

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղնոսյան (*պատ. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալրիկյան,
Ս. Ն. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

• *Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24*

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+666.112.2

Некоторые вопросы теории электропроводности
 расплавленных стекол. II.

К. А. Костаян

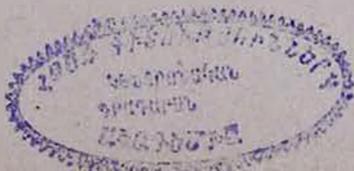
Рассматриваются результаты применения формулы Бокриса с сотрудниками, выведенной на базе теории абсолютных скоростей реакций, для электропроводности расплавленных стекол. Анализируются энергетические величины активационного процесса ΔH^{\ddagger} , ΔZ^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} в зависимости от состава и температуры.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что теория электропроводности стекол Мюллера [2] не является универсальной, не может быть полностью распространена на расплавленные стекла и не дает удовлетворительного объяснения ряду фактов, относящихся, главным образом, к учету величины предэкспоненциального множителя; интерпретация же уравнений электропроводности стекол на базе теории переходного состояния, данная Стюартом и Андерсоном [3], из-за неясности физического смысла участвующих в них постоянных не позволяет производить анализ этих формул по экспериментальным данным.

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа другой формулы, выражающей зависимость электропроводности расплавленного стекла от температуры, также выведенной на основе переходного состояния Бокрисом и сотрудниками [4]. Вывод этой формулы приведен в одной из наших предыдущих работ, поэтому мы здесь не будем касаться этого вопроса. Формула Бокриса и сотрудников была применена для анализа экспериментальных данных электропроводности силикатных расплавов, однако ее можно применять для расплавленных стекол различного состава, в том числе и несиликатных, с униполярной проводимостью, когда в процессе проводимости участвует только один вид иона. Эта формула Бокриса имеет следующий вид:

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp\left(-\frac{\Delta Z^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1)$$

где z — валентность электропроводящего иона,



11-112

d — половина ширины потенциального барьера, равная $1,5\text{Å}^*$,
 ΔZ^+ — свободная энергия активации (изменение изобарно-изотермического потенциала), равная

$$\Delta Z^+ = \Delta H^+ - T\Delta S^+ . \quad (2)$$

Следует отметить, что выражение проводимости через эквивалентную электропроводность для стекол не имеет того физического смысла, который характерен для водных растворов. Эквивалентная электропроводность в водных растворах при бесконечном разбавлении определяется только подвижностью ионов, так как при этом имеет место полная диссоциация растворенного вещества на ионы. Эквивалентная электропроводность для расплавленных стекол (или силикатных расплавов) — это выражение для электропроводности стекол, содержащих одинаковое количество частиц, могущих проводить электрический ток. Однако, различные по составу стекла при содержании одинакового количества электропроводящих частиц могут отличаться как по степени диссоциации, так и по величине подвижности этих частиц. Это обстоятельство значительно усложняет и даже делает невозможным определение подвижности ионов или степени диссоциации, как это делается для водных растворов. Некоторые авторы допускают полную диссоциацию ионов в расплавленных силикатах и боратах, а рост эквивалентной электропроводности с концентрацией электропроводящего иона приписывается увеличению подвижности ионов. Например, Шартсис с сотрудниками [6] увеличение эквивалентной электропроводности с концентрацией щелочного иона целиком приписывают увеличению подвижности электропроводящего иона по механизму Гротгуса.

В таблице 1 приведены значения эквивалентной электропроводности при 1750°C , изменения энтропии (ΔS^+) и изобарно-изотермического потенциала (ΔZ^+), взятые из работы Бокриса и сотрудников [4].

В таблице приведены данные для более кислых составов, наиболее близких по структуре к стеклам. В этой таблице характерны следующие моменты: одновалентные катионы по значениям ΔZ^+ резко отличаются от двухвалентных — ΔZ^+ для первых значительно ниже; при этом ΔZ^+ для одновалентных катионов постоянен, а для двухвалентных катионов наблюдается некоторое увеличение его с ростом радиуса катиона. Кроме того, ΔS^+ для всех катионов в силикатных расплавах имеет отрицательное значение, указывающее на малове-

* Тетерин, Есин и Лепинских [5] заметили, что в работе Бокриса и сотр. [4] в расчетах d — половина ширины потенциального барьера принята не $1,5\text{Å}$, как указывают авторы, а 3Å , и, поэтому, свои данные они дают в двух вариантах: при $d = 3\text{Å}$ и $d = 1,5\text{Å}$. Необходимо иметь в виду, что величина d не постоянна и меняется с концентрацией электропроводящего иона, особенно сильно при его низких концентрациях; при высоких концентрациях электропроводящего иона d можно принять постоянной.

Таблица 1

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ и ΔH^+ для некоторых бинарных силикатных расплавов при 1750°C

Катион	r_k (Å)	$\frac{\text{MeO}}{\text{SiO}_2}$	Λ_{1750} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔS^+ кал/мол. °C	ΔZ^+ ккал/мол.	ΔH^+ ккал/мол.
Li ⁺	0,60	0,5	77,8	-6,5	24,2	11,6
Na ⁺	0,95	0,5	83,3	-6,0	24,0	12,0
K ⁺	1,33	0,5	71,8	-8,2	24,6	8,2
Mg ²⁺	0,65	0,5	6,5	-1,6	37,1	34,0
Mn ²⁺	0,80	0,5	18,2	-4,5	32,9	24,0
Ca ²⁺	0,99	0,5	11,4	-2,4	34,7	30,0
Sr ²⁺	1,13	0,5	7,7	-0,2	36,5	36,0
Ba ²⁺	1,35	0,5	6,4	-2,0	37,1	33,2
Co ²⁺ *		1,0	18,5	-10,8	33,5	9,9

* Данные по работе [5] при $d = 3\text{Å}$.

роятность переходного состояния, или $S_1 > S_2^+$, и поэтому $S_2^+ - S_1 = \Delta S^+ < 0$, где S_2^+ — энтропия переходного состояния, а S_1 — исходного. Как видно из таблицы 1, ΔS^+ для двухвалентных катионов меньше, чем для одновалентных, что, по мнению Бокриса и сотрудников, является следствием влияния степени ковалентности связи катиона с окружающими кислородными ионами. В работах [4,5] обсуждается также вопрос об изменении ΔS^+ в зависимости от концентрации электропроводящего иона в силикатных расплавах, однако применение формулы (1) для электропроводности расплавленных стеклообразных систем разного состава показывает, что к полученным значениям энтропии необходимо подходить с более общей точки зрения. В работе [7] было обращено внимание на то обстоятельство, что проводимость расплавленных щелочно-боратных стекол при одинаковой концентрации щелочного иона больше, чем проводимость щелочно-силикатных стекол, в то время как теплота активации (энергия активации) ΔH^+ для щелочно-силикатных стекол меньше, чем для боратных. Результаты такого сравнения приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, например, что для натрий-боратного стекла 4-Na при концентрации иона натрия 0,0126 мол./мл эквивалентная электропроводность при 1150°C равна $35,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при энергии активации $\Delta H^+ = 17,9$ ккал/мол., в то время как натрий-силикатное стекло (№ 6) с почти такой же концентрацией иона натрия обладает эквивалентной электропроводностью $16,65 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при энергии активации 9,95 ккал/мол. Применение формулы (1) дало возможность выявить причину вышеотмеченного противоречия. В таблице 2 приведены также значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ и ΔH^+ для некоторых натрий-силикатных и натрий-боратных стекол, близких по концентрации щелочного иона [7].

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ , ΔH^+ , A_{10} и P_9 для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1150°C

№№ стекло	Na ₂ O вес. %	[Na ⁺] · 100 мол./мл	Λ ом ⁻¹ · см ²	ΔS^+ кал./мол. °С	ΔZ^+ ккал./мол.	ΔH^+ ккал./мол.	A_{10}	P_9
натрий-силикатные								
4	26,50	1,90	26,50	-4,60	16,50	10,0	1,26	2,96
5	20,80	1,53	24,70	-4,40	16,60	9,0	0,94	2,74
6	17,00	1,24	16,65	-5,50	17,75	9,9	0,84	1,75
натрий-боратные								
1-Na	30,26	1,95	69,4	0,8	13,7	14,5	2,38	4,09
2-Na	25,20	1,61	46,0	1,4	14,8	16,5	2,38	4,17
4-Na	19,97	1,26	35,9	1,7	15,6	17,9	2,36	4,25

Из приведенных данных видно, что при одинаковой концентрации щелочного иона имеет место соответствие между эквивалентной электропроводностью и ΔZ^+ натрий-силикатных и натрий-боратных стекол. Например, сравнение данных для стекол 4 и 1-Na, в которых концентрация иона натрия практически одинакова, показывает, что для натрий-силикатного стекла (№ 4) сравнительно низкому значению эквивалентной электропроводности $26,5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ соответствует свободная энергия активации $16,5 \text{ ккал./мол.}$, в то время как для натрий-боратного стекла 1-Na более высокому значению эквивалентной электропроводности $69,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ соответствует свободная энергия активации $13,7 \text{ ккал./мол.}$, то есть ниже, чем для стекла № 4. Отмеченное обстоятельство говорит о том, что электропроводность расплавленных стекол необходимо характеризовать не теплотой активации ΔH^+ и не энергетической величиной $\Psi_{\phi} = 2\Delta H^+$, а свободной энергией активации ΔZ^+ . Одновременно из данных таблицы 2 видно, что для натрий-боратных стекол характерны высокие значения A_{10} и P_9 по сравнению с таковыми для натрий-силикатных стекол, где A_{10} — постоянная в уравнении

$$\lg x = A_{10} - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

а P_9 — фактор подвижности Мюллера, определяемый по соотношению

$$P_9 = A_{10} - \lg [M], \quad (4)$$

где $[M]$ — концентрация щелочного иона.

Нетрудно заметить, что высокие значения A_{10} и P_9 для натрий-боратных стекол являются следствием положительных значений ΔS^+ этих стекол. Одновременно, положительные значения ΔS^+ , как это видно из формулы (2), приводят к снижению ΔZ^+ , в то время как

отрицательные значения ΔS^{\ddagger} приводят к увеличению ΔZ^{\ddagger} , то есть при положительных значениях энтропии активации $\Delta H^{\ddagger} > \Delta Z^{\ddagger}$, а при отрицательных, наоборот, $\Delta Z^{\ddagger} > \Delta H^{\ddagger}$. Таким образом, снижение ΔZ^{\ddagger} для натрий-боратных стекол происходит благодаря положительным значениям ΔS^{\ddagger} . Аналогичный пример можно привести из химической кинетики, где скорость реакции также определяется изменением свободной энергии, а не теплотой реакции. Известно, что реакции денатурации протеинов, хотя и протекают при низких температурах с заметной скоростью, однако имеют большие теплоты активации (50—150) и характеризуются высокими значениями предэкспоненциального множителя. На базе теории переходного состояния было показано [8], что протекание этих реакций сопровождается значительным увеличением энтропии ($\Delta S^{\ddagger} \gg 0$), что приводит к увеличению предэкспоненциального множителя. Одновременно, положительные значения ΔS^{\ddagger} снижают свободную энергию активации реакции до 25 ккал/мол., что является нормальной величиной для энергии активации этих реакций. Данные таблицы 2 показывают, что для натрий-боратных стекол ΔS^{\ddagger} имеет положительные значения. С этой точки зрения представляет большой интерес сопоставление значений ΔS^{\ddagger} силикатных и боратных стекол.

В таблице 3 приведены значения Λ , ΔS^{\ddagger} , ΔZ^{\ddagger} и ΔH^{\ddagger} для некоторых щелочных боратов и боратов двухвалентных металлов. Значения приведенных величин для щелочно-боратных стекол рассчитывались по нашим данным [9], а для боратов двухвалентных металлов — по данным Шартсиса и Шермера [10]. Необходимо отметить, что данные по удельной электропроводности двухвалентных боратов плохо подчиняются экспоненциальной зависимости: график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для этих расплавов большей частью выражается кривой.

Таблица 3

Значения Λ , ΔS^{\ddagger} , ΔZ^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} и P_0 для боратных расплавов

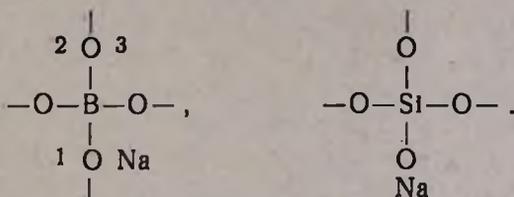
Расплав	RO мол. %	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔS^{\ddagger} кал/мол. °C	ΔZ^{\ddagger} ккал/мол.	ΔH^{\ddagger} ккал/мол.	P_0
литий-боратный (1150°C)	12,0	23,05	1,70	17,8	19,25	4,28
	25,0	44,80	1,56	14,9	17,15	4,26
калий-боратный (1150°C)	19,8	27,5	0,76	16,3	17,40	4,11
	28,5	46,8	0,14	14,8	15,00	3,97
барий-боратный (1100°C)	32,1	6,14	15,94	19,88	41,75	7,35
стронций-боратный (1100°C)	33,8	5,67	16,93	20,07	43,32	7,60
кальций-боратный (1100°C)	31,2	4,09	12,18	20,97	37,70	6,51

Сравнение таблиц 1 и 3 показывает, что основная разница между значениями ΔS^{\ddagger} для силикатных и боратных расплавов заключается

в его знаке: для силикатных расплавов ΔS^+ имеет отрицательное значение, а для боратных — положительное. Этим и обусловлено то обстоятельство, что для силикатных расплавов $\Delta Z^+ > \Delta H^+$, а для боратных $\Delta Z^+ < \Delta H^+$. Такое различие в знаках ΔS^+ было объяснено различной ролью модифицирующих окислов при введении их в боратную и силикатную структуры [7]. Как известно, в боратах кислород модифицирующего окисла способствует образованию связанных между собой борокислородных тетраэдров, когда происходит переход бора из тройной координации в четверную с образованием восьмиэлектронной конфигурации атома бора. В силикатах же введение модифицирующего окисла приводит к разрыву кремнекислородных тетраэдров. Вследствие этой разницы исходное положение электропроводящего иона в боросиликатных и в силикатных структурах будет иметь различное энергетическое значение, которое и проявляется в знаке ΔS^+ . Отметим, что положительное приращение энтропии активации вязкости силикатных расплавов $M_xO_y-SiO_2$ для невысоких концентраций M_xO_y Бокрис, Макензи и Китченер объясняют тем, что единицей текучести (flow unit) являются молекулы SiO_2 , а при вязком течении происходит разрыв связи $Si-O$. Поэтому энтропия активации вязкого течения S_0^+ больше, чем S_0 , и следовательно $\Delta S_0^+ < 0$ [11]. Если молекулярное строение боратов представлять, исходя из объяснения Бокриса и сотрудников, то, по-видимому, решающую роль в нахождении электропроводящего иона в исходном или активированном состоянии необходимо приписать вышеотмеченному действию модифицирующего окисла при введении его в боратную структуру.

