н 8,92.

Получены также описанные в литературе эфиры с $R=C_2H_5$ [10], C_3H_7 [11], изо- C_3H_7 [9], C_4H_9 [12], изо- C_4H_9 [13] и C_5H_{11} [7].

Алкилянтарные кислоты. Омыление трикарбоновых эфиров (0,32 моля) осуществлялось нагреванием с 1 молем едкого натра, растворенного в 200 мл 50% этилового спирта. Реакционная смесь кипятилась 12 часов до исчезновения слоев. Спирт отгонялся, и по охлаждении к остатку прибавлялось 100 мл воды. После экстракции эфиром к водному слою добавлялась 18%-ная соляная кислота до кислой реакции. Образовавшаяся трикарбоновая кислота экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался обезвоженным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток в колбе нагревался на масляной бане при температуре 140—160° до завершения выделения углекислого газа. Полученная алкилянтарная кислота сливалась в кристаллизатор, затем промывалась горячим петролейным эфиром и, в случае необходимости, перекристаллизовывалась из бензола. Получены следующие, ранее описанные в литературе алкилянтарные кислоты: $R=C_2H_5$ [14], C_3H_7 [11], изо- C_3H_7 [9], C_4H_9 [15], изо- C_4H_9 [15], C_5H_{11} [16], изо- C_5H_{11} [17].

Ангидриды алкилянтарных кислот. 0,1 моля алкилянтарной кислоты, 0,2 моля уксусного ангидрида или 0,3 моля хлористого ацетила помещалось в колбу, снабженную обратным холодильником. Смесь нагревалась 2—3 часа на кипящей водяной бане. Избыток хлористого ацетила или уксусного ангидрида отгонялся в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегонялся в вакууме.

Впервые описываются ангидриды следующих замещенных янтарных кислот:

$R=C_2H_5$; т. кип. $106-108^\circ/5$ мм; d_4^{20} 1,1738; n_D^{20} 1,4522; MR_D найдено 29,43, вычислено 29,37. Найдено %: С 56,37; Н 5,97. $C_6H_8O_3$. Вычислено %: С 56,24; Н 6,29.

$R=C_3H_7$; т. кип. $132-135^\circ/5$ мм; d_4^{20} 1,1335; n_D^{20} 1,4530; MR_D найдено 33,89; вычислено 33,99. Найдено %: С 59,36; Н 6,95; $C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,14; Н 7,08.

$R=$ изо- C_4H_9 ; т. кип. $135-137^\circ/9$ мм; d_4^{20} 1,0903; n_D^{20} 1,4521; MR_D найдено 38,65, вычислено 38,61. Найдено %: С 60,98; Н 7,47; $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,64; Н 7,69.

$R=$ изо- C_5H_{11} ; т. кип. $155-157^\circ/8$ мм; Найдено %: С 63,70; Н 8,19. $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,50; Н 8,29.

Получены также описанные в литературе замещенные ангидриды с $R=CH_3$ [18], изо- C_3H_7 [19], C_4H_9 [20], C_5H_{11} [21].

Диалкиламиноэтиловые эфиры алкилянтарных кислот. Готовился алкоголь натрия из 0,075 моля аминок спирта и 0,05 г-ат натрия в 100 мл абсолютного толуола. К теплой суспензии натрия в толуоле добавлялся аминок спирт, после чего смесь кипятилась до растворения натрия. Затем смесь охлаждалась и к ней добавлялось 0,05 моля свежеперегнанного ангидрида алкилянтарной кислоты в 50 мл абсолютного толуола. Содержимое колбы оставлялось на ночь, кипятилось в течение двух часов и после добавления 0,2 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида в 50 мл абсолютного толуола кипятилось в течение 8—10 часов. По охлаждении добавлялось 50—75 мл воды. Толуольный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром. Соединенный экстракт высушивался над обезвоженным сульфатом натрия. После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток перегонялся в вакууме (таблица 1).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 III 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՆԻՄ Ն ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIX. Արկիլապարբուցների մի բաժնի դիակիլամինեթիլէթերներ

Ն. Ս. Բաբբյան, Գ. Ս. Մեզնիկյան, Հ. Հ. Գամբուրյան,
Յ. Ս. Շամարյան և Հ. Լ. Մեջոյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է արկիլալոնաթթուների էթիլէսթերները քլորջացախաթրթվի էթիլէսթերով արկիլիլու մեթոդ, որպես հիմնալին կոնդենսող միջոց օգտագործելով լիթիումի հիդրիդը: Ստացված արկիլկարբէթօքսիմեթիլալոնաթթուների էթիլէսթերները (իզոամիլկարբէթօքսիմեթիլալոնաթթվի էսթերը չի նկարագրված) սպիրտալին հիմքով օճառացնելով և այնուհետև

տրիկարբոնաթթուները մինչև 140—150° տաքացնելու միջոցով դեկարբոքսիլելով ստացված է ալկիլսաթաթթուների հոմոլոգիական շարք: Թթուները քացախաթթվական անհիդրիդի կամ ացետիլի քլորիդի միջոցով վերածված են անհիդրիդների, ընդ որում իզոամիլսաթաթթվի անհիդրիդը գրականության մեջ չի նկարագրված:

Ալկիլսաթաթթուների անհիդրիդները փոխազդեցության մեջ մտցնելով ամինասպիրտի նատրիումական ալկոհոլատի, ապա՝ դիալկիլամինաէթիլքլորիդի հետ, բացարձակ տոլուոլի միջավայրում ստացված է ալկիլսաթաթթուների դիմեթիլ- և դիէթիլամինաէթիլէսթերների նոր հոմոլոգիական շարք: Մեթիլսաթաթթվի համապատասխան ամինաէսթերները հայտնի են վաղուց:

Սինթեզված ալկիլսաթաթթուների դիմեթիլ- և դիէթիլամինաէսթերների դիլոգմեթիլատների ֆարմակոլոգիական հետազոտությունները ցույց են տվել, որ դիտրիլնի մոլեկուլի թթվային մասում ալկիլ ռադիկալ մտցնելիս, որպես կանոն, ընկնում է միացության կուրարեանման ակտիվությունը: Վերջինս ընկնում է ալկիլ ռադիկալի մեծանալուն զուգընթաց:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, Изв. АН АрмССР, ХН, 5, 359 (1959).
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, ДАН АН АрмССР, 27, 4 (1958).
3. A. Lapworth, J. A. McRae, J. Chem. Soc., 121, 2741 (1922).
4. P. A. S. Smith, J. P. Horwitz, J. Am. Chem. Soc. 71, 3418 (1949).
5. Bischoff, Kuhlberg, Ber., 23, 636 (1890).
6. A. Fredga, H. Salberg, Arkiv Kemi. Mineral. Geol., 16, 8 (1944).
7. A. Fredga, Arkiv Kemi., 6, 277 (1953).
8. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 4, 371 (1962).
9. А. Намрадзе, Е. Мехлиа, ЖОХ, 17, 1718 (1947).
10. Polko, Lieb. Ann., 242, 115 (1887).
11. H. Scheibler, M. Schmidt, Ber., 54, 139 (1921).
12. H. Scheibler, F. Rettig, Ber., 59, 1194 (1926).
13. K. W. Bentley, Wh. Perkin, J. Chem. Soc., 73, 63 (1898).
14. E. Van-Hayningen, Пат. США, 2.621.183 (1952); [С. А. 47, 10000h (1953)].
15. K. Alder, F. Pascher, A. Schmidt, Ber., 76, 27 (1943).
16. K. Ziegler, H. Grimm, R. Willer, Lieb. Ann., 542, 90 (1940).
17. W. Wallingford, A. Homeyer, Пат. США 2.367.632 (1945); [С. А. 39, 4334 (1945)].
18. G. Weltzel, Z. Physiol. 289, 208 (1947).
19. V. Sykora, Chem. Listy, 52, 1360 (1958).
20. E. Stöcklmayer, Ph. Meinhard, Scientia Pharm., 23, 212 (1955). [С. А. 50, 113120 (1956)].
21. J. Mehta, K. Nargund, J. Univ. Bombay, III, Pt. 3, 134 (1942); [С. А. 37, 2349 (1943)].

Исследования в области производных аминов

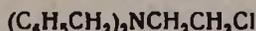
XIV. Некоторые N-(β-хлорэтил)-N-бензил-N-п-алкоксибензиламины

О. Л. Миджоян, Н. М. Морозова и В. М. Самвелян

Осуществлен синтез семи новых β-хлорэтил-бензил-п-алкоксибензиламинов. Фармакологическое исследование хлоргидратов этих оснований говорит о возможности достижения адренолитической активности дибенамина введением пропокси- и изобутоксид-радикалов в *para* положение бензольного кольца. В остальных случаях отмечается снижение активности.

К числу соединений, нейтрализующих эффекты адреналина и известных под названием адренолитиков, относятся некоторые производные β-хлорэтиламинов. Синтезом этих соединений начали интенсивно заниматься после выявления их адренолитических и канцеролитических свойств [1].

Сообщение об активности дибенамина (1) [2] явилось стимулом

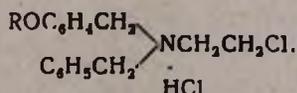


HCl 1

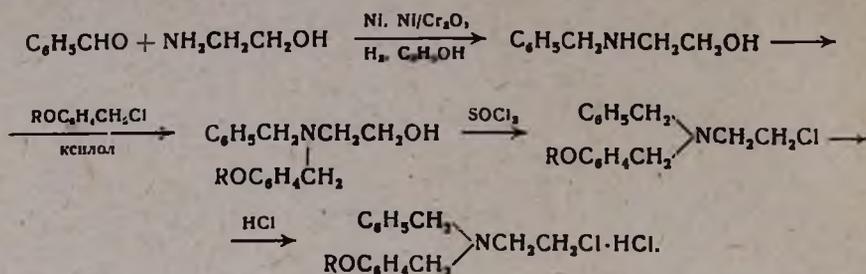
для синтеза и испытания N-(β-хлорэтиламинов).

К числу этих работ относятся исследования Гампа и Никавитца [3], которые, наряду с другими соединениями, получили и подвергли испытанию β-хлорэтилдибензиламины, имеющие в *ortho* или *para* положениях метоксильную группу как в одном, так и в обоих бензольных кольцах. Данные фармакологических испытаний говорят о том, что при введении метоксильных групп в *para* положение активность изменяется незначительно, в то время как токсичность повышается более чем на 2,5 раза по сравнению с дибенамином.

Имея ввиду то обстоятельство, что увеличение или разветвление алкильного радикала алкоксильной группы часто приводит к изменению активности, было решено синтезировать алкоксипроизводные дибенамина нижеследующего общего строения:



Синтез этих соединений осуществлялся по следующей общей схеме:



При выборе условий проведения реакций восстановительного алкилирования руководствовались общими указаниями, приведенными в статье Эмерсона [4].

Восстановительное алкилирование этаноламина с бензальдегидом проводилось в автоклаве с катализаторами — никелем Ренея и никелем на окиси хрома при 100 атм и 70°. В этих условиях реакция заканчивалась за 10—12 часов. Выход в случае никеля Ренея составлял 62,6—68,8%, а в случае использования никеля на окиси хрома — 70,8—72,0%. С повышением температуры до 110° при 100 атм в случае никеля на окиси хрома восстановление заканчивается в течение 5 часов и выход β-оксиэтилбензиламина составляет 79%.

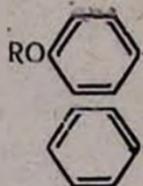
Полученный таким образом β-оксиэтилбензиламин подвергался алкилированию соответствующими *n*-алкоксибензилхлоридами, которые в свою очередь были получены хлорметилированием алкоксибензолов.

β-Оксиэтилбензил-*n*-алкоксибензиламины представляют собой маслообразные жидкости. Их хлоргидраты в обычных условиях тягучие жидкости и в кристаллическом виде их выделить пока не удалось. *N*-(β-Хлорэтил)-*N*-бензил-*N*-*n*-алкоксибензиламины, полученные действием на соответствующие спирты хлористым тиоилом, подвергались перегонке в вакууме, затем действием эфирного раствора хлористого водорода были выделены хлоргидраты, медленная кристаллизация которых происходила в дибутиловом эфире.

Для сравнительной фармакологической оценки синтезирован дибенамин описанным в литературе способом — взаимодействием этаноламина и хлористого бензила [5]; т. пл. хлоргидрата 192—194°, что соответствует литературным данным. Хлористоводородные соли как дибенамина, так и остальных β-хлорэтилбензил-*n*-алкоксибензиламинов достаточно хорошо растворяются в воде. Однако, после растворения через некоторое время начинается выделение маслянистых капель, которые снова растворяются при увеличении количества соляной кислоты. Гидролитическое выделение основного вещества усиливается при удлинении алкильного радикала алкоксильной группы.

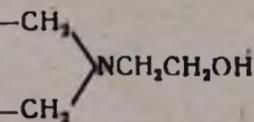
Данные анализов и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Фармакологическое изучение препаратов велось на наркотизированных гексеналом кошках.

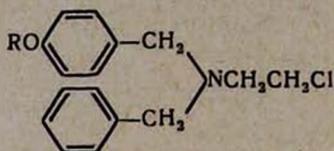


R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
CH ₃	57,7	205—7/3	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	1,0942
C ₂ H ₅	62,0	178—80/1	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂	1,0758
C ₃ H ₇	67,5	202—3/1	C ₁₉ H ₂₅ NO ₂	1,0648
нзо-C ₃ H ₇	33,3	192—5/1	C ₁₉ H ₂₅ NO ₂	1,0667
C ₄ H ₉	53,3	219—21/1	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂	1,0534
нзо-C ₄ H ₉	48,6	196—8/0,5	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂	1,0510
C ₅ H ₁₁	63,0	238—9/2	C ₂₁ H ₂₉ NO ₂	1,0398
нзо-C ₅ H ₁₁	71,3	225—30/2	C ₂₁ H ₂₉ NO ₂	1,0386

Таблица 1



п ²⁰ _D	MR _D		А н а л и з в %					
			С		Н		N	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,5630	80,61	80,54	75,28	75,03	7,75	7,51	5,17	5,09
1,5550	85,23	85,13	75,78	75,70	8,07	7,95	4,91	4,82
1,5520	89,85	89,83	76,25	76,48	8,36	8,34	4,84	4,91
1,5500	89,88	89,81	76,25	76,51	8,36	8,37	4,84	5,03
1,5456	94,47	94,13	76,68	76,76	8,62	8,59	4,47	4,53
1,5456	94,47	94,35	76,68	76,51	8,62	8,50	4,47	4,61
1,5415	99,06	99,08	77,06	76,90	8,86	8,78	4,28	4,18
1,5400	99,06	99,06	77,06	76,97	8,86	8,62	4,28	4,55



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	Данные анализов		Т. пл. хлоргидра- тов в °С
				%, Cl		
				вычис- лено	найдено	
CH ₃	96,1	190—192/4	C ₁₇ H ₂₀ ClNO	12,26	12,38	183
C ₂ H ₅	92,3	186—188/1	C ₁₈ H ₂₂ ClNO	11,69	11,87	124—126
C ₃ H ₇	81,8	186—187/2	C ₁₉ H ₂₄ ClNO	11,17	11,23	108—114
нзо-C ₃ H ₇	94,5	170—175/2	C ₁₉ H ₂₄ ClNO	11,17	11,03	130—133
C ₄ H ₉	57,4	207—208/3	C ₂₀ H ₂₆ ClNO	10,71	10,51	108—110
нзо-C ₄ H ₉	74,6	203—205/3	C ₂₀ H ₂₆ ClNO	10,71	10,65	137—138
C ₅ H ₁₁	87,3	238—239/3	C ₂₁ H ₂₈ ClNO	10,28	10,23	114—115
нзо-C ₅ H ₁₁	71,3	210—213/3	C ₂₁ H ₂₈ ClNO	10,28	10,15	118—119

Запись кровяного давления производилась при помощи капсулы, введенной в сонную артерию. Дыхание записывалось через интубационную трубку, соединенную с капсулой Марья.

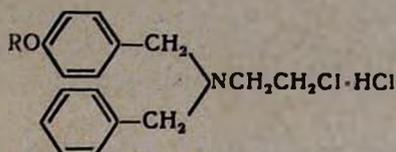
Адренолитическое действие определялось по извращению эффекта адреналина (в дозе 10 γ), вызывающего подъем кровяного давления наркотизированной кошки. После дачи адренолитических препаратов повторное введение адреналина вызывало уже не подъем, а падение кровяного давления. В качестве контрольного адренолитического препарата применялся дибенамин. Эффект дибенамина отмечался двумя плюсами (+ +), эффект соединений значительно слабее дибенамина — одним плюсом (+).

На наркотизированной кошке изучался также холинолитический и ганглио-литический эффект изучаемых препаратов. Периферическое „Н“ холинолитическое действие изучалось по проценту уменьшения подъема кровяного давления, вызываемого внутривенным введением субехолина (коркони — пр. Д6). Мускаринолитическая активность определялась по величине снятия эффекта ацетилхолина, вызывающего падение кровяного давления. Ганглиолитическое (холинолитическое) действие определялось по величине снятия гипотензивного эффекта, вызываемого раздражением электрическим током периферического конца блуждающего нерва. Результаты опытов представлены в таблице 3.

Из таблицы видно, что все изученные соединения обладают более или менее выраженной адренолитической активностью. *n*-Пропокси и *n*-изобутокси производные по адренолитической активности равны дибенамину, а остальные производные слабее дибенамина в 1,5—2 раза.

Изученные соединения обладают также выраженным ганглио-блокирующим и „Н“ холинолитическим эффектом, вызывающим в дозах 1—3 мг/кг полное или почти полное (в зависимости от ради-кала) снятие эффектов от раздражения блуждающего нерва и внутривенного введения Д6. Мускаринолитическим эффектом ни одно из изученных соединений в дозах 1—4 мг/кг не обладает.

Таблица 3



R	Доза, извращающая эффект адrenalина мг/кг	Гипотензивный эффект от 1 мг/кг мм	Vagus (полное снятие) мг/кг	Д6 (доза 100%) мг/кг	АХ (снижение)
CH ₃	$\frac{+}{1,5}$	20	1,5	3	0
C ₂ H ₅	$\frac{+}{1,5}$	30	1—1,5	3	0
C ₃ H ₇	$\frac{++}{1}$	20	0,5	3	0
изо-C ₃ H ₇	$\frac{+}{1,5}$	20	1	3	0
C ₄ H ₉	$\frac{++}{1,5}$	10	1	2—3	0
изо-C ₄ H ₉	$\frac{++}{1}$	0	1—1,5	5	0
C ₅ H ₁₁	$\frac{++}{1,5}$	30	1—1,5	2	некоторое уменьшение
изо-C ₅ H ₁₁	$\frac{+}{1,5}$	10	1—1,5	2	0
Дибенамин	$\frac{++}{1 \text{ мг/кг}}$	20	3	5	0

АХ — ацетилхолин

Д6 — субехолин

Экспериментальная часть

β-Оксиэтилбензиламин. 0,25 моля бензальдегида смешивалось с 0,25 молями моноэтаноламина при охлаждении, и смесь восстанавливалась в автоклаве в присутствии 5 г катализатора никеля Ренея или никеля на окиси хрома и 40 мл абсолютного этилового спирта. Когда поглощение необходимого количества водорода заканчивалось, автоклав охлаждался до комнатной температуры, содержимое его выгружалось, отфильтровывался катализатор, спирт отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Собиралась фракция, кипящая при 123—125°/1 мм; 137—141°/5 мм; d_{20}^{20} 1,0587, n_D^{20} 1,5442; пикрат, т. пл. 134—135°. По литературным данным т. кип. 106—7°/0,5 мм, $n_D^{20,5}$ 1,5419, пикрат, т. пл. 134°.