Таким образом, значение ΔS^+ можно рассматривать как некоторый индикатор, указывающий на механизм передвижения электропроводящего иона: при положительных значениях ΔS^+ передвижение происходит по „боратному механизму“, а при отрицательных — по „силикатному“. Особенности механизмов этих передвижений в расплавах, по-видимому, связаны также с теми процессами, которые имеют место в структурах расплавленных боратов и силикатов. В расплавах боратов, благодаря переключению ковалентно увязанных борокислородных связей, имеет место переход кислорода от борокислородного тетраэдра к соседнему борокислородному треугольнику с образованием нового кислородного тетраэдра. Для наглядности можно пользоваться приведенной на рисунке 1 схемой. В этой схеме показано изменение энергетического состояния щелочного иона, находящегося в непосредственной близости к борокислородному тетраэдру; в свою очередь, тетраэдр BO_4 находится в соседстве с треугольником BO_3 . Окружение тетраэдра BO_4 зависит от концентрации модифицирующего окисла, а также от силы поля катиона-модификатора. Для объяснения ряда аномалий в боросиликатных стеклах Аббе предполагает существование в них групп BO_4 и BO_3 [12]. Как видно из рисунка 1, энергия диссоциации щелочного иона, связанного по-

лярным узлом (положение 1), равна ΔH_1^+ , а после переключения ковалентных борокислородных связей полярный узел перемещается к соседнему бору (положение II), в результате чего щелочной ион оказывается уже в неполярной среде — в диссоциированном состоянии, где энергия движения $\Delta H_2 \ll \Delta H_1^+$. „Выход“ электропроводящего иона в неполярную среду (диссоциация), благодаря переключению ковалентных связей, по-видимому, имеет место и в силикатных расплавах, однако следует учесть, что в последнем случае передвижение полярного узла не сопровождается изменением координации стеклообразующего иона. Электропроводящий ион (например Na^+) вблизи борокислородного и кремнекислородного тетраэдров можно представить следующим образом:



Здесь предполагается, что все атомы кислорода, окружающие атом бора, соединены с другими атомами бора, а натрий не связан с каким-нибудь из кислородов борокислородного тетраэдра. В кремнекислородном тетраэдре предполагается, что из показанных четырех кислородов три связаны с другими атомами кремния, а четвертый — с атомом натрия. Сравнение вышеприведенных схем показывает, что возможность нахождения иона натрия вокруг борокислородного тетраэдра большая (он может находиться в местах, отмеченных в плоской схеме цифрами 1, 2, 3), чем вокруг кремнекислородного тетраэдра. В последнем случае ион натрия может находиться только в одном положении. Такое отличие закрепленности иона-модификатора в боратах и силикатах, по-видимому, и является причиной возникновения различных значений в знаке энтропии — в боратах для переходного состояния имеются большие возможности (переходное состояние является как бы более вероятным), и следовательно $\Delta S^+ > 0$. С повышением концентрации ионов-модификаторов повышается также и концентрация борокислородных тетраэдров. Это приводит к тому, что последние оказываются в соседстве друг с другом. В таком случае число возможных мест для нахождения иона-модификатора вокруг борокислородного тетраэдра несколько меньше, что приводит к уменьшению абсолютного значения ΔS^+ . Этим и можно объяснить тенденцию к снижению ΔS^+ для щелочноборатных стекол с повышением концентрации щелочей (ср. табл. 2 и 3).

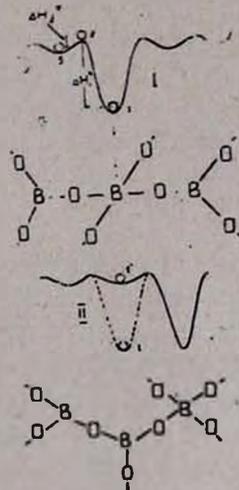


Рис. 1.

В соответствии с вышеизложенным интересны результаты, полученные при исследовании электропроводности натрий-боросиликатных стекол. На рисунке 2 представлен треугольник концентраций системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где темными кружками обозначены составы стекол, для которых ΔS^+ имеет отрицательные значения, а светлыми — положительные. Исходя из изложенного, можно предполагать, что в

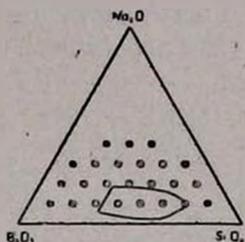


Рис. 2.

стеклах, для которых $\Delta S^+ > 0$, перенос электричества осуществляется по боратному механизму, то есть натрий-боратной частью, находящейся в виде отдельных микрообластей в кремнеземе, и, по-видимому, для этих составов бор с кремнием не образует общего борокремнекислородного каркаса. Интересно отметить, что составы пористых стекол (на рис. 2 заштрихованная часть) лежат в области составов, для которых $\Delta S^+ > 0$. Из рисунка 2 вытекает, что дифференциация натрий-бората и кремнезема в расплавленных боросиликатных стеклах охватывает большую область составов, чем это удастся выявить методами выщелачивания твердых стекол. Не исключена возможность изменения области дифференциации с температурой. В тех составах стекол, для которых $\Delta S^+ < 0$, по-видимому, имеет место образование общего боросиликатного каркаса, или, что более вероятно, образование щелочно-борных и щелочно-силикатных смешанных образований, где лимитирующей стадией при продвижении иона является его прохождение по кремнекислородным узлам.

Известно, что график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в широком температурном интервале — от твердого состояния до расплавленного — для стекол представляется плавно переходящими друг в друга прямыми, соответствующими твердому, высоковязкому (размягченному) и расплавленному состояниям [13]. Изменение направления прямой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ при переходе твердого стекла в высоковязкое Мюллер объяснил возникновением энтропийного члена [14]. С этой точки зрения большой интерес представляют результаты, полученные по приложению формул (1) и (2) для широкого температурного интервала. В таблице 4 приведены значения Δ , ΔS^+ , ΔH^+ , ΔZ^+ , а также P_0 для двух калий-силикатных стекол при температурах твердого, высоковязкого и расплавленного состояний [15].

Как видно из приведенных данных, значения P_0 для твердого и расплавленного состояний составляют 3—3,5, в то время как для высоковязкого P_0 достигают 7,2. Увеличение P_0 обусловлено положительным значением ΔS^+ , в противоположность твердому и расплавленному состояниям, для которых ΔS^+ имеет отрицательное значение. Примечательным является тот факт, что по всему температур-

ному интервалу ΔZ^+ остается практически постоянным. Изменение знака ΔS^+ для высоковязкого состояния связано с теми структурно-кинетическими превращениями, которые происходят в этом интервале температур. В высоковязком состоянии стекла основными превращениями, по-видимому, являются конформационные превращения, которые и вызывают изменение знака ΔS^+ при активации.

Таблица 4

Значения Λ , ΔS^+ , ΔZ^+ , ΔH^+ и P_3 для калий-силикатных стекол от 200 до 1300°C

t °C	K ₂ O вес. %	Λ ом ⁻¹ ·см ²	ΔH^+ ккал/мол.	ΔS^+ кал/мол. °C	ΔZ^+ ккал/мол.	P_3
200	37,0	$26,65 \cdot 10^{-5}$	14,00	-5,00	16,3	2,88
400	37,0	$23,38 \cdot 10^{-3}$	14,00	-4,90	17,2	2,89
500	37,0	$25,07 \cdot 10^{-2}$	22,30	7,96	16,1	5,69
600	37,0	1,30	22,30	7,95	15,3	5,70
1100	37,0	22,86	10,30	-4,30	16,2	3,00
1300	37,0	36,88	10,30	-4,33	17,1	3,01
200	18,0	$14,3 \cdot 10^{-6}$	18,1	-2,10	19,1	3,54
400	18,0	$44,43 \cdot 10^{-4}$	18,1	-2,00	19,5	3,53
600	18,0	$31,35 \cdot 10^{-2}$	26,50	9,90	18,85	6,13
700	18,0	1,35	26,50	9,95	17,8	6,13
1100	18,0	11,51	11,60	-4,75	18,12	2,90
1300	18,0	19,83	11,60	-4,74	19,05	2,91

Ереванский научно-исследовательский институт химии
Министерства химической промышленности СССР

Поступило 23 IV 1965

ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՎԱԿՈՆԴՈՒԿԱԿՆՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ: II.

Կ. Ս. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Օգտագործելով Բոկրիսի և աշխատակիցների՝ անցման վիճակի տեսութիւն հիման վրա արտածած բանաձևը (1), ցույց է տրված, որ բորատային հալույթների համար ΔS^+ -ը դրական է, իսկ սիլիկատայինների համար՝ բացասական: Հենվելով բորատային և սիլիկատային ապակիների կառուցվածքի վերաբերյալ ժամանակակից պատկերացումների վրա, տրված է այդ երևույթի բացատրությունը: Փորձ է արված այդ բանաձևն օգտագործել ավելի լայն շերմաստիճանային ինտերվալում ապակիների կարծր, բարձրամածուցիկ և հալ-

ված վիճակների համար: Այդ դեպքում սիլիկատային ապակիների համար ΔS^\ddagger -ի բացասական արժեքներ ստացվում են կարծր և հալված վիճակների համապատասխան ջերմաստիճաններում, իսկ բարձրածուցիկ վիճակի համապատասխան ջերմաստիճաններում՝ ΔS^\ddagger -ը դրական է:

ΔS^\ddagger -ի դրական արժեքները բարձրածուցիկ վիճակին համապատասխան ջերմաստիճաններում պայմանավորված են այն պրոցեսներով, որոնք տեղի ունեն ապակու բարձրածուցիկ վիճակում: Այդ պրոցեսներից առաջնակարգ դեր են խաղում կոնֆորմացիոն փոխարկումները, որոնք և ΔS^\ddagger -ի դրական արժեքների պատճառ են հանդիսանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 471 (1966).
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960); Р. Л. Мюллер, Сборник „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
3. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).
4. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
5. Г. А. Тетерин, О. А. Есин, Б. М. Лепинских, Тр. ин-та металлургии Уральского филиала АН СССР, 1958, вып. 4, стр. 145.
6. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
7. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963).
8. С. Глестон, К. Лейдлер, К. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, Москва, 1948.
9. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 65 (1958).
10. L. Shartsis, H. F. Shermer, J. Am. Ceram. Soc., 37, 544 (1954).
11. J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 51, 1734 (1955).
12. T. Abbe, J. Am. Ceram. Soc., 35, 284 (1952).
13. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 161 (1957).
14. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 276 (1955).
15. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).

О температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол

К. А. Костаян и Е. А. Ерзян

Рассмотрена температурная зависимость электропроводности щелочных стекол в широком температурном интервале, охватывающем расплавленное и высоковязкое состояния. Предложена более простая эмпирическая формула для выражения температурной зависимости электропроводности.

Температурная зависимость электропроводности стекол от твердого до расплавленного состояния носит сложный характер. На рисунке 1 представлен график $\lg x - \frac{1}{T}$ (x — удельная электропроводность, T — абсолютная температура) в широком интервале температур (от комнатных до расплавленного состояния). Как видно из

рисунка, кривая $\lg x - \frac{1}{T}$ ха-

рактеризуется тремя плавно переходящими друг в друга прямолинейными участками, соответствующими твердому, высоковязкому (размягченному) и расплавленному состояниям стекла. Для выражения приведенной зависимости по всему температурному интервалу нет соответствующего уравнения. Обычно применяемое известное экспоненциальное уравнение

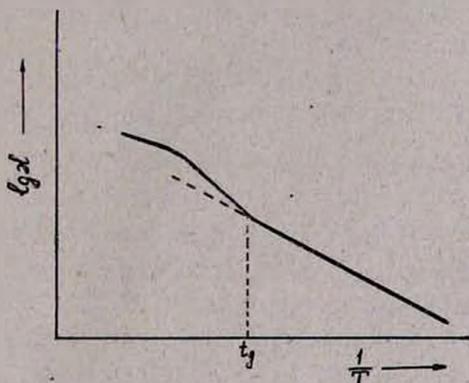


Рис. 1.

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

справедливо в отдельности для твердого, высоковязкого и расплавленного состояний с различными значениями постоянных A и B .

Уравнение (1) было предложено Рашем и Гинриксеном [1] для твердого состояния стекла. Аналогичное уравнение Евстропьев предложил для расплавленного состояния. Кроме того, для температурной зависимости электропроводности стекол был предложен ряд уравнений [2—5]:

$$\lg x = A^I - \frac{B^I}{T - T_0}, \quad (2)$$

$$\lg x = A^{II} - \frac{d \cdot e^{-\frac{B^{II}}{T}}}{T}, \quad (3)$$

$$\lg x = A^{III} - \frac{B^{III}}{T^2}, \quad (4)$$

$$\lg x = A^{IV} - \frac{B^{IV}}{T^n}, \quad (5)$$

$$\lg x = A^V + \frac{B^V}{T} + bT + cT^2. \quad (6)$$

Уравнения (2) и (3) оказываются справедливыми для температурного интервала, охватывающего расплавленное и высоковязкое состояния, а (4) — лишь для расплавленного (Евстропьев).

Предложенное Костяняном уравнение (5) также справедливо для расплавленного и высоковязкого состояний. Оно аналогично формуле Охотина, выражающей зависимость вязкости от температуры [4].

В отличие от перечисленных, уравнение (6) было выведено Стюартом и Андерсоном теоретически и предполагает выражение температурной зависимости электропроводности в широком интервале температур.

Электропроводность стекол в зависимости от температуры можно рассчитывать также по формуле многочлена

$$\lg x = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n + a_1^I T^{-1} + a_2^I T^{-2} + \dots + a_n^I T^{-n}. \quad (7)$$

В таблице 1 приведены результаты проверки формул (2), (3), (5), (6), (7) для нескольких стекол системы $K_2O-RO-SiO_2$ в интервале температур 600—1300°C*. Как видно из таблицы, уравнение многочлена дает хорошую сходимость с экспериментальными данными, а при $n = 1$ лучшую, чем уравнения (2) и (5).

Таким образом, простейшее из уравнений многочлена ($n = 1$)

$$\lg x = a_0 + a_1 T + a_1^I T^{-1} \quad (8)$$

также можно предложить в качестве эмпирической формулы для выражения температурной зависимости электропроводности стекол в интервале расплавленного и высоковязкого состояний. Уравнение (8) имеет почти такую же точность, как и уравнение (3) и выгодно отличается от него тем, что при равном количестве постоянных оно легче поддается расчету, в то время как уравнение (3) необходимо

* Вычисления производились на счетно-вычислительной машине „Раздан-2“ в вычислительном центре АН АрмССР и Ереванского Госуниверситета.

Таблица 1

Средний процент ошибок расчетных данных по формулам (2), (3), (5), (6), (7) по сравнению с экспериментальными

Стекло	Уравнение				Уравнение многочлена (7)								Темп. интервал в °С
	2	3	5	6	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	
1	5,70	—	1,21	0,43	0,48	0,40	0,37	0,36	0,38	0,38	0,36	0,46	600—1301
3	8,92	2,54	2,39	0,42	1,29	0,49	0,40	0,25	0,29	0,25	2,43	0,18	620—1389
7	8,00	—	1,10	0,71	0,81	0,68	0,56	0,53	0,53	0,50	0,52	0,53	626—1332
9	6,12	1,75	3,18	0,52	0,81	1,81	0,44	0,44	0,58	0,49	0,43	—	600—1330
13	10,05	—	3,67	1,22	2,22	1,23	1,32	1,18	1,05	—	1,08	1,07	603—1305
15	8,86	2,14	1,68	0,91	2,10	0,56	0,57	0,55	1,15	0,54	0,56	—	500—1381
19	11,63	—	2,60	1,54	1,91	1,37	1,48	1,39	1,51	1,08	1,12	—	600—1300
21	10,73	7,68	8,61	5,73	3,00	0,85	0,85	0,85	0,99	0,87	0,91	—	504—1363
25	16,83	1,99	5,69	1,48	5,98	1,45	1,58	1,29	1,13	1,17	1,17	1,37	500—1384
27	19,50	2,37	9,27	1,66	4,67	1,86	—	1,54	1,35	1,41	1,14	—	516—1372
31	8,12	2,09	3,79	1,25	2,97	0,81	0,60	0,63	0,58	0,58	0,58	0,59	618—1305
33	20,08	3,50	5,30	1,52	4,66	1,31	0,95	1,53	1,06	0,84	0,78	—	502—1300

привести к линейному виду [4]. Что же касается уравнений многочлена при $n > 1$, то они, по-видимому, для расплавленного и высоковязкого состояний не могут представлять практического интереса вследствие большого количества постоянных. Так например, при $n = 2$ число постоянных в уравнении многочлена равняется 5.

Данные таблицы показывают, что уравнение Стюарта и Андерсона дает лучшую сходимость, чем уравнения (2), (3), (5), (8). Хотя уравнение (6) выведено теоретически, физический смысл постоянных A^V, B^V, b, c неясен, и его можно рассматривать как эмпирическое. Сравнительно лучшая сходимость данных по уравнению (6) является результатом того, что в нем имеется 4 постоянных взамен 3 в уравнениях (2), (3), (5), (8).

Ереванский научно-исследовательский институт химии Министерства химической промышленности СССР

Поступило 23 IV 1965

ՀԱՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒՅՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ս. Կոստանյան և Ե. Հ. Երզնկյան

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը նրանց կարծր վիճակից մինչև հալված վիճակը բերված է նկարում՝ $\lg x - \frac{1}{T}$

կորի ձևով: Հալված և բարձրածուցիկ վիճակների համար տարբեր հեղինակների կողմից առաջարկված են էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտող բազմաթիվ էմպիրիկական բանաձևեր — (2), (3), (5) և (6): Հոդվածում առաջարկված է այդ կախումն արտահայտել նաև բազմանդամի բանաձևի միջոցով (7):

Ինչպես ցույց է տալիս էքսպերիմենտալ տվյալների հիման վրա կատարած անալիզը (տես աղյուսակը), բավարար ճշտության տվյալներ ստացվում են նաև բազմանդամի բանաձևի օգնությամբ, երբ $n = 1$ (8):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Rasch, W. Hinrichsen, Z. Elektrochem., 14, 41 (1908).
2. К. С. Евстропьев, Сб. „Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем“, под редакцией И. В. Гребенщикова, АН СССР, Москва—Ленинград, 1949, стр. 83. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1958.
3. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 237 (1957).
4. М. В. Охотин, Тр. ВНИИС, вып. 31 (1951).
5. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).

Исследование диэлектрических характеристик хлоропреновых каучуков — наиритов

Ю. К. Кабалян и Л. Г. Мелконян

Исследованы диэлектрические характеристики хлоропреновых каучуков (наиритов КР, П и неопрена W) в широком температурном интервале ($-150 \div +50^\circ\text{C}$). В хлоропреновых каучуках наблюдаются как дипольно-групповые, так и дипольно-сегментальные потери.

Характерной особенностью линейных полимеров является наличие независимого движения как отрезков цепи, так и мелких боковых цепей и полярных заместителей [1].

Исследования электрических свойств различных полярных полимеров [2], в том числе и хлорсодержащих — поливинилхлорида [3] и политрифторхлорэтилена [4], показали, что кривая зависимости диэлектрических потерь от температуры имеет два релаксационных максимума. Дипольные потери, наблюдаемые при низких температурах, связаны с движением мелких боковых кинетических единиц и соответствуют так называемым дипольно-групповым (д. г.) потерям. Потери, наблюдаемые при более высоких температурах, связанные с движением сегментов главной цепи, соответствуют дипольно-сегментальным (д. с.) потерям.

По хлоропреновым каучукам в литературе имеются данные только относительно дипольно-сегментальных потерь. Так, в работе [5] показано, что дипольно-сегментальные потери неопреновых резин вследствие их кристаллизации уменьшаются, а набор времен релаксации расширяется. В работе [6] приводятся результаты исследований диэлектрических свойств полихлоропренов при частотах от 10^3 до $1,2 \cdot 10^7$ гц и температуре от -65 до $+20^\circ\text{C}$. В этой области температур наблюдаются только дипольно-сегментальные потери. Однако, дипольно-групповые и дипольно-сегментальные потери обнаружены у подавляющего большинства хлорзамещенных полимеров, как аморфных, так и кристаллических [2], причем, даже в тех случаях, когда измерения диэлектрических потерь как-будто свидетельствуют об отсутствии д. г. потерь [7], более детальный анализ частотных зависимостей тангенса угла потерь позволяет предполагать, что д. г и д. с. потери тесно перекрываются и поэтому на частотах $50 \div 10^{10}$ гц не могут быть разделены.

Целью данной работы было исследование диэлектрических свойств хлоропеновых каучуков—наиритов в широком температурном интервале. Одновременно, для сравнения, измерялись диэлектрические свойства неопрена W.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования электрических свойств использованы следующие хлоропеновые каучуки: наирит КР, полученный методом эмульсионной полимеризации хлоропена при $+40^{\circ}\text{C}$ с применением комбинированного регулятора (серы + меркаптан); наирит П, полученный также, регулированный третичным додецилмеркаптаном; неопрен W — американский хлоропеновый каучук, не содержащий серы, тиурамдисульфида и других соединений, способных при разложении выделять свободную серу [9]. Пленки толщиной от 0,5 до 0,8 мм изготовлялись из бензольных растворов каучука (2 ÷ 3%) на поверхности ртути. В качестве электродов использовалась алюминиевая фольга толщиной 20 мкр и диаметром 25 мм. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись на мосте типа МЛЕ-1. Измерения производились в специальной вакуумной колбе; охлаждающей средой служил жидкий воздух.

Результаты измерений и их обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ от температуры для наирита КР и для сравнения поливинилхлорида 4. Как видно из рисунка, кривая зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры для наирита КР имеет две области максимумов диэлектрических потерь, характерных для хлорзамещенных полимеров. Первая область максимума диэлектрических потерь для наирита КР наблюдается в интервале температур $-140 \div -50^{\circ}$, а для поливинилхлорида (ПВХ) $-40 \div +80^{\circ}$. Эти интервалы соответствуют стеклообразному состоянию полимеров. В этом состоянии в полимерах могут сохранить подвижность только мелкие кинетические единицы — полярные заместители время релаксации которых меньше времени релаксации сегментов главной цепи.

Таким образом, дипольно-групповые потери в наирите КР, как и в ПВХ, наблюдаются в стеклообразном состоянии. Смещение д. г. потерь наирита КР в область низких температур, по сравнению с ПВХ, видимо, происходит вследствие увеличения расстояния между полярными группами (C—Cl), приводящего к уменьшению межмолекулярных взаимодействий, что является причиной сохранения подвижности полярных заместителей при низких температурах.

Вторая область максимума диэлектрических потерь для наирита КР наблюдается в интервале $-40 \div -5^{\circ}$, а для ПВХ от $+80$ до $+120^{\circ}$, что соответствует высокоэластичному состоянию этих полимеров. В этом состоянии в полимерах преобладают потери, обуслов-

ленные движением сегментов главной цепи. Ход кривой $\epsilon - f(t)$ для наирита КР и ПВХ имеет одинаковый характер. В стеклообразном состоянии ϵ имеет постоянное значение, а в высокоэластичном состоянии наблюдается его быстрый рост с температурой.

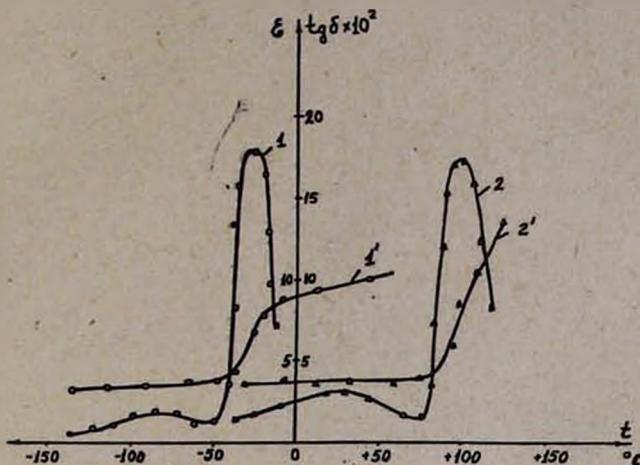


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ наирита КР (1,1') и ПВХ (2,2') от температуры при частоте 1 кГц.

Таким образом можно заключить, что для хлоропренового каучука марки наирит КР кривая зависимости диэлектрических потерь от температуры имеет два максимума, соответствующие дипольно-групповым и дипольно-сегментальным потерям.

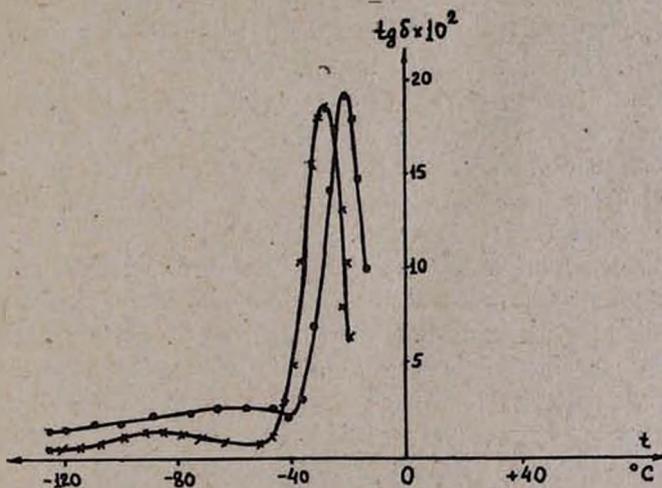


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ наирита КР от температуры при различных частотах: \times — 400 гц; \bullet — 5000 гц.

Из кривых рисунка 2 видно, что отмеченные потери имеют релаксационный характер, т. к. с увеличением частоты электрического поля максимум $\text{tg } (\delta)_m$ смещается в сторону высоких температур.

На рисунке 3 приведены зависимости диэлектрических потерь от температуры для наиритов КР, П и неопрена W. Из кривых видно, что в этих хлоропреновых каучуках наблюдаются две области релаксационных потерь: дипольно-групповые и дипольно-сегментальные.

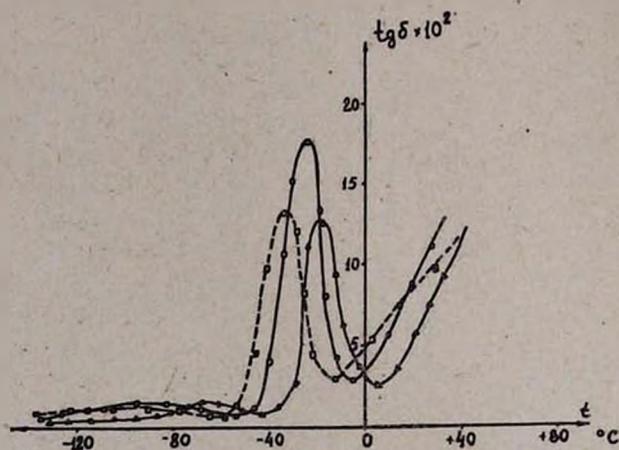


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ наиритов КР (○), П (□) и неопрена W (△) от температуры при частоте 1 кгц.