β-Оксиэтилбензил-п-алкоксибензиламины. Реакция проводилась в ксилоле из расчета на 1 моль п-алкоксибензилхлорида—2 моля бензилэтанолamina. Нагревание производилось на масляной бане

в течение 4 часов. По охлаждении смесь обрабатывалась разбавленной соляной кислотой, затем основание выделялось из водного слоя с помощью карбоната калия, экстрагировалось эфиром, высушивалось карбонатом натрия и после отгонки эфира перегонялось в вакууме (см. табл. 1).

β -Хлорэтилбензил-*n*-алкоксibenзиламины. К охлажденному льдом хлороформному раствору β -оксиэтилбензил-*n*-алкоксibenзиламина приливался по каплям хлороформный раствор хлористого тионила, взятый с 20%-ным избытком. Смесь оставлялась в холодильном шкафу при 0° в течение ночи. Хлороформ отгонялся с помощью водоструйного насоса, остаток обрабатывался рассчитанным количеством 50%-ного едкого натра, экстрагировался эфиром, после высушивания и отгонки эфира подвергался перегонке в вакууме. Так были получены метокси-, этокси- и пропоксипроизводные. Остальные хлориды были получены в среде бензола: после смешения холодных растворов аминспирта и хлористого тионила смесь кипятилась на водяной бане в течение двух часов. Обработка производилась как в случае применения хлороформа (см. табл. 2).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 III 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIV. Մի քանի *N*-(β -բլորէթիլ)-*N*-բենզիլ-*N*-պ-ալկոքսիբենզիլամիններ

2. Լ. Մեջոյան, Ն. Մ. Մորոզովա և Վ. Մ. Սամվելյան

Ա մ փ ո փ ու մ

β -Բլորէթիլամինի մոլեկուլում զանազան ալկոքսիլամբերի ազդեցութիւնը նրանց բիոլոգիական առանձնահատկութիւնների վրա պարզելու նպատակով սինթեզել ենք մի քանի N -(β -բլորէթիլ)-*N*-բենզիլ-*N*-պ-ալկոքսիբենզիլամիններ:

Ստացված միացութիւնների քրոչրածնական աղբրի ֆարմակալոգիական ուսումնասիրութիւնների տվյալներն ստում են ալն մասին, որ դիբենամին պրեպարատի ադրենալիտիկ ակտիվութիւնը կարելի է կրկնել նրա մոլեկուլի բենզոլալին օղակներից մեկը պ-պրոպոքսի- կամ պ-իզոպրոպոքսիֆենիլ խմբերով փոխարինելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Gough, H. King, J. Chem. Soc., 1928, 2426; L. H. Amundsen, K. W. Krantz, J. Am. Chem. Soc., 63, 305 (1941); W. Huber, J. Am. Chem. Soc., 67, 1618 (1945).
2. Пат. США, 1,949,247 [С. А. 28, 2850 (1934)]; M. Nickerson, L. Goodman, Fed. Proc., 5, 194 (1946) [С. А., 42, 6933f (1948)]; J. Pharm., Exptl. Therap., 89, 167 (1947).
3. W. S. Gump, E. J. Nikawitz, J. Am. Chem. Soc., 72, 1309 (1950).
4. В. Эмерсон, Органические реакции, Сборник, Москва, 1951, стр. 355.
5. Пат. США, 2,537,998 [С. А. 46, 528f (1952)].

Химия винилацетилена

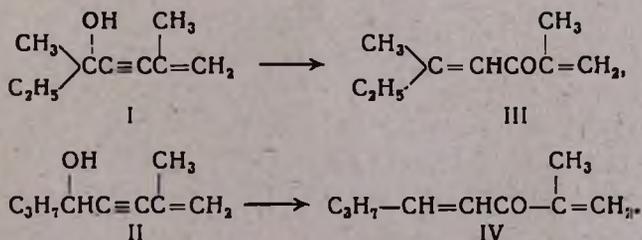
LXVI. Синтез некоторых новых 4-пиперидонов из дивинилкетонов и тетрагидропирив-4-онов

С. А. Вартаян, А. С. Норавян и В. Н. Жамагорцян

Показано, что метилэтилизопропенилэтинил- и пропилизопропенилэтинилкарбинолы в растворе разбавленной серной кислоты, в присутствии сернокислой ртути подвергаются изомеризации с образованием соответствующих дивинилкетонов. Взаимодействием аммиака и первичных аминов с замещенными дивинилкетонами получены некоторые новые 4-пиперидоны.

Как известно, 4-пиперидоны нашли широкое применение в синтезе физиологически активных веществ [1]. Назаров и Руденко [2] разработали удобный метод синтеза 4-пиперидонов. В качестве исходных веществ они применяли дивинилкетоны или отвечающие им β -метоксикетоны, которые легко получают путем изомеризации винилацетиленовых спиртов или гидратации дивинилацетиленовых углеводородов.

Ранее нами было показано, что третичные изопропенилэтинилкарбинолы в растворе метанола в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в ожидаемые дивинилкетоны, между тем как вторичные изопропенилэтинилкарбинолы в аналогичных условиях дают β -метоксикетоны [3]. В настоящей работе показано, что изомеризация метилэтилизопропенилэтинилкарбинола (I) и пропилизопропенилэтинилкарбинола (II) гладко протекает в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии сернокислой ртути и при этом с хорошими выходами получают ожидаемые дивинилкетоны (III, IV). Таким образом, этот способ дает возможность изомеризовать винилацетиленовые спирты в соответствующие дивинилкетоны, что невозможно при изомеризации этих спиртов в среде метанола, так как образовавшиеся при этом непредельные кетоны в условиях изомеризации присоединяют одну молекулу метанола и дают β -метоксикетоны:



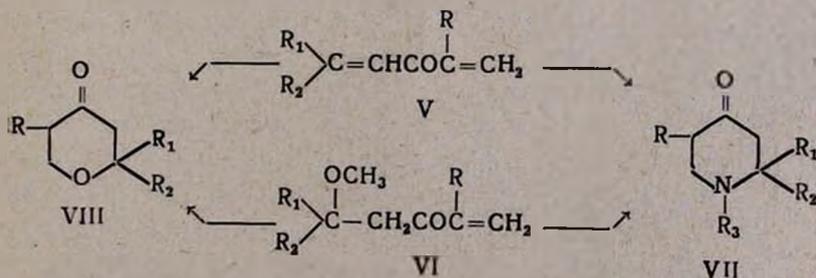


R	R ₁	R ₂	R ₃	Исходные соединения	Количество кетона в г	Количество амина в м.л	Продолжительность реакции в часах	Температура реакции в °С	Выход в %	Т. кип. в °С/мм
CH ₃	H	C ₃ H ₇	H	Дивинилкетон	6	40	140	20°	56,63	75—76/5
				Метоксикетон	5	25	200	20°	65,50	
				Пиранон	5	30	360	20°	60,00	
CH ₃	H	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Дивинилкетон	4	30	15	85—90	56,60	84—85/3
				Метоксикетон	10	45	13	80—82	60,70	
				Пиранон	4	32	15	85—92	47,02	
CH ₃	H	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	Дивинилкетон	4	30	15	85—90	32,78	96—98/3
				Метоксикетон	4	30	15	85—92	77,55	
				Пиранон	4	32	15	85—92	48,14	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	Дивинилкетон	4	30	15	85—90	58,69	80—82/10
				Пиранон	3	30	15	80—90	35,50	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Дивинилкетон	9	30	18	80—82	55,90	73—75/6
				Пиранон	3,7	23	27	80—82	50,00	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Дивинилкетон	4	25	15	85—90	62,26	93—95/10
				Пиранон	6	25	18	80—82	55,71	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Дивинилкетон	4	25	15	85—92	50,82	95—96/3
				Пиранон	4	32	15	80—90	50,00	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Дивинилкетон	5	30	18	80—82	58,33	81—82/5
				Пиранон	4	20	27	80—82	58,14	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Пиранон	7	20	18	80—82	48,19	76—78/8
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Пиранон	4	30	18	80—82	76,09	104—106/10
H	H	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Пиранон	7	25	30	80—82	30,12	94—96/7
H	H	1-C ₄ H ₉	CH ₃	Пиранон	6	30	18	80—82	38,46	84—85/4
H	H	1-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	Пиранон	5	25	10	80—82	42,66	85—87/1
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ [6]	Пиранон	5	23	12	80—82	55,55	77—78/10

Кроме того, показано, что при взаимодействии аммиака и первичных аминов с дивинилкетонами (V) и отвечающими им β-метоксикетонами (VI) с хорошими выходами образуются 4-пиперидоны (VII). 4-Пиперидоны получают также путем взаимодействия первичных аминов и аммиака с тетрагидропиран-4-онами (VIII), как это было показано нами ранее на других примерах [4].