Области д. г. потерь для наиритов КР и П почти совпадают и охватывают интервал температуры -140 до -50° , а у неопрена W интервал от -80 до -50° .

Смещение д. г. потерь у наиритов П и КР в область более низких температур можно объяснить уменьшением межмолекулярных взаимодействий. По всей вероятности, это обусловлено тем, что в макромолекулах наиритов КР и П содержание звеньев 1,2, 3,4, 1,4-*цис* больше, чем в неопрене W. У неопрена W максимум $\text{tg } \delta_m$ смещен в область более высоких температур, что говорит о большой величине внутри- и межмолекулярных взаимодействий, приводящих к увеличению времени релаксации. Более узкая область д. г. потерь говорит о более высокой регулярности макромолекулы неопрена W. Эти релаксационные потери, видимо, в основном обусловлены ориентацией регулярно расположенных атомов хлора. Д. с. потери наиритов КР и П и неопрена W наблюдаются при различных температурах. Область максимума $\text{tg } \delta_m$ для наирита П смещена в сторону низких температур по сравнению с КР и неопреном W. Так например, $\text{tg } \delta_m$ для наирита П при частоте электрического поля 1000 гц наблюдается при -35° , для КР -25° , а для неопрена W -19° . Величины $\text{tg } \delta_m$ для рассмотренных каучуков также различны. Все это можно объяснить тем, что у этих полихлоропренов степени кристалличности, внутримолекулярные взаимодействия и величины релаксирующих сегментов различны. Для неопрена W характерна большая степень кристалличности и низкая эластичность и гибкость [9], что приводит к

смещению дипольно-эластических потерь в область высоких температур и уменьшению величины $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$.

На рисунке 4 приведены кривые зависимости диэлектрической проницаемости наиритов КР, П и неопрена W от температуры. Из кривых видно, что в стеклообразном состоянии диэлектрическая проницаемость для каждого полимера почти постоянна, а по величине

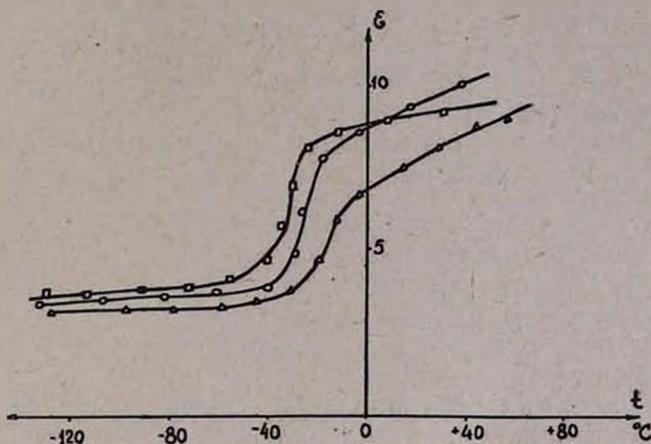


Рис. 4. Зависимость ϵ наиритов КР (\circ), П (\square) и неопрена W (\triangle) от температуры при частоте 1 кГц.

они ненамного отличаются друг от друга. Однако, надо заметить, что в стеклообразном состоянии мы имеем не только деформационную поляризацию, но и релаксационную, обусловленную движением боковых полярных заместителей. Начиная с определенной температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При этом в поляризации участвуют также сегменты макроцепи. По точкам начала роста диэлектрической проницаемости можно определить начало интервала температуры стеклования исследованных каучуков. Они оказались равными: для наирита П (-45°), КР (-35°) и неопрена W (-25°), что удовлетворительно совпадает с данными, измеренными методом деформации.

У всех исследованных каучуков величина $\text{tg } \delta_m$ д. с. потерь намного больше $\text{tg } \delta_m$ д. г. потерь. В области положительных температур для всех каучуков имеем экспоненциальный рост диэлектрических потерь, обусловленный сквозной проводимостью, удовлетворяющей [8] соотношению:

$$\text{tg } \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{12} \gamma_{\text{скв}}}{\epsilon' \cdot f},$$

где $\gamma_{\text{скв}}$ — сквозная электропроводность, f — частота электрического поля.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 VIII 1965

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ՝ ՆԱԻՐԻՏՆԵՐԻ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ցու. Կ. Կարալյան և Լ. Գ. Մելիֆոնյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք քլորապրենային կաուչուկ-
ների (նաիրիտ КР, П և նեոպրեն W) դիելեկտրիկային հատկութիւնները
չբրմաստիճանային լայն միջակայքում ($-150 \div +50^\circ$):

Քլորապրենային կաուչուկներում դիտված են երկու տեսակի դիպոլային
կորուստներ՝ դիպոլ-ռադիկայային և դիպոլ-էլաստիկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Менделеева, 6, 404 (1961).
2. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Усп. хим., 29, 864 (1960).
3. R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 63, 378 (1941).
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, ЖТФ, 26, 1723 (1956).
5. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ, 22, 759 (1952).
6. В. П. Петросян, А. В. Джамбарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 421 (1963).
7. К. Э. Фаттахов, ЖТФ, 22, 313 (1952).
8. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков, ГИТЛ, Москва—Ленинград, 1949.
9. Н. Л. Кэптон, Неопрены, ГНТИ, Москва—Ленинград, 1958.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.422.15+54-145+546.284+546.32

Физико-химические свойства растворов
силикатов натрия и калия

IV. Упругость паров растворов силиката калия

Г. Г. Бабаян и С. С. Мурадян

Произведено определение упругости паров растворов силиката калия в широком интервале концентраций, модуля и температуры (модуль $\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 0,5; 1; 2; 3$ и нормальностью для каждого модуля 0,5, 1; 2; 3; 5 N). Опыты проводились при температуре 20, 40, 60 и 70°C.

Установлена зависимость упругости паров силиката калия от температуры, концентрации и модуля раствора.

На основании данных упругости пара растворов произведен расчет температурной депрессии растворов силиката калия, активности и коэффициента активности воды в этих растворах.

Данные по упругости паров растворов силиката калия представляют интерес как с точки зрения выяснения некоторых вопросов природы силикатных растворов калия, так и расчета ряда физико-химических констант (депрессия, температура кипения, активность и др.).

В литературе эти сведения отсутствуют.

Экспериментальная часть

Упругость паров растворов силиката калия определялась по ранее описанной методике [1]. Растворы силиката калия с отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 0,5; 1; 2$ и 3 и нормальностью (по K_2O) для каждого модуля 0,5; 1; 2; 3 и 5 готовились путем растворения кремневой кислоты марки „ХЧ“ в растворе едкого кали.

Для уточнения составов приготовленных растворов производился их химический анализ. Опыты проводились при температуре 20, 40, 60 и 70°C.

Из экспериментальных данных видно, что упругость паров растворов силиката калия (табл. 1) с повышением температуры повы-

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

Модуль $\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$	Нормальность в г/л по K_2O	Температура измерения в °С	Давление пара в мм рт. ст.	Температурная депрессия в °С	Активность воды	Коэффициент активности воды	Модуль $\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$	Нормальность в г/л по K_2O	Температура измерения в °С	Давление пара в мм рт. ст.	Температурная депрессия в °С	Активность воды	Коэффициент активности воды	
0,39	0,66	20,00	17,5	0,100	99771,0030	2,29	0,47	20,00	17,50	0,10	0,99771,00220	0,99771,00220	1,00220	
		40,04	52,7	0,840	95260,9589			40,00	53,38	0,60	0,96490,9692			0,96490,9692
		60,08	138,52	1,680	92710,9327			60,00	139,50	1,50	0,93370,9379			0,93370,9379
70,00	213,44	2,100	91330,9188	70,02	215,06	1,92	0,92020,9243	0,92020,9243						
0,46	1,13	20,00	17,2	0,300	98060,9905	2,18	0,99	20,00	17,30	0,20	0,98630,9949	0,98630,9949	0,9949	
		40,00	50,42	1,700	91140,9207			40,00	52,82	0,90	0,95480,9631			0,95480,9631
		60,04	136,54	2,040	91320,9225			60,00	137,86	1,70	0,92270,9306			0,92270,9306
70,04	211,12	2,340	90330,9125	70,00	213,42	2,10	0,91320,9212	0,91320,9212						
0,46	2,24	20,00	17,000	0,500	96920,9878	2,24	1,94	20,00	17,00	0,50	0,96920,9844	0,96920,9844	0,9844	
		40,02	49,022	2,220	88610,9032			40,00	50,92	1,50	0,92040,9348			0,92040,9348
		60,00	131,922	2,700	88300,9001			60,00	136,34	2,00	0,91250,9268			0,91250,9268
70,04	206,16	2,940	88150,8982	70,00	212,00	2,20	0,90710,9213	0,90710,9213						
0,48	3,25	20,00	15,60	2,000	88940,9127	2,34	2,80	20,00	16,40	1,10	0,93500,9551	0,93500,9551	0,9551	
		40,00	47,34	2,960	85600,8783			40,00	50,20	1,80	0,90740,9299			0,90740,9299
		60,06	127,84	3,400	85570,8781			60,00	133,64	2,00	0,89450,9137			0,89450,9137
70,04	199,90	3,640	85410,8764	70,00	207,92	2,70	0,88920,9083	0,88920,9083						
0,49	5,21	20,00	14,00	3,600	79820,8296	2,29	4,76	20,00	15,90	1,50	0,90650,9361	0,90650,9361	0,9361	
		40,00	42,50	4,900	78840,7985			40,00	47,52	2,80	0,88370,9128			0,88370,9128
		60,00	114,24	5,700	76460,7946			60,02	130,63	3,02	0,87380,9025			0,87380,9025
70,00	178,20	6,100	76250,7924	70,06	206,53	3,06	0,85900,8873	0,85900,8873						
1,17	0,46	20,00	17,200	0,300	98060,9847	3,30	0,46	20,06	17,60	0,06	1,00301,0070	1,00301,0070	0,0070	
		40,00	51,78	1,200	93600,9399			40,00	53,36	0,60	0,96450,9684			0,96450,9684
		60,00	137,40	1,800	91960,9234			60,00	142,18	1,10	0,95160,9555			0,95160,9555
70,00	213,00	2,200	91140,9159	70,02	219,24	1,52	0,93810,9426	0,93810,9426						
1,12	0,98	20,00	17,000	0,550	96920,9777	3,36	0,90	20,00	17,50	0,10	0,99771,0050	0,99771,0050	1,0050	
		40,00	51,20	1,400	92550,9336			40,00	52,68	0,90	0,95220,9596			0,95220,9596
		60,00	136,50	2,000	91360,9216			60,00	140,02	1,40	0,93720,9444			0,93720,9444
70,02	211,46	2,320	90480,9127	70,02	217,42	1,72	0,93030,9375	0,93030,9375						
1,16	1,90	20,00	16,700	0,800	96210,9670	3,26	1,78	20,00	17,10	0,40	0,97490,9888	0,97490,9888	0,9888	
		40,00	50,50	1,700	91280,9273			40,00	51,96	1,10	0,93320,9526			0,93320,9526
		60,02	135,34	2,220	90580,9202			60,02	138,18	1,72	0,92490,9381			0,92490,9381
70,00	209,18	2,500	89500,9090	70,00	214,52	2,00	0,91790,9310	0,91790,9310						
1,10	2,87	20,00	16,30	1,200	92930,9510	3,17	2,83	20,00	16,50	1,00	0,94070,9608	0,94070,9608	0,9608	
		40,00	49,50	2,000	89470,9156			40,00	50,36	1,70	0,91390,9336			0,91390,9336
		60,00	130,00	3,000	87010,8845			60,00	136,42	2,00	0,91310,9327			0,91310,9327
70,02	202,00	3,320	86430,8945	70,04	211,52	2,34	0,90500,9245	0,90500,9245						
0,84	4,73	20,00	15,60	2,000	88940,9209	2,78	4,97	20,00	16,10	1,40	0,91790,9476	0,91790,9476	0,9476	
		40,00	45,52	3,600	88280,8520			40,00	48,32	2,50	0,87340,9017			0,87340,9017
		60,00	122,20	4,300	81790,8470			60,00	130,30	3,00	0,87210,9003			0,87210,9003
70,02	191,44	4,520	79600,8400	70,02	203,50	3,22	0,87070,8988	0,87070,8988						

шается, а с увеличением нормальности раствора уменьшается. Зависимость упругости пара от нормальности при постоянной температуре изображается прямой линией. При изменении температуры прямые линии располагаются почти параллельно друг другу (табл. 2).

Таблица 2
Таблица уравнений прямой линии

Модуль	Температура измерения в °С	Уравнение прямой
0,49	20,00	$P = -1,285 N + 22,99$
0,49	40,00	$P = -0,427 N + 23,11$
0,49	60,00	$P = -0,185 N + 26,13$
0,49	70,00	$P = -0,132 N + 28,71$
1,10	20,00	$P = -2,812 N + 48,87$
1,10	40,00	$P = -0,718 N + 37,68$
1,10	60,00	$P = -0,296 N + 41,17$
1,10	70,02	$P = -0,208 N + 44,82$
2,18	20,00	$P = -2,812 N + 49,80$
2,18	40,00	$P = -0,768 N + 41,50$
2,18	60,00	$P = -0,503 N + 70,67$
2,18	70,00	$P = -0,526 N + 113,63$
3,17	20,00	$P = -3,00 N + 53,30$
3,17	40,00	$P = -0,892 N + 48,10$
3,17	60,00	$P = -0,378 N + 54,25$
3,17	70,04	$P = -0,285 N + 62,99$

Из кривых, показывающих зависимость упругости пара от модуля раствора, видно, что с повышением температуры при более низких нормальностях (0,5; 1) наблюдается сла-

бый минимум при модуле $\frac{SiO_2}{K_2O} = 1$. С увеличением нормальности минимум переходит в максимум и сдвигается в сторону модуля 2 (рис. 1).

На основании данных по упругости пара растворов силиката калия была рассчитана температурная депрессия. Найденная величина давления откладывалась на оси давления кривой чистой воды и при этом определялась температура. Разница температур, полученная для раствора и воды, составляла искомую величину.

Из кривых (рис. 2, табл. 1) видно, что изменение депрессии с изменением модуля раствора небольшое, в то время как с повышением концентрации едкого кали депрессия увеличивается.

С повышением температуры величина депрессии также возрастает и доходит до $6,0^\circ$.

С учетом данных по упругости пара растворов силиката калия был произведен расчет активности и коэффициента активности воды этих растворов. Коэффициент активности с повышением модуля ра-

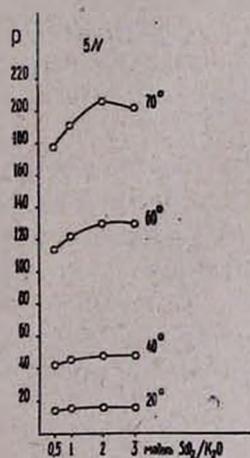


Рис. 1.

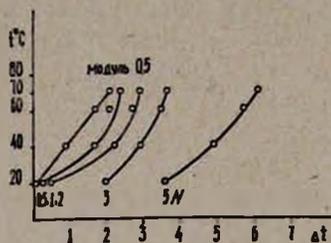


Рис. 2.

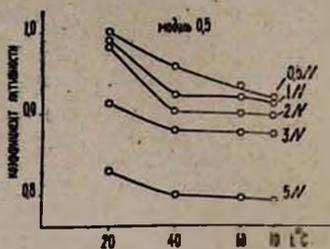


Рис. 3.

створа возрастает, приближаясь к единице. С увеличением нормальности раствора и температуры происходит уменьшение коэффициента активности (рис. 3).

Ереванский научно-исследовательский институт химии Госхимкомитета СССР

Поступило 10 V 1965

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԳԻՄՄԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

IV. Կալիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշիների առաձգականությունը

Հ. Գ. Բաբայան և Ս. Ս. Մուրադյան

Ա մ փ ո փ ու ռ

Տվյալ աշխատանքում կատարվել է կալիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշիների առաձգականության չափումը կոնցենտրացիայի, մոդուլի և ջերմաստիճանի լայն միջակայքում:

($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,5, 1, 2, 3$ և ամեն մի մոդուլի համար $0,5, 1, 2, 3, 5$ Ն): Փորձերը կատարվել են $20, 40, 60$ և 70°C ջերմաստիճաններում:

Հաստատված է կալիումի սիլիկատի լուծույթների գոլորշիների առաձգականության կախումը լուծույթի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և մոդուլից:

Գոլորշիների առաձգականության տվյալների հիման վրա կատարվել են լուծույթի ջերմաստիճանային դեպրեսիայի, ակտիվության և ակտիվացման գործակցի հաշվումները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян, Э. Б. Оганесян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 290 (1964).

Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочно-кремнеземистых растворов. II.

Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян и Н. С. Власова

Изучено влияние температуры кристаллизации, модуля $\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$, концентрации щелочно-кремнеземистого раствора натрия и калия и количества затравки на величину полученного кристалла девятиводного метасиликата натрия. Опыты показывают, что с увеличением концентрации раствора происходит уменьшение величины кристаллов, в то время как изменение модуля $\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ практического значения не имеет.

С повышением температуры кристаллизации от 7 до 30° происходит увеличение величины кристаллов; показано, что оптимальное количество составляет 4 г/л раствора.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению выделения девятиводного метасиликата натрия из щелочно-кремнеземистого раствора [1], в литературе полностью отсутствуют сведения о влиянии температуры кристаллизации, модуля $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$, концентрации щелочно-кремнеземистого раствора и количества затравки на скорость кристаллизации и величину получаемых кристаллов. Изучение этих моментов представляет интерес, в частности, для подбора соответствующих режимов при получении девятиводного метасиликата натрия на вакуум-кристаллизационной установке.

Экспериментальная часть

Исходными продуктами для приготовления растворов были метасиликат натрия марки „ЧДА“ и едкий натр и кали марки „Ч“. Ячейки с пересыщенными растворами устанавливались в термостат, где температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Осуществлялось непрерывное перемешивание; число оборотов мешалки (125 об/мин) поддерживалось постоянным путем подключения мотора в сеть через стабилизатор напряжения. Жидкая фаза отделялась от осадка фильтрованием, фильтрат и осадок подвергались химическому анализу. Во всех опытах осадок имел состав $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кристаллооптиче-

ским анализом определялась максимальная, минимальная и средняя величина кристаллов.

Влияние модуля $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$ раствора на величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия. Были приготовлены растворы с соотношением $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}} = 0,56; 0,61; 1,09; 1,40; 1,72; 2,20; 2,40$. При этом общая щелочность сохранялась примерно в пределах — 250 г/л, содержание кремнезема в растворе колебалось в пределах 100 г/л. Кристаллизация велась при температуре 15°, количество затравки 2 г, время выдержки 5 часов. Несмотря на некоторую неточность, неизбежную при определении средней величины кристаллов, наблюдается вполне определенная закономерность, показывающая, что с увеличением модуля $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$ не наблюдается заметного изменения размеров кристаллов (рис. 1). Следует указать, что содержание кремнезема в растворе после выделения девятиводного метасиликата натрия с увеличением модуля $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$ уменьшается с 80,4 г/л при 0,56 до 10,2 г/л при 4,87.

Таблица 1

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

Весовое отношение NaOH/KOH	Плотность исходного р-ра	Состав исходного р-ра в г/л				Плотность р-ра после кристаллизации	Состав р-ра после кристаллизации в г/л				Величина кристаллов в микронах		
		общая щелочность по Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O		общая щелочность по Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	максим.	миним.	средняя
0,56	1,380	243,9	102,4	108,0	206,0	1,350	236,2	80,4	106,5	196,6	350	50	160
0,50	1,350	224,1	100,7	95,4	227,0	1,320	215,9	76,3	68,9	222,8	650	50	200
0,50	1,350	208,0	95,5	90,7	184,2	1,300	198,0	75,1	65,1	204,3	500	50	220
0,54	1,290	182,8	91,4	78,8	187,4	1,276	171,7	68,9	51,7	181,9	600	30	300
1,09	1,358	230,0	91,2	152,0	142,7	1,267	192,0	21,1	78,5	154,5	400	20	280
1,09	1,320	210,0	83,7	130,2	140,7	1,241	170,2	21,1	64,2	160,6	350	40	350
1,09	1,265	171,6	72,7	84,8	131,6	1,214	145,3	20,7	4,63	150	400	25	380
1,40	1,375	258,2	99,7	171,0	132,3	1,313	247,9	21,5	138,4	165,9	320	20	160
1,40	1,373	230,0	93,5	192,0	138,2	1,268	183,5	21,3	96,7	86,8	350	20	220
1,40	1,370	218,3	87,3	212,0	72,3	1,242	173,8	22,8	92,7	122,8	300	20	240
1,40	1,368	197,2	73,8	123,1	85,0	1,200	158,7	23,4	92,7	100,0	720	20	260
4,87	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	1,283	233,3	14,1	185,5	72,4	320	20	120
4,87	1,313	228,6	85,7	188,7	60,4	1,330	190,0	9,2	158,3	48,0	650	40	250
4,87	1,293	214,1	78,5	183,5	46,5	1,209	181,7	11,4	151,7	44,9	400	20	300
4,87	1,263	169,1	72,1	141,8	41,5	1,189	138,4	10,3	111,3	41,0	450	20	340

Изучение влияния концентрации раствора на рост кристаллов производилось при постоянном модуле; щелочность раствора менялась в пределах примерно 160—250 г/л. Температура кристаллизации 15°, количество затравки 2 г/л, время выдержки 5 часов. Независимо от модуля раствора (табл. 1) наблюдается общая законо-

мерность: с разбавлением раствора происходит значительное увеличение размера кристаллов; так например, при изменении щелочности раствора с 243,9 до 160 г/л Na_2O происходит почти двукратное увеличение размера кристаллов (с 160 до 300 микрон); аналогичная картина наблюдается и при других модулях. Таким образом, наиболее благоприятной концентрацией для получения метасиликата натрия является концентрация, примерно 210—220 г/л Na_2O .

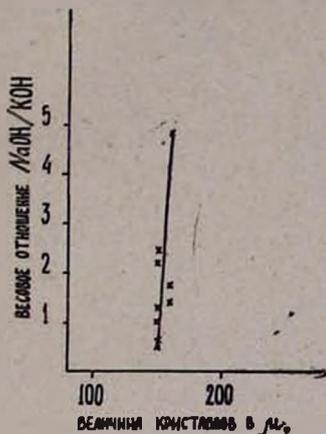


Рис. 1.

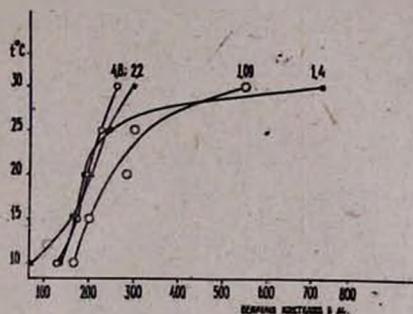


Рис. 2.

Изучение влияния температуры на величину кристаллов метасиликата натрия производилось при температурах 7, 10, 15, 20, 25, 30° и отношении $\text{NaOH}/\text{KOH} = 0,56, 1,09, 1,26, 1,40, 1,72, 2,20, 2,40, 4,87$ (рис. 2). При модуле 0,56 изменение температуры кристаллизации с 7 до 25° приводит к трехкратному увеличению размера кристаллов; примерно аналогичная зависимость наблюдается при изменении щелочного модуля. Эта зависимость имеет важное значение для получения крупных кристаллов девятиводного метасиликата натрия, что, в свою очередь, обеспечивало бы высокую производительность центрифуги. Итак, необходимо процесс кристаллизации начать с 25—30° с дальнейшим медленным охлаждением до 10° для более полного выделения метасиликата натрия.

Для исследования влияния количества затравки на величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия был приготовлен ряд растворов с различными модулями. Опыты проводились при 15°, экспозиция — 5 часов. При модуле раствора $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}} = 0,52$ (табл. 2)

оптимальным количеством затравки можно считать 4 г/л раствора (при этом величина кристалла составляет 210 микрон), в то время как при модуле раствора 1,09 достаточно уже иметь затравку в количестве 1 г/л, чтобы обеспечить рост крупных кристаллов (210 микрон). Почти такая же закономерность соблюдается при модулях 1,4; 2,2; 4,87.

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

Таблица 2

Весовое отношение NaOH/KOH	Плотность исходного р-ра	Состав исходного р-ра в г/л				К-во затравки в г/л	Плотность фильтрата	Состав р-ра после кристаллизации в г/л				Величина кристаллов в микронах		
		общая щелочность по Na_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O			общая щелочность по Na_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O	максим.	миним.	средняя
0,52	1,375	252,0	108,2	110,6	211,8	1	1,345	241,5	83,4	81,5	246,3	500	40	150
0,52	1,380	252,0	108,2	110,6	211,8	2	1,350	236,2	80,4	106,5	196,6	350	50	150
0,52	1,380	261,4	115,9	110,7	228,4	4	1,345	225,9	81,8	73,6	230,7	700	40	210
0,52	1,375	246,6	109,5	90,7	236,2	6	1,347	241,4	83,5	82,8	240,1	750	20	200
0,52	1,375	246,0	110,15	90,1	281,1	8	1,345	239,7	84,7	92,7	223,1	1000	70	250
0,52	1,375	250,4	108,5	110,6	211,8	10	1,347	238,1	88,9	87,4	228,4	700	40	250
0,52	1,375	238,9	114,6	100,7	209,5	14	1,325	222,8	74,0	66,9	236,2	1300	50	300
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	1	1,290	218,1	28,3	118,7	158,2	350	20	210
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	2	1,292	220,3	27,5	120,5	151,2	400	20	230
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	4	1,300	232,4	29,3	121,2	168,5	440	40	250
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	6	1,293	215,0	26,1	110,6	158,2	350	25	220
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	8	1,300	230,0	27,0	119,9	166,9	400	40	200
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	10	1,291	223,3	27,2	115,2	163,8	350	20	160
1,09	1,375	268,1	101,5	178,3	136,2	14	1,295	218,4	27,3	111,9	161,4	480	20	180
1,40	1,375	259,2	99,7	170,9	132,3	1	1,311	246,9	27,0	134,1	167,8	280	20	140
1,40	1,375	259,2	99,7	170,9	132,3	2	1,313	247,9	26,5	138,4	165,9	320	20	160
1,40	1,375	259,1	99,7	170,9	132,3	4	1,321	249,0	28,8	132,1	177,2	320	30	120
1,40	1,375	259,1	99,7	170,9	132,3	6	1,322	244,3	29,3	132,5	169,4	220	20	120
1,40	1,375	259,1	99,7	170,9	132,3	8	1,322	241,4	30,5	121,9	181,1	400	20	160
1,40	1,375	259,1	99,7	170,9	132,3	10	1,312	241,3	29,0	128,5	170,9	350	20	200
1,40	1,375	259,1	99,7	170,9	132,3	14	1,318	241,3	28,4	127,8	171,5	280	30	200
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	1	1,265	197,4	20,7	108,0	135,4	320	30	160
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	2	1,295	198,9	19,8	103,3	144,9	300	20	150
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	4	1,273	212,8	23,2	104,6	164,9	320	30	160
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	6	1,277	209,7	28,4	114,6	144,1	320	30	160
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	8	1,275	216,0	27,2	119,9	145,6	480	30	160
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	10	1,270	206,0	28,2	108,0	140,9	320	30	160
2,20	1,362	251,4	101,7	191,4	90,8	14	1,265	208,9	16,9	129,4	120,5	240	30	160
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	1	1,283	233,3	14,1	185,5	72,4	320	20	120
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	2	1,279	218,4	10,0	182,2	54,9	320	16	130
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	4	1,282	234,3	12,4	186,9	72,5	190	20	110
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	6	1,280	223,4	13,1	179,0	67,4	530	20	120
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	8	1,280	239,7	12,0	191,9	72,4	450	20	120
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	10	1,280	228,7	14,5	180,9	72,4	400	20	140
4,870	1,355	256,0	96,6	223,3	49,6	14	1,281	232,1	20,8	198,8	51,0	250	-10	100

Таким образом, для получения более крупных кристаллов, независимо от модуля раствора, необходимо подавать затравку в количестве 4 г/л.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Госхимкомитета СССР

Поступило 11 V 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՍԻԼԻԿԱՅՈՂԻ ՇԻՄԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎՈՂ
ԻՆՇ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ԲՅՈՒՐԵՂԱԶՈՒՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՎՐԱ: II.