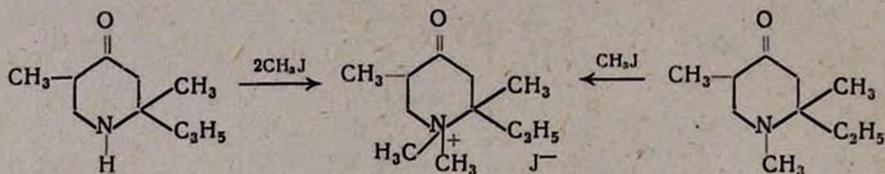
Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		% N		Т. пл. пикрата в °С	% N		Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона	% N	
		найдепо	вычислено	найдепо	вычислено		найдепо	вычислено		найдепо	вычислено
1,4685	0,9325	46,25	45,18	9,50	9,03	173—174	14,04	14,58	227	21,46	20,89
1,4650	0,9215	54,90	54,75	7,38	7,65	150—151	13,49	13,59	193—195	19,45	19,28
1,4670	0,8907	65,73	63,98	6,53	6,63	144	12,63	12,72	204—205	17,60	17,90
1,4830	0,9447	48,36	45,51	9,51	9,03	152	14,65	14,58	207	20,28	20,89
1,4650	0,9402	49,69	50,13	8,16	8,28	154—155	14,19	14,07	—	—	—
1,4660	0,9303	54,58	54,75	8,10	7,65	127	13,64	13,59	197 (разлож.)	19,13	19,28
1,4670	0,9023	64,89	63,98	6,51	6,63	141—142	13,19	12,72	203	17,47	17,90
1,4680	0,9464	53,75	54,75	7,45	7,65	112—113	13,65	13,59	—	—	—
1,4630	0,9446	49,29	50,13	8,43	8,28	135—136	14,15	14,07	—	—	—
1,4680	0,8989	60,92	59,37	6,72	7,10	108—109	12,89	13,14	—	—	—
1,4700	0,9342	50,47	50,13	8,50	8,28	86	14,08	14,07	—	—	—
1,4680	0,9245	50,82	50,13	8,27	8,28	146—146,5	13,93	14,07	—	—	—
1,4660	0,9090	55,76	54,75	6,83	7,65	140—141	13,64	13,59	—	—	—
1,4620	—	—	—	—	—	180—181	—	—	—	—	—



Строение полученных 4-пиперидонов доказано путем идентификации некоторых из них с полученными ранее образцами.

Строение 2,5-диметил-2-этил-4-пиперидона (VII, $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$, $R_3=H$) доказано его метилированием в йодметилат полученного ранее 1,2,5-триметил-2-этил-4-пиперидона:



Как видно из таблицы, 2,5-диметил-2-этил-5-пиперидон (VII, $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$, $R_3=H$), по сравнению с другими аналогами, имеет высокий коэффициент преломления: n_D^{20} 1,4830. Обнаружено, что в ИК-спектре этого пиперидона кривые поглощения сдвинуты в сторону высоких частот на 80 см^{-1} ; это смещение сохраняется при разбавлении и, следовательно, является результатом образования внутримолекулярной водородной связи.

Экспериментальная часть

Изомеризация метилэтилпропенилэтинилкарбинола в водном растворе серной кислоты в присутствии сернокислой ртути. Смесь 30 г метилэтилпропенилэтинилкарбинола (I), 120 г 7%-ного раствора серной кислоты, 4 г сернокислой ртути и 0,05 г пирогаллола при интенсивном перемешивании нагревалась при $80-82^\circ$ в течение 2 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния, и после отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 22,5 г (72,33%) дивинилкетона (III), т. кип. $64-65^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,4740, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 75° (из спирта). Эти константы совпадают с литературными данными [3]. Смолообразный остаток — 5 г, непрореагировавший карбинол — 1,5 г.

Изомеризация пропилизопропенилэтинилкарбинола. Вышеописанным способом из 26 г пропилизопропенилэтинилкарбинола (II) в растворе 104 г 7%-ного водного раствора серной кислоты, 4 г сернокислой ртути, в присутствии небольшого количества пирогаллола в течение 3-х часов при $80-82^\circ$ получено 16,0 г (61,54%) дивинилкетона (IV); т. кип. $78-79^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,4680, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 143° (из спирта), что соответствует литературным данным [3].

Смола — 5 г, непрореагировавший карбинол — 2 г.

Получение пиперидонов из дивинилкетонa (V) и алкоксикетонa (VI). а) Все опыты с аминами проводились в запаянной ампуле при $80-90^\circ$ в течение 13-18 часов нагреванием 0,03 моля дивинил-

кетона (V) или отвечающего ему алкоккетона (VI) с 25%-ным водным раствором алкиламина (алкиламины брались в количестве в 2,5 раза больше требуемого). Избыток алкиламина отгонялся на водяной бане при 50° в небольшом вакууме. Раствор подкислялся соляной кислотой до слабокислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром, (их оказывалось незначительное количество). Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и перегонялись в вакууме.

б) Смесь 0,043 моля дивинилкетона или отвечающего ему метоккетона и 25%-ного водного раствора аммиака при охлаждении насыщена аммиаком (привес 2 г) и в закрытой ампуле оставлена при комнатной температуре. Продукт реакции обработан обычным способом.

Получение пиперидонов из тетрагидропиран-4-онов. Исходные тетрагидропиран-4-оны синтезированы известными методами [5]. Смесь пиранона и 25%-ного водного раствора алкиламина нагревалась в закрытой ампуле. После обычной обработки получены 4-пиперидоны.

Условия реакции и константы полученных пиперидонов приведены в таблице. Выходы рассчитаны на исходные кетоны.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 II 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXVI. Դիվինիլկետոններից և տետրահիդրոպիրան-4-ոններից մի քանի նոր 4-պիպերիդոնների սինթեզ

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ս. Նորավյան և Վ. Ն. Ժամազյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում առաջին անգամ ցույց է տրված, որ մեթիլ-էթիլդոպրոպենիլէթինիլկարբինոլի և պրոպիլիդոպրոպենիլէթինիլկարբինոլի իզոմերացումը հեշտուլթյամբ տեղի է ունենում ծծմբական թթվի նոսր լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի առկայությամբ և լավ հլքերով ստացվում են (III) և (IV) դիվինիլկետոնները: Դիվինիլկետոնները (V) կամ նրանց համապատասխանող β-մեթօքսիկետոնները (VI), փոխազդելով ամինիակի կամ առաջնային ամինների հետ, լավ հլքերով առաջացնում են 4-պիպերիդոններ (VII): Արդ պիպերիդոններն ստացվում են նաև տետրահիդրոպիրան-4-ոնների հետ առաջնային ամինների ու ամինիակի փոխազդումով:

Սինթեզված 4-պիպերիդոնների կառուցվածքն ապացուցված է հալոսնի նմուշների հետ նրանցից մի քանիսի նույնականացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, И. С. Простяков, И. И. Михеева, Мед. пром. СССР, 6, 26 (1960).
2. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610.
3. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норавян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 391 (1963).
4. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 436 (1964).
5. И. Н. Назаров, Усп. хим. 18, 377 (1949); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норавян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 199 (1963); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 339 (1963).
6. Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 623.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41+661.54

Получение цианамиды кальция
 в псевдооживленном слое известняка (извести)

М. С. Егикян и Л. А. Дасоян

Произведен термодинамический анализ системы $\text{CaCO}_3\text{—CaO—NH}_3\text{—CH}_4$. Расчетным путем установлена возможность образования цианамиды кальция при взаимодействии аммиака и углеводородов как с известью, так и с известняком. Изучено влияние давления в пределах 0,1—10 ат. и изменения соотношения подаваемых газов CH_4/NH_3 в пределах 0,2—2 на процесс синтеза цианамиды кальция. Показано, что ход процесса, в основном, зависит от температуры и с ростом ее выход целевых продуктов будет увеличиваться. При температуре 1000°K и выше равновесие реакций (1) и (2) практически сдвинуто вправо.

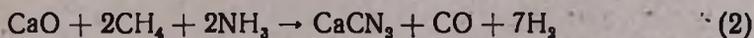
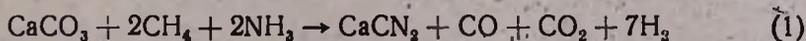
Существующее технологическое оформление производства цианамиды кальция не соответствует современному уровню развития науки и техники.

Известно несколько десятков способов получения цианамиды кальция; часть из них получила промышленное применение, остальные находятся в стадии лабораторного или полузаводского исследования. Производство цианамиды кальция в промышленном масштабе развивалось, в основном, в двух направлениях:

- а) карбидным методом — на основе применения карбида кальция и азота;
- б) бескарбидным методом — на основе применения извести или известняка и газов, содержащих связанный азот и углерод.

Основным промышленным методом получения цианамиды кальция является азотирование измельченного карбида кальция в присутствии катализатора при температуре порядка 1050—1100°С. Метод получения цианамиды кальция из карбида характеризуется большой энергоемкостью и трудоемкостью и низкими технико-экономическими показателями. Поэтому в последнее время многие исследователи работали над проблемой получения цианамиды кальция без применения карбида кальция.

Из других способов получения цианамиды кальция наибольшие шансы на техническое осуществление имеет разрабатываемый в Арминхимпроекте способ, основанный на взаимодействии CaCO_3 или CaO со смесью углеводородов и аммиака, протекающем по следующим реакциям:



В качестве углеводорода можно применять любой газообразный углеводород (или смесь углеводородов метанового ряда [1]).

Как видно по реакциям (1) и (2), основными продуктами суммарного взаимодействия аммиака и углеводородов с известью или известняком являются цианамид кальция, водород, окись или двуокись углерода. Образующиеся реакционные газы по своему составу соответствуют синтез-газу и могут быть утилизированы.

Проведенные в Армянхимпроекте исследования по бескарбидному способу синтеза цианамида кальция показали возможность получения продукта практического значения как в стационарном, так и псевдооживленном слое известняка (извести).

Проведение синтеза в псевдооживленном слое диктовалось общезвестными преимуществами протекания гетерогенных процессов в псевдооживленном слое по сравнению с неподвижным. При синтезе цианамида кальция данным способом необходим подвод определенного количества тепла, т. к. реакции (1) и (2) являются эндотермичными.

В псевдооживленном слое, как известно, вследствие движения частиц вдоль наружных или внутренних теплообменных поверхностей, коэффициенты теплоотдачи выше, чем в процессах с неподвижным слоем при сравнимых аэродинамических условиях; кроме того, в псевдооживленном слое лучше распределение потока и больше величины активных поверхностей теплообмена; поэтому коэффициент теплопередачи в нем выше, чем в неподвижном слое [2].

В псевдооживленном слое происходит относительно равномерное распределение частиц вследствие интенсивного перемешивания, что благоприятно сказывается на ходе синтеза цианамида кальция, скорость образования которого, в определенной мере, лимитируется скоростью диффузии.

Согласно реакциям (1) и (2), основными конечными продуктами суммарного взаимодействия аммиака и углеводородов с известью или известняком являются цианамид кальция, водород, окись или двуокись углерода в том случае, когда исходные и образующиеся твердые фазы между собой не реагируют.

При рассмотрении процесса необходимо было выяснить возможность получения цианамида кальция; поэтому нами был проведен расчет на основе химической термодинамики реакций (1) и (2) при взаимодействии известняка или извести с аммиаком и углеводородами с целью выяснения направления и возможных пределов протекания соответствующих реакций при различных температурах.

Термодинамические параметры компонентов реакций (1) и (2) рассчитаны в интервале температур 700—1400°K. Изменение константы равновесия в зависимости от температуры для каждой реакции рассчитывалось по уравнению [3]:

$$\Delta F_T = -RT \ln k_p, \quad (3)$$

где $\ln k_p$ — логарифм константы равновесия при температуре $T^\circ\text{K}$; R — газовая постоянная; ΔF_T — изменение свободной энергии системы при температуре $T^\circ\text{K}$, T — температура, $^\circ\text{K}$.

Изменение свободной энергии рассчитывалось по уравнению [4]

$$\Delta F_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + JT, \quad (4)$$

где ΔH_0 — изменение теплосодержания при температуре 0°K, Δa , Δb , Δc — коэффициенты из уравнения теплоемкости системы, J — постоянная интегрирования, T — температура, °K.

Необходимые для расчета термодинамические данные были заимствованы [5] и имели следующие значения.

Компоненты	ΔH_{298} ккал./моль	S_{298} ккал./моль·град.	Коэффициенты уравнения теплоемкости $C_p = \varphi(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
CaO	-151,9	9,5	11,67	1,08	—
CaCO ₃	-288,45	22,2	24,98	5,24	—
NH ₃	-11,04	46,01	7,12	6,09	—
CH ₄	-17,889	44,50	4,171	14,45	0,267
CO	-26,416	47,301	6,6	1,2	—
CO ₂	-94,052	51,06	10,55	2,16	—
H ₂	0,0	31,211	6,95	-0,2	0,48

Величина теплосодержания для цианмида кальция в стандартных условиях составляет 356 килоджоулей [6], что соответствует

$$\Delta H_{298} = -85,08 \text{ ккал/моль.}$$

Энтропия цианмида кальция в стандартных условиях подсчитана по правилу Латимера [7], согласно которому

$$S = \frac{3}{2} R \ln A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n - n(0,94), \quad (5)$$

где S — энтропия соединения; R — газовая постоянная, A_1 , A_2 , A_n — атомные веса элементов, n — количество атомов.

Подставляя атомные веса элементов для CaCN₂ в уравнение (5), получим: $S = 30,37$ ккал./моль·град.

Теплоемкость цианмида кальция рассчитана по правилу Неймана и Коппа [8]. Зависимость теплоемкости цианмида кальция от температуры можно выразить уравнением:

$$C_{pCaCN_2} = 16,00 + 5,54 \cdot 10^{-3} T. \quad (6)$$

Подставляя соответствующие данные в уравнение (6), получаем зависимость изменения свободной энергии от температуры для реакции (1):

$$\Delta F_T = 132341 - 34,24 T \ln T + 19,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^{-6} T^3 + 73,77 T;$$

для реакции (2):

$$\Delta F_T = 88855 - 36,95 T \ln T - 18,52 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,47 \cdot 10^{-6} T^3 + 130 T.$$

Рассчитывая изменение свободной энергии при различных температурах, находим численное значение константы равновесия при различных температурах для реакций (1) и (2), которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Температура, °К	Для реакции (1)		Для реакции (2)		Изменение теплосодержания ΔH_{298}^0 ккал./моль	Изменение энтальпии ΔS_{298}^0 ккал./моль·град.	Коэффициенты уравнения		
	$\lg k_p$	ΔF_T	$\lg k_p$	ΔF_T			$C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$		
							Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
700	-11,45	+36629	-1,974	+6294					
800	-5,668	+20736	+2,115	-7685					
900	-1,194	+4911	+5,852	-23877	Для реакции (1)	140,85 143,98	+34,24	-38,82	+2,83
1000	+2,416	-11049	+8,565	-39095					
1100	+5,358	-26951	+10,25	-52245	Для реакции (2)	98,263 105,621	+36,95	-37,04	+2,826
1200	+7,818	-42897	+12,51	-68479					
1400	+11,59	-74221	+15,58	-99415					

При определении теоретического выхода продукта реакции по аммиаку ($x \cdot 100$) в зависимости от температуры и давления процесса по реакции (2) была использована формула:

$$k_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4}^2 \cdot P_{NH_3}^2}, \quad (7)$$

которая после преобразования и решения относительно x имела вид:

$$x = \frac{(4 - m - n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}} \pm \pm \sqrt[4]{P(m+n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}} + 16 \sqrt[4]{\left(\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}\right)^2}}}{P + (8 - m - n) \sqrt[4]{\frac{k_p m^2 n^2}{P^4}}}$$

где P — давление в равновесной газовой смеси, n , m — число молей аммиака и метана соответственно, k_p — константа равновесия.

Подставляя значение $n = m = 2$ при различных давлениях и температурах, получаем выход продукта ($x \cdot 100$), значения которого представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температура, °К	Значения $x \cdot 100$ при:				
	$P = 10$	$P = 5$	$P = 1$	$P = 0,5$	$P = 0,1$
700	1,34	1,91	4,25	6,03	13,5
800	14,08	19,6	40,9	53,5	81,6
900	77,3	86,5	96,8	98,30	99,6
1000	98,75	99,54	99,85	99,30	99,98
1100	99,89	99,89	99,98	99,98	99,98
1200	~100	~100	~100	~100	~100

Изменения выхода продукта ($x \cdot 100$) в зависимости от температуры и соотношения аммиака и метана при $n = 2$; $m = 9, 4, 3, 2, 1$; при давлении $P = 1$ ат. представлены в таблице 3.

Таблица 3

Температура, °К	Значения $x \cdot 100$ при:				
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 9$
900	96,55	97,76	97,84	98,25	98,9
1000	98,08	98,64	98,90	99,09	99,61
1400	~100	~100	~100	~100	~100

Равновесный состав газов при температурах 700—1100°К, соотношении реагирующих газов $m = n = 2$ и давлении 1 ат. представлен в таблице 4.

Таблица 4

Наименование газов	Равновесное содержание газов при температуре °К (объем. %/о)				
	700	800	900	1000	1100
CH ₄	45,93	20,97	0,81	0,04	0,005
NH ₃	45,93	20,97	0,81	0,04	0,005
CO	1,02	7,26	12,30	12,48	12,492
H ₂	7,12	50,80	86,08	87,44	87,498
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Полученные расчетным путем данные показывают возможность протекания реакций (1) и (2) в температурном интервале 700—1400°К, однако продукты с наиболее высокими выходами будут образовываться при температуре 1000—1100°К. Эти результаты, безусловно, являются неокончательными и нуждаются в экспериментальной проверке.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԿՐԱՔԱՐԻ (ԿՐԻ) «ԵՆՎԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

Մ. Ս. Եղիկյան և Լ. Ա. Դասոյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Արտադրութիւն մեջ կալցիումի ցիանամիդն ստացվում է կալցիումի կարբիդի ազոտումով: Արդեղանակը կապված է էներգետիկ ծախսերի հետ և անկատար է: Վերջերս մշակված է ավելի կատարյալ եղանակ՝ ածխաջրածիւնների (մեթանի), ամոնիակի և կրաքարի (կամ կրի) փոխազդեցութեամբ: Փորձված է այդ պրոցեսը կատարել կրաքարի (կամ կրի) «եռացող» շերտում: Կատարված են պրոցեսի թերմոդինամիկական հաշվարկումները և ցուլց է տրված, որ կալցիումի ցիանամիդի սինթեզը կրից (կրաքարից), ածխաջրածնից և ամոնիակից հնարավոր է իրականացնել 700—1400 K-ի սահմաններում, իսկ պրոդուկտը մեծ ելքերով կարող է ստացվել 1000—1100°-ում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. X. A. Григорян, Л. А. Дасоян, Промышленность Армении, № 2, 51, № 9, 58 (1963); Л. А. Дасоян, X. A. Григорян, Научно-техн. сб. Госкомитета СМ АрмССР по координации НИР, Химия и металлургия, № 2, 7, (1963).
2. Макс Лева. Псевдооживление, Гостоптехиздат, Москва, 1961; А. Я. Авербух, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 54, Госхимиздат, 1959; стр. 2, Л. А. Акопян, А. Г. Касаткин, Хим. пром., № 2, 94 (1955); Н. М. Богуславский, Т. X. Мелик-Ахназаров, Псевдооживление в химической технологии, ДОСИНТИ, Москва, 1960.
3. М. X. Каралетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, Москва, 1953.
4. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, Ленинград, 1960.
5. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер, Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиздат, Москва, 1963; Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, Москва, 1959.
6. Техническая энциклопедия, том VII, Справочник физических, химических и технологических величин; «Советская энциклопедия», ОГИЗ, РСФСР, Москва, 1931.
7. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, Москва, 1954.
8. А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии, ОНТИ, Москва—Ленинград, 1953; Г. Н. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, 1936.