Լ. Գ. Բաբայան, Վ. Դ. Գալստյան և Ն. Ս. Վլադսովա

Ա մ փ ո փ ու մ

Գրականության մեջ բացակայում են նատրիումի մետասիլիկատի ստացվող բյուրեղների մեծության վրա ջերմաստիճանի, սիլիկահողի նատրիումական և կալիումական հիմնային լուծույթների կոնցենտրացիայի և բյուրեղացման կենտրոնների քանակության ազդեցության վերաբերյալ:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ լուծույթի կոնցենտրացիայի մեծանալով փոքրանում են $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի գոյացող բյուրեղները, մինչդեռ NaOH/KOH մոդուլի փոփոխությունը 0,58—4,87 միջակայքում գործնականորեն չի ազդում:

Բյուրեղացման ջերմաստիճանը 7-ից 30°-ի բարձրացնելիս, ստացվում են 2—2,5 անգամ ավելի մեծ բյուրեղներ:

Բյուրեղացման կենտրոնների ավելացումը 2—14-ով ցույց է տալիս, որ բյուրեղացման կենտրոնների օպտիմալ քանակությունը կազմում է 4 գ/լ լուծույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 382 (1964).

Спектрофотометрическое определение молибдена

В. М. Тараян и А. Н. Погосян

Для спектрофотометрического определения молибдена использован максимум светопоглощения его хлоридного комплекса при 305 м.мк. Определение осуществляется в 5 N по HCl растворах. Подчинение закону Бугера—Ламберта—Бера наблюдается в интервале концентраций $8 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ М. Вольфрам, никель, кобальт, хром, марганец, ванадий и медь не мешают. Железо мешает. Метод рекомендуется для определения молибдена в присутствии вольфрама.

Спектрофотометрическими измерениями в ультрафиолетовой и видимой области спектра установлено, что пентавалентный молибден в солянокислых растворах образует три различных хлоридных комплекса. Определен состав этих комплексов и рассчитаны приближенные значения констант равновесия соответствующих реакций [1]. Исследовано также спектрофотометрическое поведение других оксигалогенидов молибдена и вольфрама [2].

Данная статья имеет целью выяснить применимость реакций образования одного из хлоридных комплексов молибдена (V) для спектрофотометрического определения молибдена в ультрафиолетовой области спектра.

Экспериментальная часть

Растворы пентавалентного молибдена получались восстановлением 0,01 М растворов молибдата аммония в 1,5 N HCl добавлением избытка 0,025 М раствора солянокислого гидразина [3]. Процесс количественного восстановления Mo (VI) в Mo (V) завершается в течении 10 минут, в особенности, если раствор, содержащий молибдат, добавлять к нагретому до кипения раствору солянокислого гидразина. Все измерения выполнялись на спектрофотометре СФ-4а. Для определения оптимальной (при фотометрическом определении молибдена) кислотности были исследованы спектры поглощения хлоридного комплекса молибдена (V) в ультрафиолетовой области спектра, в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 1).

Приведенные результаты показывают, что максимум оптической плотности на кривых светопоглощения наблюдается при длине волны в 305 м.мк*. Одновременно, оптическая плотность исследуемых ра-

* Максимум при 240 м.мк ввиду его малой избирательности, по-видимому, не представляет практического интереса.

створов в заметной мере возрастает с повышением концентрации соляной кислоты, что вполне согласуется с литературными данными [1]. В качестве наиболее подходящей была избрана 5—6 н по HCl концентрация исследуемого раствора молибдена (V), поскольку дальнейшее повышение концентрации кислоты практического значения не имело. В указанных условиях состав образующегося хлоридного комплекса молибдена (V), по данным Бабко и Гетьман, отвечает формуле MoOCl_4^- или MoOCl_5^{2-} [1].

В связи с основной целью данного исследования была проверена подчиняемость испытуемых растворов, содержащих вышеуказанный хлоридный комплекс молибдена (V), закону Бугера—Ламберта—Бера (рис. 2). Соответствующими опытами было показано, что исследуемый комплекс молибдена подчиняется основному закону фотометрии в пределах концентрации $8 \cdot 10^{-6}$ М — $2 \cdot 10^{-4}$ М.

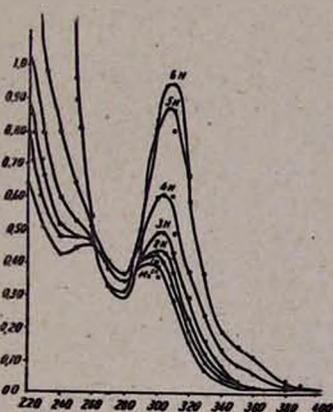


Рис. 1. Кривые светопоглощения хлоридного комплекса Mo^V в 1—6 н HCl. $[\text{Mo}^V] = 2 \cdot 10^{-4}$ М.

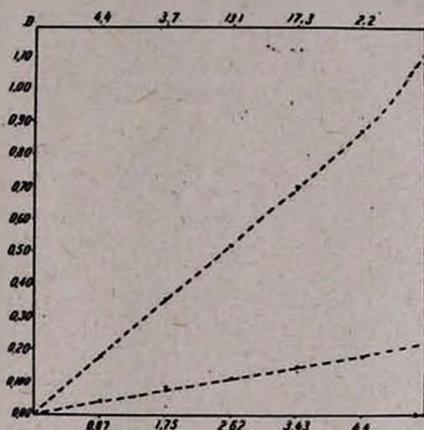


Рис. 2. Подчиняемость растворов хлоридного комплекса Mo^V закону Ламберта—Бугера—Бера (в среде 5 н HCl, в отсутствии и присутствии вольфрама (VI):

$$[\text{Mo}^V] = 0,87-22 \text{ мкг/мл.}$$

$$[\text{W}^{VI}] = 200 \text{ мкг/мл.}$$

Таким образом, указанное комплексное соединение молибдена (V) может быть применено для спектрофотометрического определения молибдена. Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V) в 5 н по HCl растворах, при длине волны 305 мкм (рассчитанное по калибровочной кривой) равно 4300.

Несомненный интерес представлял вопрос: как будут влиять на указанное спектрофотометрическое определение молибдена обычно сопровождающие его ионы вольфрама, никеля, хрома, марганца, ванадия, меди, титана, железа, кобальта. Поэтому были сняты

кривые светопоглощения растворов, содержащих эти элементы в области спектра, представляющей интерес для спектрофотометрического определения молибдена, т. е. в ультрафиолете (220—440 мкм).

Результаты, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что из перечисленных элементов фотометрическому определению молибдена, в виде его хлоридного комплекса, будет мешать, главным

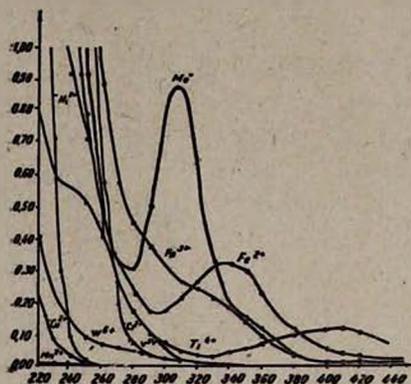
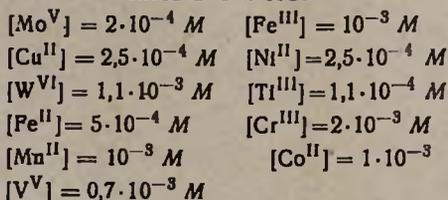


Рис. 3. Кривые светопоглощения хлоридного комплекса Mo^{V} и одновременно присутствующих других элементов в 5 н HCl .



образом, железо. С другой стороны, несомненный интерес представляет то обстоятельство, что вольфрам в описанных условиях не мешает фотометрическому определению молибдена, хотя и значительно превосходит молибден по своей концентрации*. Это может быть положено в основу спектрофотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 16 VI 1965

* Дальнейшее повышение концентрации вольфрама (выше 10^{-3} M) приводит к образованию осадка вольфрамовой кислоты, что повышает оптическую плотность испытуемого раствора.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Վ. Մ. Թառայան և Ա. Ն. Պողոսյան

Ա մ ֆ ո ֆ ո ս մ

Ցուլց է տրված մոլիբդենի սպեկտրաֆոտոմետրիկ որոշման հնարավորությունը սպեկտրի ուլտրամանուշակագուլն մարզում: Այդ նպատակով Mo^{VI} -ը վերականգնվում է աղաթթվի միջավայրում, աղաթթվային հիդրազինով: Առաջացած մոլիբդենի քլորիդային կոմպլեքսի առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է ալիքի 305 մմ կերպարության ժամանակ: Կոմպլեքսի մարման մոլային գործակիցը 4300 է: Մոլիբդենի քլորիդային կոմպլեքսների լուծույթները ենթարկվում են Բերի օրենքին $8 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ M կոնցենտրացիայի սահմաններում: Որոշումն իրագործելի է վոլֆրամի, պղնձի, նիկելի, կոբալտի, քրոմի, մանգանի, վանադիումի ներկալուծվածք: Երկաթը խանգարում է:

Մեթոդը կարելի է կիրառել վոլֆրամի ներկալուծվածք մոլիբդենի որոշման նպատակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).
2. E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Fowles, R. G. Williams, D. A. Edwards, J. Chem. Soc., 1963, 4649.
3. А. И. Бусев, Чжан Фан, ЖАХ, 14, 445 (1959).

Исследование реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом

Ж. М. Арстамян и В. М. Тараян

Исследована реакция восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом натрия в зависимости от основных факторов: кислотности среды, температуры и продолжительности процесса восстановления.

Установлено, что практически количественное восстановление селенистой кислоты имеет место в 5—7 н растворах HCl при температуре 50—60° через 30 минут, а при кипячении раствора — через 15—20 минут.

Теллуристая кислота восстанавливается в 0,5—4,0 н растворах HCl при температуре свыше 70°. Дробное восстановление селенистой кислоты в присутствии теллуристой протекает в 6—7 н по HCl растворах при нагревании до 50—60°. Полнота выделения селена достигается через час. В 6 н растворе HCl реакция восстановления теллуристой кислоты гипофосфитом катализируется Cu^{2+} даже при комнатной температуре, а реакция восстановления селенистой кислоты катализируется при нагревании до 60°.

При совместном присутствии золота, селена и теллура золото восстанавливается как в условиях восстановления селенистой, так и теллуристой кислоты и мешает разделению селена и теллура.

Наиболее распространенные способы выделения и определения селена и теллура основаны на восстановлении селенистой и теллуристой кислот до элементарного селена и теллура. Для этой цели, наряду с другими широко известными восстановителями, был предложен и гипофосфит натрия, применявшийся многими авторами при определении селена и теллура в меди [1], селена в стали [2], теллура в Sb—Pb сплавах [3] и т.д.

Рекомендуемые в литературе условия обеспечивают лишь количественное отделение суммы селена и теллура от сопутствующих элементов. Дальнейшее разделение селена от теллура проводят либо солянокислым гидразином, либо сернистым газом.

Возможность дробного восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом натрия никем не изучалась. С целью выяснения возможности указанного дробного восстановления нами исследован процесс восстановления микроколичеств селена и теллура гипофосфитом натрия в зависимости от основных факторов: кислотности среды, температуры и продолжительности восстановления.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами селена и теллура, обычно содержащимися в сульфидных рудах. В качестве восстановителя применялся свежеприготовленный 15%-ный раствор гипофосфита натрия. Выделяющиеся осадки селена или теллура растворялись общеизвестным методом, и далее в полученном растворе селен и теллур определялись фотометрически.

Для изучения влияния кислотности была поставлена серия опытов в довольно большом интервале кислотности (0,5—8,0 н по HCl* растворы), при комнатной температуре (рис. 1).

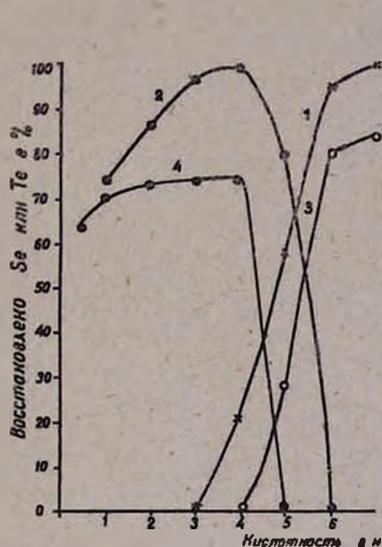


Рис. 1. Восстановление селенистой или теллуристой кислоты в зависимости от кислотности (при комнатной температуре). Количество Se = 0,2 мг, Te = 0,2 мг.

1. Se фильтр. через 24 часа
2. Te 24 часа
3. Se 2 часа
4. Te 2 часа

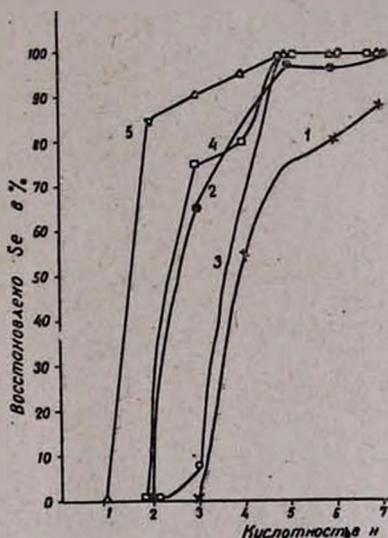


Рис. 2. Зависимость восстановления селенистой кислоты от температуры (осадок отфильтрован через 2 часа). 1. 30—40°, 2. 40—50°, 3. 50—60°, 4. нагревание до кипения, 5. кипячение в течение 3 минут.

Из приведенных кривых следует, что практически количественное восстановление селенистой кислоты наблюдается в 6—7 н по HCl растворах. Однако при комнатной температуре реакция протекает медленно (рис. 1, кр. 1, 3); поэтому дальнейшие опыты проводились при нагревании до 30—80°C, а также при непродолжительном кипячении раствора — в течении трех минут (см. рис. 2).