Сушка карбонизированного метасиликата кальция в кипящем слое

I. Вывод критериального уравнения

М. А. Сафарян, С. Н. Енгибарян и Р. С. Габриелян

На основании теории размерностей выведено критериальное уравнение, характеризующее процесс теплообмена в кипящем слое во время сушки, которое имеет вид:

$$Nu = K \cdot Re^a \cdot Pe^b \cdot \left(\frac{D}{H_0}\right)^c \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^d$$

За последние двадцать лет в химической технологии все шире применяется и совершенствуется сушка в так называемом „кипящем слое“.

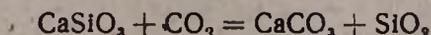
При прохождении через слой частиц соответствующего размера восходящего потока оживающего агента со скоростью достаточно высокой, чтобы перевести частицы во взвешенное состояние, создается интенсивное турбулентное движение частиц, напоминающее кипение жидкости. Такой метод контактирования фаз резко увеличивает поверхность контакта, что ведет к резкому ускорению процессов тепло- и массообмена между фазами.

Теплопроводность кипящего слоя значительно превышает теплопроводность газа, идущего через слой. Тепло переносится из одной части слоя в другую благодаря движению частиц, что способствует выравниванию температуры даже в тех случаях, когда тепловыделение в отдельных участках слоя намного превышает среднюю его величину. Высокая теплопроводность кипящего слоя облегчает регулирование температуры сушки. Коэффициент теплоотдачи от газов к твердым частицам при одинаковых скоростях потока сушильного агента примерно одинаков как для кипящего, так и неподвижного слоя. Однако, в первом случае равномерное распределение потока и большая величина активной поверхности теплообмена способствуют тому, что скорость теплопередачи в кипящем слое выше, чем в других сушилках [1].

Явление сепарирования двух или многокомпонентных смесей во время сушки их методом кипящего слоя создает значительные затруднения при использовании последнего в химической технологии.

Данная работа преследовала цель — определить оптимальный режим сушки карбонизированного метасиликата кальция (КМК) в кипящем слое и одновременно выяснить его поведение в процессе сушки.

КМК получается карбонизацией метасиликата кальция в водной среде:



и представляет собой тонкодисперсную однородную двухкомпонентную смесь осажденного углекислого кальция и кремнезема.

Факторы, влияющие на интенсивность теплообмена или на коэффициент теплоотдачи (α) в кипящем слое и вывод критериального уравнения теплоотдачи. Перечислим факторы, влияющие на скорость сушки [2]: природа высушиваемого материала, форма высушиваемого материала, начальное, конечное и критическое содержание влаги в материале, влажность, температура и скорость сушильного агента, условия обтекания материала воздухом, разность температур сушильного агента, конструкция сушилок.

Основным расчетным уравнением теплообмена в кипящем слое является известное уравнение [3]:

$$Q = \alpha F (T_1 - T_2), \quad (1)$$

где Q — количество тепла, передаваемого от потока нагретого воздуха к твердым частицам в кипящем слое, $\text{вт}/\text{м}^2 \text{град.}$, α — коэффициент теплоотдачи, $\text{вт}/\text{м}^2 \text{град.}$; T_1 — температура тепловоспринимающей или теплопередающей среды, $^\circ\text{К}$, T_2 — температура частиц или поверхности теплообмена, $^\circ\text{К}$.

Коэффициент теплоотдачи α , характеризующий интенсивность теплообмена, зависит от поверхности контактирования фаз, разности температур и ряда других перечисленных выше факторов, определяющих процесс в целом. Решающее влияние на коэффициент теплоотдачи в кипящем слое оказывают скорость газа, размер частичек, температурный перепад сушильного агента, материал и т. д.

Зависимость коэффициента теплоотдачи от перечисленных факторов (в общем случае) выражается функцией:

$$\alpha = f(W, \rho_r, \mu_r, \lambda_r, C_{p_r}, d_s, \rho_m, C_{p_m}, \lambda_m, g, D, H_0, H, T_{cp}, T_m), \quad (2)$$

где W — скорость газа в полном сечении аппарата, $\text{м}/\text{сек.}$, μ_r — динамический коэффициент вязкости газа, $\text{кг}/\text{м}\cdot\text{сек.}$, ρ_r — плотность газа, $\text{кг}/\text{с}\cdot\text{м}^3$, λ_r — коэффициент теплопроводности газа, $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град.}$, C_{p_r} — теплоемкость газа, $\text{дж}/\text{кг}\cdot\text{град.}$, d_s — эквивалентный диаметр частиц, м , ρ_m — плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$, λ_m — коэффициент теплопроводности материала, $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град.}$, g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{сек}^2$, D — диаметр аппарата, м , H_0 — высота плотного слоя, м , T_{cp} — температура среды, $^\circ\text{К}$, T_m — температура материала, $^\circ\text{К}$, H — высота псевдооживленного слоя, м , α — коэффициент теплоотдачи, $\text{вт}/\text{м}^2 \cdot \text{град.}$

Как видно, коэффициент теплоотдачи зависит от многих факторов, влияние которых трудно учесть.

Так как дифференциальное уравнение теплоотдачи не решается без нескольких условий однозначности переменных, входящих в общую функциональную зависимость, единственным методом выражения зависимости коэффициента теплоотдачи от перечисленных факторов, применяемым в практических расчетах, является критериальная связь,

которая выводится из дифференциальных уравнений или методом теории размерности переменных, входящих в эту функциональную зависимость [4]. Для раскрытия вида этой функциональной зависимости примем метод теории размерностей [5]. На основании п-теоремы [6]:

$$\alpha = f(W^a \cdot \mu_r^b \cdot \rho_r^c \cdot \lambda_r^d \cdot C_{p_r}^e \cdot d_3^h \cdot \rho_m^i \cdot C_{p_m}^j \cdot \lambda_m^k \cdot g^g \cdot D^n \cdot H_0^u \cdot H^v \cdot T_{cp} \cdot T_m)$$

$$\frac{\alpha \cdot d_3}{\lambda} = f \left[\left(\frac{C_{p_r} \cdot \rho_r \cdot d_3 \cdot W}{\lambda_r} \right)^c \cdot \left(\frac{C_{p_r} \cdot \rho_m \cdot d_3 \cdot W}{\lambda_r} \right)^n \cdot \left(\frac{g \cdot d_3}{W^2} \right)^g \cdot \left(\frac{\mu_r \cdot C_{p_r}}{\lambda_r} \right)^b \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_r} \right)^f \cdot \left(\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}} \right)^m \cdot \left(\frac{T_{cp}}{T_m} \right)^q \cdot \left(\frac{D}{d_3} \right)^u \cdot \left(\frac{H_0}{d_3} \right)^u \cdot \left(\frac{H}{H_0} \right)^v \right]. \quad (3)$$

После некоторой корректировки и перегруппировки получаем:

$$\frac{\alpha \cdot d_3}{\lambda} = f \left[\left(\frac{W \cdot d_3}{\nu_r} \right)^{c_1} \cdot \left(\frac{C_{p_r} \cdot d_3 \cdot W \cdot \rho_r}{\lambda} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{g d_3}{W^2} \right)^{g_1} \cdot \left(\frac{\mu_r \cdot C_{p_r}}{\lambda_r} \right)^{f_1} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}} \right)^{m_1} \cdot \left(\frac{T_{cp}}{T_m} \right)^{q_1} \cdot \left(\frac{D}{H_0} \right)^{r_1} \cdot \left(\frac{H}{H_0} \right)^0 \right]. \quad (4)$$

$$Nu = f \left[(Re_r^{c_1}) \cdot (Fr^{q_1}) \cdot (Pr^{b_1}) \cdot (Pe^{n_1}) \cdot \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_r} \right)^{m_1} \cdot \left(\frac{T_{cp}}{T_m} \right)^{q_1} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{D}{H_0} \right)^r \cdot \left(\frac{H}{H_0} \right)^0 \right], \quad (5)$$

где Nu — критерий Нусельта (тепловой), Re_r — критерий Рейнольда, учитывающий влияние отношения силы инерции к внутреннему трению между газом и частицами, т. е. влияние гидродинамических условий, Pe — критерий Пекле, представляет собой меру отношения переноса тепла конвекцией к интенсивности переноса тепла теплопроводностью, Fr — критерий Фруда, учитывающий влияние отношения силы инерции к силе тяжести, Pr — критерий Прандтля, учитывающий влияние физических свойств газа на теплопроводность,

$\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}}$ — симплекс теплоемкости; $\frac{\lambda_m}{\lambda_r}$ — симплекс теплопроводности;

$\frac{T_{cp}}{T_m}$ — симплекс температуры; $\frac{D}{H_0}$ — геометрический симплекс; $\frac{H}{H_0}$ —

симплекс, характеризующий псевдооживление слоя.

$$Nu = K \cdot Re_r^{c_1} \cdot Fr^g \cdot Pr^b \cdot Pe^n \cdot \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_r} \right)^f \cdot \left(\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}} \right)^m \cdot \left(\frac{T_{cp}}{T_m} \right)^q \cdot \left(\frac{D}{H_0} \right)^r \cdot \left(\frac{H}{H_0} \right)^0. \quad (6)$$

В критериальном уравнении симплексы $\frac{\lambda_m}{\lambda_r}$, $\frac{T_{cp}}{T_m}$, $\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}}$ нужно исключить, имея ввиду, что теплопроводность входит в критерии Nu , Pe и Pr , а при данном опыте симплекс $\frac{T_{cp}}{T_m} = \text{const}$ и $\frac{C_{p_m}}{C_{p_r}} = \text{const}$ и его можно включить в постоянную коэффициента K .

Критерий Фруда (Fr) исключается, так как входящие в него переменные величины включаются в состав другого критерия (Re).

Однако следует отметить, что Fr имеет более важное значение при первоначальном псевдооживлении частицы, когда плотный слой поднимается потоком газа на различную высоту. Но при установившемся режиме высота псевдооживленного слоя достаточно постоянна по диаметру решетки. Таким образом, поступательное движение частиц в псевдооживленном слое происходит только в вертикальном направлении, а турбулентная пульсация частицы взаимно уравновешивается.

Учитывая, что физические величины, находящиеся в критерии Pr , входят и в другие критерии (Pe и Re), мы их исключаем из уравнения и получаем критериальное уравнение для теплоотдачи в кипящем слое во время процесса сушки

$$Nu = K \cdot Re^a \cdot Pe^b \cdot \left(\frac{D}{H_0}\right)^c \cdot \left(\frac{H}{H_0}\right)^d \quad (7)$$

Исследователи рекомендуют разные критериальные уравнения для теплообмена в кипящем слое [7]. Федоров [7] рекомендует следующее критериальное уравнение:

$$Nu = K \cdot Ar^a \cdot Re^b \cdot \left(\frac{H_0}{d_s}\right)^c \quad (8)$$

при пределах $2,02 \cdot 10^4 < Ar < 7,5 \cdot 10^5$, где Ar — критерий Архимеда Рукенштейн [8] предлагает уравнение:

$$Nu = K \cdot Re^a \cdot Pr^b \cdot Ar^c, \quad (9)$$

при

$$Re \cdot Ar^{-0,4} = 2,15.$$

Хиртиес [7] обработал экспериментальные данные в критериальном виде:

$$Nu = K \cdot \varepsilon^3 \cdot Fr^a \cdot Re^b \cdot Pr^c \cdot \left(\frac{d_s}{D_{ан}}\right), \quad (10)$$

где ε — порозность слоя, $D_{ан}$ — диаметр аппарата, м при $9 < Re < 74$; $19 < Fr < 225$; $0,66 < E < 0,95$

Анализ критериальных уравнений, предлагаемых Рукенштейном и Хиртиес, показывает, что коэффициент теплоотдачи должен возра-

стать с увеличением вязкости газа и уменьшаться с увеличением его теплопроводности.

Рассмотрим некоторые критерии, входящие в вышеуказанные уравнения (9) и (10). Критерии можно преобразовать так, что каждый будет представлять собой две одинаковые физические величины. Критерий Pr легко получить путем комбинирования критериев Pe и Re в виде отношения:

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{\gamma}{a}, \quad (11)$$

где $a = \frac{\lambda}{c\gamma}$.

Умножив числитель и знаменатель критерия Рейнольдса на $\frac{W}{d_s}$, получим:

$$Re = \frac{W \cdot d_s \cdot \frac{W}{d_s}}{\mu \frac{W}{d_s}} = \frac{\rho W^2}{\mu \frac{W}{d_s}} = \frac{D_{ин}}{D_{тр}}. \quad (12)$$

Из полученного равенства видно, что критерий Рейнольдса представляет собой отношение силы инерции к силе трения, отнесенное к единице площади. Разделив числитель и знаменатель критерия Pe на d_s , получим:

$$Pe = \frac{W \cdot d_s \cdot C_{p_r} \cdot \frac{\gamma}{d_s}}{\frac{\lambda}{d_s}} = \frac{W \cdot C_{p_r} \cdot \gamma}{\frac{\lambda}{d_s}} = \frac{Q_{me}}{Q_{mn}}. \quad (13)$$

Из равенства видно, что критерий Пекле представляет собой отношение количества тепла, уносимого потоком среды, к количеству тепла, передаваемого теплопроводностью.

Учитывая уравнение (12) и (13), критерий Pr преобразовывается в вид:

$$Pr = \frac{Q_{me}}{Q_{mn}} \cdot \frac{D_{тр}}{D_{ин}}. \quad (14)$$

Полученное равенство противоречит основному представлению процесса теплоотдачи в кипящем слое. Из равенства следует, что количество тепла, передаваемого конвекцией, возрастает с увеличением силы трения и уменьшается с увеличением силы инерции или, как было указано выше, с повышением вязкости газа коэффициент теплоотдачи возрастает и уменьшается с увеличением теплопроводности, что видно из равенства (11).

Из данных анализа полученного нами критериального уравнения следует, что коэффициент теплоотдачи почти не зависит от вязкости

газа и увеличивается с возрастанием его теплопроводности. Кроме того, в критериальных уравнениях (9) и (10), принимая все величины кроме Re и Pr постоянными, получим:

$$Nu = K \cdot Re^a \cdot Pr^b. \quad (15)$$

После преобразования получаем:

$$Nu = K \left(\frac{D_{инер}}{D_{мп}} \right)^a \cdot \left(\frac{Q_{ме}}{Q_{мн}} \cdot \frac{D_{мп}}{D_{инер}} \right)^b. \quad (15a)$$

Ввиду того, что в критериальном уравнении имеются одинаковые силы, противодействующие друг другу в критериях, как сила инерции к силе трения в критерии Re и сила трения к силе инерции в критерии Pr , критериальные уравнения (9) и (10) для расчета теплоотдачи будут иметь пределы по Ar , Re , Fr , E и т. д.

Полученное нами критериальное уравнение после преобразования имеет вид:

$$\frac{\alpha}{\lambda} = K \left(\frac{D_{ин}}{D_{мп}} \right) \cdot \left(\frac{Q_{ме}}{Q_{мн}} \right). \quad (16)$$

Из уравнения видно, что левая его часть выражает отношение количества тепла, передаваемого конвекцией, к количеству тепла, передаваемого теплопроводностью.

Таким образом, в полученном критериальном уравнении, критерии числителя и знаменателя (Re) и (Pe) являются по существу аналогичными величинами с одинаковыми размерностями, которые характеризуют процесс сушки в кипящем слое следующим образом: чем больше теплоемкость псевдооживленного агента потока $Q_{ме}$, тем больше тепла передается частицам конвекцией. Чем больше теплопроводность слоя (частицы) $Q_{мн}$, тем больше тепла передается теплопроводностью, и чем выше сила инерции, тем выше турбулентность потока и больше количество тепла, передаваемого конвекцией. А чем больше сила трения, тем меньше турбулентность потока и относительно больше тепла подается в слой за счет теплопроводности.

Кроме того, для надежного обобщения экспериментальных данных и, следовательно, для моделирования аппарата в псевдооживленном слое необходимо также установить факторы, действительно учитывающие гидродинамическую обстановку в слое $\left(\frac{H}{H_0} \right) \cdot \left(\frac{D}{H_0} \right)$,

которые одновременно отражают и качество псевдооживленного слоя.

Полученное критериальное уравнение характеризует процесс теплообмена во время сушки КМК в кипящем слое, дает возможность ограничить количество опытов и без затруднений обработать экспериментальные данные.

Определение значений показателей степеней критериев и симплексов, входящих в уравнение, является задачей экспериментального исследования [9].

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Министерства
химической промышленности СССР

Поступило 4 III 1965

ԿԱՐԲՈՆԱՏԱՅՎԱԾ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՋՈՐԱՑՈՒՄԸ

1. Ձափանիշային հավասարման արտածում

Մ. Ա. Սաֆարյան, Ս. Ն. Շեգիրբարյան և Ռ. Ս. Գաբրիելյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ձափողականության տեսության հիման վրա դուրս է բերված չափանիշային հավասարում, որը բնութագրում է շերմափոխանցման պրոցեսը հոսքող շերտում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Лева, Псевдооживление, Гостоптехиздат, М., 1961 г.
2. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, М., 1961 г.
3. Н. И. Сыромятников и В. Ф. Волков, Процессы в кипящем слое, Metallurgиздат, Свердловск, 1959 г.
4. М. В. Қирпичев, Теория подобия, М., 1953 г.
5. П. В. Бриджмен, Анализ размерностей, Л.—М., 1934 г.
6. Л. С. Эйгенсон, Моделирование, М., 1952 г.
7. П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская, Процессы сушки в кипящем слое, Изд. "Химия", М.—Л., 1964 г.
8. С. С. Забродский, Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963 г.
9. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л., 1960 г.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