* Гипофосфит натрия окисляется азотной кислотой, а в сернокислой среде реакция восстановления селенистой кислоты замедляется [4].

Из данных, приведенных на рисунке 2, следует, что с повышением температуры процесс восстановления селенистой кислоты заметно ускоряется и в 5—7 н растворах HCl, практически количественно завершается за 2 часа. При указанной оптимальной кислотности для количественного восстановления селенистой кислоты достаточно и 30 минут при температуре 50—60°. Непродолжительное кипячение вдвое сокращает время, необходимое для восстановления селенистой кислоты. Аналогичные опыты проводились и с растворами, содержащими теллуристую кислоту. При этом оказалось, что теллуристая кислота практически количественно восстанавливается при комнатной температуре в 4 н растворе HCl до элементарного теллура (рис. 1, кр. 2). Повышение концентрации кислоты снижает процент

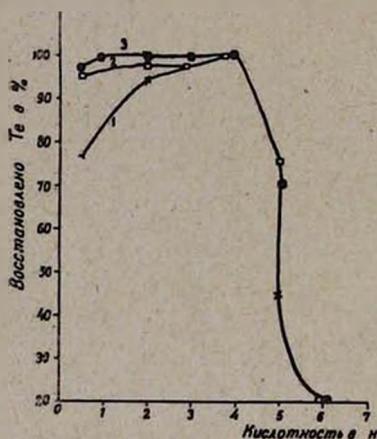


Рис. 3. Зависимость восстановления теллуристой кислоты от температуры (осадок отфильтрован через 2 часа). 1. 60—70°, 2. 70—80°, 3. кипячение в течении 3 минут.

Опыты проводили при 6—7 н кислотности, при которой теллур, будучи отдельно взят, не восстанавливается даже при высокой температуре (рис. 3). Оказалось, что при совместном их присутствии разделение осуществимо только в очень узком интервале температуры, а именно при 50—60°. Количественные данные получаются через час после осаждения (табл. 1).

Из сопутствующих элементов было исследовано влияние меди* (II), золота (III) и железа (III).

* Известно, что двухвалентная медь в присутствии достаточного количества соляной кислоты восстанавливается гипофосфорной кислотой до одновалентной, которая восстанавливает TeO_3^{2-} -ион до элементарного теллура. Последний осаждается с золотом или селеном [5].

Таблица 1
 Определение селена и теллура при совместном
 их присутствии

Взято в мг		Получено в мг		Относительная ошибка в %	
Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,100	0,150	0,100	0,150	0,00	0,00
0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00
0,300	0,150	0,295	0,150	-1,60	0,00
0,200	0,100	0,195	0,105	-2,50	+5,00
0,200	0,100	0,195	0,095	-2,50	-5,00
0,300	0,100	0,290	0,105	-3,30	+5,00
0,100	0,150	0,100	0,149	0,00	-0,60
0,200	0,200	0,195	0,195	-2,50	-2,50
0,300	0,200	0,300	0,200	0,00	0,00
0,100	0,200	0,100	0,195	0,00	-2,5

Медь, селен и теллур количественно и совместно осаждаются. По-видимому, медь катализирует процесс восстановления теллуристой кислоты. Для подтверждения этого предположения опыты были поставлены в интервале кислотности 6—7 и HCl с добавлением разных количеств меди (от 1—10 мг) и при различной температуре. Осадок теллура отфильтровывали через 15—30 минут. В указанных условиях практически количественное выделение теллура наблюдается через 15—20 минут (в присутствии 5—10 мг Cu), при комнатной температуре (рис. 4). При добавлении до 5 мг меди реакция ускоряется нагреванием до 70—80°.

Аналогичные опыты, проведенные с растворами, содержащими селенистую кислоту и медь, показали, что практически количественные данные получаются при кислотности 6—7 и, при температуре 50—60°. Осадок селена отфильтровывали через час после осаждения (рис. 5).

Как видно из рисунка 5, процесс восстановления селенистой кислоты в 5—7 и растворе HCl как в присутствии, так и в отсутствии меди протекает почти одинаково. При сравнительно низкой кислотности (2—5 и HCl) добавление меди не обеспечивает полного завершения реакции, хотя и заметно ускоряет процесс восстановления. При найденных оптимальных условиях (6 и HCl, $t = 60^\circ$) были поставлены опыты в зависимости от времени. Как видно из рисунка 6, в присутствии меди практически полное восстановление достигается через 20—25 минут после осаждения, т. е. гораздо быстрее, чем в ее отсутствие.

Таким образом, дробное восстановление селена и теллура в присутствии меди становится невозможным.

Для устранения мешающего влияния меди были проведены опыты как для предварительного отделения, так и для маскировки меди.

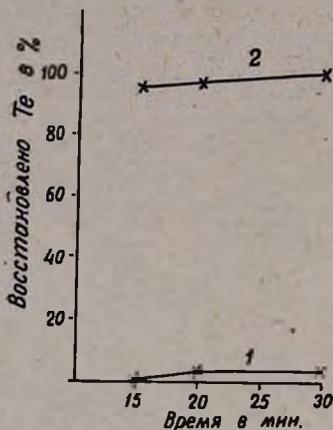


Рис. 4. Зависимость восстановления теллуристой кислоты от времени (6 н HCl, при комнатной температуре). 1. Без Cu^{2+} . 2. В присутствии Cu^{2+} .

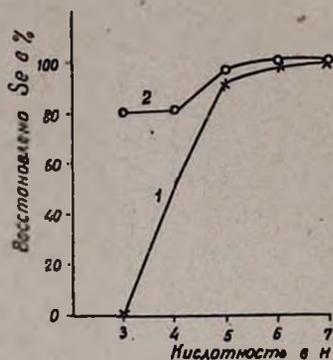


Рис. 5. Восстановление селенистой кислоты в зависимости от кислотности ($t = 50-60^\circ$, осадок отфильтрован через 1 час). 1. Без Cu^{2+} . 2. В присутствии Cu^{2+} .

Однако, все методы оказались применимы только при ограниченном количестве меди, а в минеральном сырье с неизвестным ее содержанием указанное предварительное отделение меди, по-видимому, будет не всегда осуществимо.

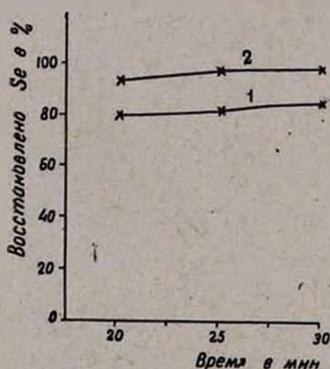


Рис. 6. Зависимость восстановления селенистой кислоты от времени ($t = 60^\circ$, 6 н HCl). 1. Без Cu^{2+} . 2. В присутствии Cu^{2+} .

Поскольку в присутствии меди выделение суммы селена и теллура можно провести в короткий промежуток времени, удобнее сначала выделить сумму селена и теллура, затем, растворяя осадок, вновь провести разделение селена и теллура гипофосфитом в оптимальных для них условиях. Поэтому осаждение суммы селена и теллура проводилось при температуре 80° , а фильтрование соответствующего осадка через 20—25 минут. Полученный осадок растворялся в соляной кислоте, содержащей несколько капель азотной кислоты. Затем селен осаждался гипофосфитом из

6—7 н раствора HCl, при температуре $50-60^\circ$. К фильтрату, перед осаждением теллура гипофосфитом, добавлялось 5—10 мг Cu^{2+} .

* В присутствии 10—40 мг меди.

Раствор нагревался до 70—80°, а осадок теллура отфильтровывался через 15—20 минут.

Опыты, проведенные на искусственных смесях, дали удовлетворительные результаты (табл. 2, опыты 1—16).

Золото, будучи отдельно взято, не осаждается в условиях восстановления селена даже при кипячении раствора, а в условиях восстановления теллура осаждается сразу. При совместном присутствии Se, Te и Au происходит осаждение золота как в условиях восстановления селена, так и теллура. Таким образом, дробное разделение селена и теллура в присутствии золота становится невозможным.

Указанному разделению железо (III) не мешает (табл. 2, опыты 1—10).

Таблица 2

Определение селена и теллура в искусственных смесях

№№ п/п	Взято в мг		Получено в мг		Относительная ошибка в %		Примечание
	Se	Te	Se	Te	Se	Te	
1	0,100	0,200	0,100	0,195	0,00	-2,50	в присутствии Fe ³⁺
2	0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00	.
3	0,300	0,100	0,305	0,100	+1,60	0,00	.
4	0,200	0,200	0,195	0,200	-2,50	0,00	.
5	0,100	0,150	0,100	0,150	0,00	0,00	.
6	0,200	0,100	0,195	0,100	-2,5	0,00	.
7	0,300	0,100	0,300	0,100	0,00	0,00	.
8	0,300	0,150	0,300	0,148	0,00	-1,30	.
9	0,200	1,150	0,190	0,148	-5,00	-1,30	.
10	0,200	0,150	0,190	0,150	-5,00	-0,00	.
11	0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00	.
12	0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00	.
13	0,200	0,150	0,200	0,145	0,00	-3,30	.
14	0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00	.
15	0,200	0,150	0,195	0,145	-2,50	-3,30	.
16	0,200	0,150	0,200	0,150	0,00	0,00	.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 19 VI 1965

ՍԵԼԵՆԱՅԻՆ և Վ ԹԵԼՈՒՐԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ՝

ՀԻՊՈՖՈՍՖԻՏՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ժ. Մ. Առաքաճյան և Վ. Մ. Թառայան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի հիպոֆոսֆիտով սելենալին և թելուրալին թթուների վերականգնման ունակցիան՝ կախված հիմնական գործոններից՝

միջավայրի թթվութիւնից, ջերմաստիճանից և վերականգնման ընթացակարգի տեսչութիւնից:

Հատատված է, որ սելենալին թթվի վերականգնումը գործնականում ընթանում է աղաթթվի 6—7 ն լուծույթում 50—60°-ում, 0,5 ժամում, եռացման պայմաններում՝ 0,25 ժ. ընթացքում: Թեւուրալին թթուն վերականգնվում է 0,5—4 ն աղաթթվի լուծույթում՝ 70°-ից բարձր ջերմաստիճանում 0,5 ժ. ընթացքում:

Սելենալին և թեւուրալին թթուների կոտորակալին վերականգնումն թանում է աղաթթվի 6—7 ն լուծույթում, 50—60° տաքացման պայմաններում՝ 1 ժ. ընթացքում:

Ուղեկցող տարրերից՝ պղինձը (II) կատալիզում է թեւուրալին թթվի վերականգնման ռեակցիան 6 ն թթվի լուծույթում սենյակալին ջերմաստիճանում, իսկ սելենալին թթվի դեպքում՝ 50—60° տաքացման պայմաններում:

Ոսկու ներկալուծվամբ հնարավոր չէ կատարել սելենի և թեւուրի կոտորակալին բաժանում, իսկ երկաթը չի խանգարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. J. G. Challis, *Analyst.*, 67, 186 (1942); B. E. Evans, *Analyst.*, 67, 346 (1942); B. E. Evans, *Analyst.*, 76, 906 (1951).
2. B. E. Evans, *Analyst.*, 71, 68 (1946).
3. B. E. Evans, *Analyst.*, 67, 387 (1942).
4. А. К. Бабко, Т. Т. Мумярова, *ЖХХ*, 3, 2083 (1958).
5. H. W. Lakin, C. E. Thompson, *U. S. geol. surv. Prof. Papers.*, 450 E 128 (1963) [*C. A.* 59, 3299 (1963)].

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6+678.4

Изучение структуры полихлоропрена

I. Синтез модельных соединений полихлоропрена

Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян и Л. Г. Мелконян

Синтезированы модельные соединения: *цис*- и *транс*-4-хлороктены-4, *цис*-5-хлордецен-5 и 2-хлоргексен-1, имитирующие звенья хлоропрена при его полимеризации в направлении 1,4- и 3,4-присоединения. Найдены условия гидрохлорирования одно- и двузамещенных ацетиленов с применением хлоридов одно- и двухвалентной меди.

Сняты ИК-спектры вышеуказанных модельных соединений, на основании которых выбраны характерные полосы поглощения для изучения в структуре полихлоропрена 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4-звеньев.

В последнее время большие успехи были достигнуты в области синтеза стереорегулярных полимеров из различных олефинов и диеновых мономеров на катализаторах Циглера—Натта.

Полученные на указанных катализаторах *цис*-полиизопрены и *цис*-полибутадиены отличаются высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и уже нашли промышленное применение [1]. Хлоропреновые каучуки, благодаря ряду ценных свойств, являются предметом широкого изучения. Ведутся усиленные работы по расширению ассортимента этих каучуков и латексов для обеспечения растущих требований техники и народного хозяйства. Можно ожидать, что одним из путей расширения ассортимента хлоропреновых каучуков явится именно получение полихлоропренов регулярного строения [2].

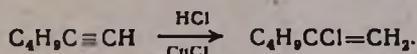
Успехи, достигнутые в области синтеза стереорегулярных полимеров, тесно связаны с методами исследования и установления пространственной структуры этих полимеров [3].

Для установления пространственной конфигурации мономерного звена химические способы бессильны, поскольку они в основном дают сведения о химическом строении звеньев полимера. В этом случае более надежную информацию дают спектральные методы исследования полимеров.

По исследованию структуры полибутадиена [4], полиизопрена [5] и других полимеров [6] есть большое количество работ; по исследованию же строения полихлоропрена имеется мало сведений [7]. Следует отметить, что инфракрасное спектральное исследование полихлоропрена связано с некоторыми экспериментальными трудностями. Сложность задачи заключается в том, что в настоящее время мы не располагаем синтетическими или природными полимерами полихлоропрена, состоящими только из структур 1,2-, 3,4-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-присоединения, которые могли бы быть использованы для определе-

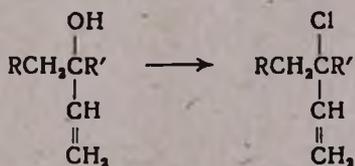
2. В качестве модельного соединения 1,4-*транс*-присоединения был выбран *транс*-4-хлороктен-4. Предполагалось получить его прямым присоединением хлористого водорода к дипропилацетилену, однако в литературе мы не нашли методику присоединения хлористого водорода к двузамещенным алкилацетиленам. Попытались осуществить присоединение хлористого водорода к октину-4 в присутствии однохлористой меди. Выяснилось, что лучшие результаты получаются при применении в качестве катализатора смеси однохлористой меди с хлорной медью, в весовом соотношении $\text{CuCl} : \text{CuCl}_2 = 6 : 1$. Таким образом, нами был получен *транс*-4-хлороктен-4 с выходом 60—65%. Реакцию проводили при температуре 60—70°.