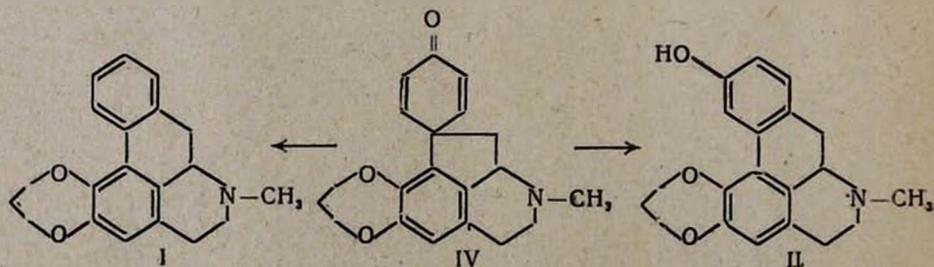
УДК 547.94

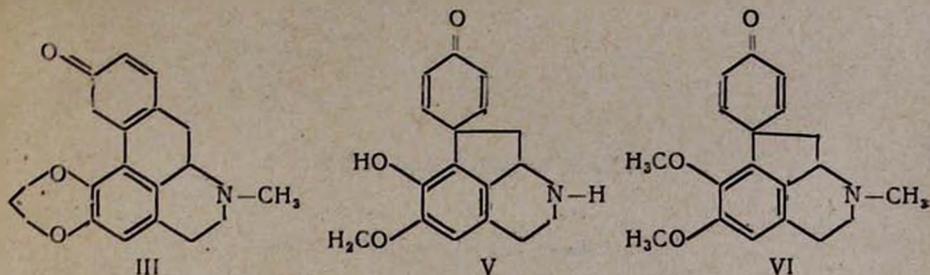
К строению алкалоида фугапавина

Ранее сообщалось [1] о выделении из растения *Paraver fugax* Poit. алкалоида фугапавина ($C_{18}H_{17}NO_3$), содержащего кетогруппу, сопряженную с двойной связью. Было показано, что при восстановлении фугапавина алюмогидридом лития получается спирт, легко отщепляющий воду с образованием d-ремерина (I), а при нагревании с разбавленными минеральными кислотами — 3-гидрокси-5,6-метилendioксиапорфин (II), названный изофугапавином. На основании этих превращений фугапавину было приписано строение III [2].

Впоследствии Бик [3], а затем Кюн и Пфайфер [4] указали, что свойства и превращения фугапавина характерны для нового, проапорфинового типа алкалоидов и, следовательно, для фугапавина более справедлива проапорфиновая структура IV.

Для проверки этого нами был исследован ЯМР-спектр фугапавина в четыреххлористом углероде, снятый на спектрометре высокого разрешения (РЯ-2302) на частоте 60 мгц. В качестве внутреннего эталона был использован тетраметилсилан. Были получены две группы полос с химическими сдвигами от 6,1 до 6,5 м. д. и от 6,8 до 7,1 м. д., характерные для четырех циклогексадиеновых протонов (6,8—7,1 м. д. от протонов при C_1 и C_2 , а 6,1—6,5 м. д. от протонов при C_3 и C_4 в формуле IV). Полученные данные хорошо согласуются с ЯМР-спектрами известных проапорфиновых алкалоидов кротонозина [5] (V) и пронуциферина [6] (VI) и говорят о том, что строение фугапавина выражается формулой IV, отражающей также строение и алкалоида мекамбрина, выделенного Славиком [7] из растения *Mecopopsis cambrica* (L) Vig. Сравнение свойств и физико-химических констант фугапавина и мекамбрина приводит к выводу об их полной идентичности.





В. А. Мнацаканян
А. Р. Мкртчян

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 IV 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ю. Юнусов, В. А. Мнацаканян, С. Т. Акрамов, ДАН УЗССР, № 8, 43 (1961).
2. В. А. Мнацаканян, С. Ю. Юнусов, ДАН УЗССР № 12, 36 (1961).
3. I. R. C. Bick, *Experientia* **20**, 362 (1964).
4. L. Kühn, S. Pflfer, *Die Pharmazie*, **20**, 659 (1965).
5. L. J. Haynes, K. L. Stuart, D. H. R. Barton, G. W. Kirby, *Proc.*, 1963, 280.
6. K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1783 (1963).
7. J. Slavic, *Coll.*, **28**, 1720 (1963), **30**, 914 (1963).

Ըճգեաճուր և ֆիզիկական քիմիա

Ք. Մ. Սողոմոնյան, Ն. Մ. Բելիբյան, Հ. Հ. Չարիկյան — Դիմեթիլֆորմամիզում թթվածնի ներկալուծյամբ բենզոլի պերօքսիդ-բրեթանոլամին սեակցիայի կենսոտիկայի ուսումնասիրությունը 391

Ե. Ն. Արաճաճյան, Ե. Վ. Տումանովա, Գ. Ա. Մարմարյան, Հ. Հ. Չարիկյան — Պտուղեմեղրի լուծվելու կենսոտիկան: I. Մի բանի գործունեների ազդեցությունը պոլիփինիլացետաաթի լուծվելու արագություն վրա 396

Լ. Գ. Մելրոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ժ. Վ. Բուկյարյան — Ֆլորապրոնի կմուխտի սինթեզի արագության և սեակցիայի կենսոտիկայի ուսումնասիրությունը 402

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Ռ. Ս. Լիզոյան, Հ. Գ. Բարյան, Մ. Գ. Մանուկյան — Na_2AlF_6 , K_2AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սխտեմի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություններ II. $K_2AlF_6-Li_3AlF_6$ սխտեմի համան դիֆուզիա 408

Ե. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Քառայան, Կ. Ն. Շապոզնիկովա — Ոսկու (III), սելենի (IV) ու թելուրի (IV) վերականգնման և կամպլեքսագոյացման սեակցիաների հետազոտություն: II. Ոսկու (III) փոխազդեցությունը թիոսիդանոլի հետ 412

Ա. Վ. Աբրահամյան — Պատմական Հայաստանի մի բանի կերամիկական ու արդյալիկական միջավայրի կենսոտիկան և քիմիական կազմի մասին 417

Օրգանական քիմիա

Մ. Հ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան, Ս. Գ. Մացոյան — Հիպոլորային թթվի միացումը դիփինիլացետիլենային ածխաջրածիններին 430

Ն. Ա. Բարիյան, Գ. Ա. Մեղրիկյան, Հ. Հ. Գամբուրյան, Յ. Ա. Շաքարյան, Հ. Լ. Մեջոյան — Հետազոտություններ կարբոնիլային թթուների բնագավառում: XXIX. Ալկիլաթաթթուների մի բանի դիպլոմատիկ-թիոսիդանոլի հետ 434

Հ. Լ. Մեջոյան, Ն. Մ. Մորազովա, Վ. Մ. Սամվելյան — Հետազոտություններ ածխաջրածինների բնագավառում: XIV. Մի բանի N-(3-բրոմֆիլ)-N-բենզիլ-N-պ-ալիլօքսիբենզիլամիններ 441

Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորայան, Վ. Ն. Ժամազորյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LXVI. Դիփինիլկետոններից և տեթրահիդրոպիրան-4-ոններից մի բանի նոր 4-պիպերիդոնների սինթեզ 447

Քիմիական սեխնություն

Մ. Ս. Եղիկյան, Լ. Ա. Գառոյան — Կալցիումի ցիանամիդի ստացումը կրաքարի (կրի) շեղումով շերտում 453

Մ. Ա. Սաֆարյան, Ս. Ն. Ենգիբարյան, Ռ. Ս. Գարբիլյան — Կարբոնատացված կալցիումի մետաքսիլիկատի շերտում: I. Չափանիշային հավասարման արտածում 459

Նամակների խմբագրություն

Վ. Ա. Մնացականյան, Ա. Ռ. Մկրտչյան — Ֆուրմալդեհի ալկալոիդի կառուցվածքի մասին 466

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян* — Изучение кинетики реакции перекиси бензоила с триэтаноламином в диметилформамиде в присутствии кислорода 391
- Е. И. Атанисян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян* — Кинетика растворения полимеров. I. Влияние некоторых факторов на скорость растворения поливинилацетата 396
- Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунятыц* — Определение концентрации меркаптана по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена методом амперометрического титрования 402

Неорганическая и аналитическая химия

- Р. С. Едоян, Г. Г. Бабаян, М. Г. Манвелян* — Физико-химические исследования системы, содержащей Na_2AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . II. Диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 408
- Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова* — Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III), селена (IV) и теллура (IV). II. Взаимодействие золота (III) с тиомочевинной 412
- А. В. Абрамян* — О минералогическом и химическом составе некоторых керамических изделий исторической Армении 417

Органическая химия

- М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацоян* — Присоединение хлорноватистой кислоты к дивинилацетиленовым углеводородам 430
- Н. А. Бабиян, Г. А. Медникян, А. А. Гамбурян, Ж. А. Шакарян, О. Л. Миджоян* — Исследования в области производных двухосновных карбоновых кислот. XXIX. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилтарных кислот 434
- О. Л. Миджоян, Н. М. Морозова, В. М. Самвелян* — Исследования в области производных аминов. XIV. Некоторые N-(β -хлорэтил)-N-бензил-N-п-алкоксибензиламины 441
- С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян* — Химия винилацетилена. LXVI. Синтез некоторых новых 4-пиперидонов из дивинилкетонных и тетрагидропипран-4-онов 447

Химическая технология

- М. С. Егикян, Л. А. Дасоян* — Получение цианамиды кальция в псевдоожженном слое известняка (извести) 453
- М. А. Сафарян, С. Н. Енгибарян, Р. С. Габриелян* — Сушка карбонизированного метасиликата кальция в кипящем слое. I. Вывод критерияльного уравнения 459

Письма в редакцию

- В. А. Мнацаканян, А. Р. Мкртчян* — К строению алкалоида бугайевина 466