3. Модельное соединение 3,4-присоединения хлоропрена нами было получено по следующей схеме:



В этом случае также конкретного указания о присоединении хлористого водорода к однозамещенным алкилацетиленам в литературе мы не нашли. При попытке присоединить хлористый водород к гексину-1 в присутствии хлоридов одно- и двухвалентной меди, аналогично октину-4 при 60—70°, получилось незначительное количество продукта, в котором, наряду с хлорвинильной группой, спектрально было обнаружено большое количество карбонильного соединения. Очевидно, при этой температуре происходит гидратация гексина-1 в гексанон-2, что было доказано при помощи 2,4-динитрофенилгидразина. Во избежание образования гексанона-2 последующие опыты проводились при более низкой температуре (28—32°); в качестве катализатора применялась только однохлористая медь. Таким образом нам удалось свести к минимуму образование гексанона-2. Последующая очистка 2-хлоргексена-1 от следов гексанона-2 проводилась двукратной ректификацией на колонке с эффективностью 60 теоретических тарелок. Выход продукта при таком методе составлял 60—65%.

4. Модельное соединение 1,2-присоединения хлоропрена



не было получено по указанной схеме, поскольку выяснилось, что реакция осложняется аллильной изомеризацией полученного хлорида. Работа по синтезу модели 1,2 присоединения продолжается.

Экспериментальная часть

Исходные октин-4, децин-5 и гексин-1 получались алкилированием моно- или динатриевого производных ацетиленов в среде жид-

кого аммиака соответствующими алкилбромидами [9] и дважды ректифицировались на лабораторных колонках эффективностью в 30 теоретических тарелок.

Цис-4-хлороктен-4. Октин-4 восстанавливался натрием в жидком аммиаке в *транс*-октен-4 [10]. Полученный *транс*-октен-4 дважды ректифицировался на лабораторной колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок; ректификат имел т. кип. $119,2^\circ$ при 680 мм, d_{25}^{25} 0,7146.

Осторожным хлорированием в среде сухого хлороформа в присутствии пятихлористой сурьмы октен-4 превращался в *мезо*-4,5-дихлороктан [8]. Поскольку конфигурация и чистота *цис*-4-хлороктена-4 сильно зависит от чистоты исходного 4,5-дихлороктана, нами были приняты все меры предосторожности; во избежание побочной реакции металепсии и образования трихлорида реакционная колба снаружи была покрыта черной краской. Пропускание хлора регулировалось так, чтобы температура в реакционной среде была не выше -50° . Количество поглощенного хлора, кроме реометра, контролировалось также периодическим взвешиванием реакционной массы, причем всегда производилось поглощение хлора в количестве, меньшем теоретического. Указанные меры обеспечивали достаточно надежную чистоту полученного дихлорида и высокую избирательность превращения октена-4 в *мезо*-4,5-дихлороктан. Дегидрохлорирование *мезо*-4,5-дихлороктана проводилось аналогично описанному методу [8]. Дальнейшую очистку полученного *цис*-4-хлороктена-4 проводили двукратной ректификацией на лабораторной колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок. Физические константы *цис*-4-хлороктена-4 следующие: т. кип. $165,3^\circ$ при 760 мм, n_D^{25} 1,4422; d_{25}^{25} 0,8850.

Цис-5-хлордецен-5 получался аналогично *цис*-хлороктену-4 из децина-5 восстановлением по методу Хенна и Гринли [10] в *транс*-5-децен, хлорированием последнего в *мезо*-5,6-дихлордекан (70 г децена-5 хлорировалось в 120 мл хлороформа в присутствии 3 г пятихлористой сурьмы при -50 , -60°) и последующим дегидрохлорированием *мезо*-5,6-дихлордекана в *цис*-5-хлордецен-5 описанным выше методом. Во всех стадиях синтеза продукты тщательно были очищены. Полученные соединения имели следующие константы: *транс*-5-децен — т. кип. 170° при 780 мм, n_D^{25} 1,4261, d_{25}^{25} 0,7405; *мезо*-5,6-дихлордекан — т. кип. $94,5-95,5^\circ$ при 3 мм, n_D^{25} 1,4582, d_{25}^{25} 0,9870; *цис*-5-хлордецен-5 — т. кип. $104,3^\circ$ при 30 мм, n_D^{25} 1,4488, d_{25}^{25} 0,8803.

Транс-4-хлороктен-4 был получен гидрохлорированием октина-4 в присутствии хлоридов одно- и двухвалентной меди. В круглодонной колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром смешивалось последовательно 450 мл концентрированной соляной кислоты, 45 г однохлористой меди и 7,5 г хлорной меди. К смеси добавлялось 79 г октина-4, и содержимое колбы при нагревании ($60-70^\circ$)

перемешивалось в течение 15 часов; последние 2 часа температура реакционной смеси поддерживалась при 80° . Выделившийся после охлаждения масляный слой отделялся, промывался 5%-ной соляной кислотой, водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и высушивался хлористым кальцием. Полученный *транс*-4-хлороктен-4 фракционировался в вакууме и собиралась фракция, кипящая при $75-76^{\circ}/50$ мм. Последующая очистка *транс*-4-хлороктена-4 производилась двукратной ректификацией на лабораторной колонке, эффективностью 60 т.т. Чистый *транс*-4-хлороктен-4 имел т. кип. 76° при 50 мм, n_D^{25} 1,4361; d_4^{25} 0,8726.

2-Хлоргексен-1. В литровой колбе смешивалось 58,5 г гексина-1, 200 мл концентрированной соляной кислоты и 5 г однохлористой меди. Колба запаивалась или плотно закрывалась пробкой, и содержимое встряхивалось на качалке в течение 30—35 часов; при этом колба освещалась электрической лампой и регулированием ее расстояния от колбы, температура реакционной смеси поддерживалась при $28-30^{\circ}$. Выделившийся масляный слой отделялся, промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился хлористым кальцием. Полученный 2-хлоргексен-1 разгонялся в вакууме, и после каждой разгонки определялось содержание в нем карбонильного соединения при помощи подкисленного метанольного раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Вакуумную отгонку продолжали до получения отрицательной реакции на содержание карбонильного соединения. Последующую очистку 2-хлоргексена-1 проводили двукратной ректификацией на лабораторной колонке эффективностью в 60 т.т. Выход продукта после очистки составлял 60—65%; т. кип. $109,6^{\circ}$ при 680 мм, n_D^{25} 1,4235, d_4^{25} 0,8868.

Исследование ИК-спектров модельных соединений. ИК-спектры модельных соединений были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в сероуглероде. *цис*-4-Хлороктен-4 имел характерное поглощение валентного колебания двойной связи в области 1653 $см^{-1}$, которое вполне совпало с имевшимися в литературе данными [7]. Кроме того, в *цис*-4-хлороктене-4 имелось также характерное поглощение для деформационного колебания *цис*-С—Н группы у двойной связи при 685 $см^{-1}$.

В ИК-спектре *цис*-5-хлордецена-5 валентное колебание *цис*-двойной связи в области 1653 $см^{-1}$ и деформационное колебание С—Н с двойной связью в области 685 $см^{-1}$ полностью совпали с таковыми в спектре *цис*-4-хлороктена-4.

Таким образом, в качестве характерных частот поглощения для *цис*-1,4-звена полихлоропрена можно выбрать поглощения в области 1653 и 685 $см^{-1}$.

Модельное соединение 1,4-*транс* присоединения хлоропрена — *транс*-4-хлороктен-4 имел характерное поглощение валентного колебания двойной связи в области 1662 $см^{-1}$, что нами было принято за характерную частоту *транс*-1,4 звена полихлоропрена.

В ИК-спектре модельного соединения 3,4-присоединения хлоропрена — 2-хлоргексена-1 характерное поглощение деформационного колебания С—Н у двойной связи находится в области 888 см^{-1} .

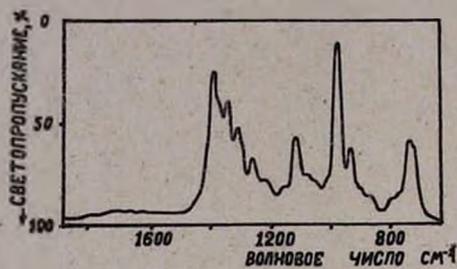


Рис. 1. ИК-спектр поглощения *транс*-децена-5 в CS_2 .

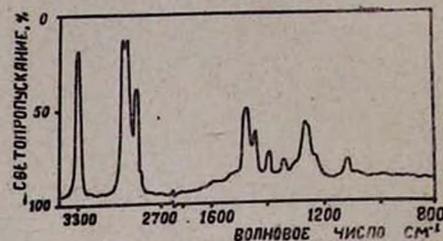


Рис. 2. ИК-спектр поглощения гексена-1 в CCl_4 .

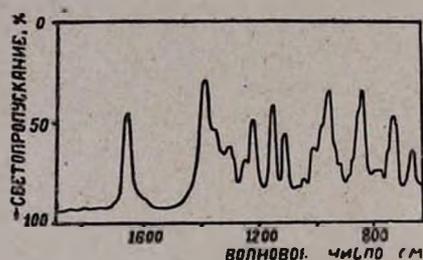


Рис. 3. ИК-спектр поглощения *цис*-5-хлордецена-5 в CS_2 .

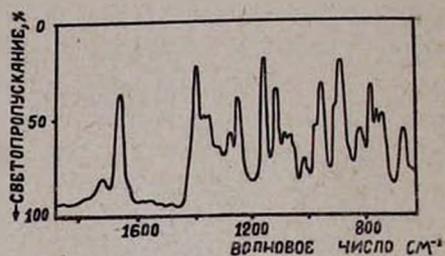


Рис. 4. ИК-спектр поглощения *цис*-4-хлороктена-4 в CS_2 .

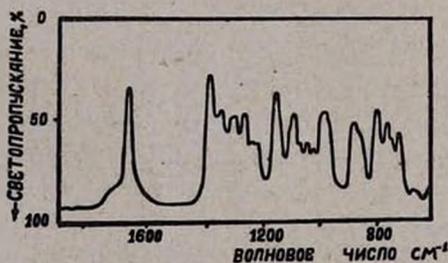


Рис. 5. ИК-спектр поглощения *транс*-4-хлороктена-4 в CS_2 .

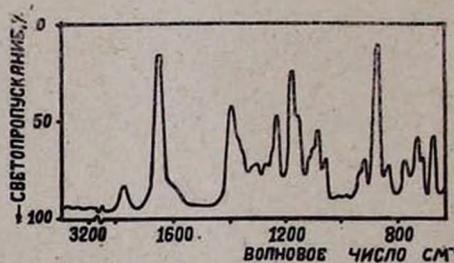


Рис. 6. ИК-спектр поглощения 2-хлоргексена-1 в CS_2 .

Об окончательном выборе ключевых аналитических волн для элементарных звеньев полихлоропрена подробно будет сообщено в следующей статье. Были сняты ИК-спектры некоторых промежуточных продуктов модельных соединений: гексина-1 и *транс*-децена-5. Спектры вышеуказанных модельных соединений приведены на рисунках 1—6.

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆ

I. Գալիբրասպրենի մոդելային միացությունների սինթեզ

Գ. Ա. Չուխաջյան, Հ. Հ. Սժանջյան և Լ. Գ. Մելիքյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Սինթեզված են քլորապրենի պոլիմերացման ժամանակ գոյացող 1,4- և 3,4-միացման արդյունքները վերարտադրվող մոդելային միացութուններ՝ ցիս-4-քլորոստեն-4, ցիս-5-քլորոզեցեն-5, տրանս-4-քլորոստեն-4 և 2-քլոր-հեքսեն-1:

Տրանս-4-քլորոստեն-4-ը և 2-քլորհեքսեն-1-ը ստացվել են համապատասխան ացետիլեններին քլորաշրածին միացնելով: Գտնված են այդ միացումն իրադործելու պայմանները: Հանված են նշված մոդելային միացութունների ինֆրակարմիր սպեկտրները, որոնց հիման վրա ընտրված են քլորապրենի 1,4-ցիս-, 1,4-տրանս- և 3,4-միացման հետևանքով գոյացող խմբավորումների կլանման բնորոշ ալիքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, Москва, 1962 г., W. W. Crouch, Ruberr and Plastics' Age, 42, 276—281 (1961); „Химия и технология полимеров“, № 11, 121 (1961).
2. Н. F. Mark, S. M. Atlas, Chem. Eng., 11, 143—152 (1962).
3. К. В. Нельсон, Изв. АН СССР, сер. физ. 6, 741 (1954); В. Н. Никитин, Б. З. Волчок, ЖФХО им. Менделеева 6, 374 (1961); К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Зав. лаб., № 6, 704 (1963); А. Кросс, Введение в практическую ИК-спектроскопию. ИЛ, Москва, 1961; Применение спектроскопии в химии, ИЛ, Москва, 1959 г.; Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, ИЛ, Москва, 1963 г.
4. D. Moreo, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. e Ind. (Milan), 41, 768 (1959).
5. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, ДАН СССР, 95, 301 (1954).
6. R. Silas, J. Jates, V. Thornton, Anal. Chem., 529 (1958).
7. J. Maynard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
8. M. Hoff, K. Greenly, J. Am. Chem. Soc., 73, 3329 (1951).
9. Синтезы орг. препаратов, № 5, ИЛ, Москва, 1948 г.
10. A. Henn, K. Greenly, J. Am. Chem. Soc., 65, 2020 (1943); 67, 484 (1945).

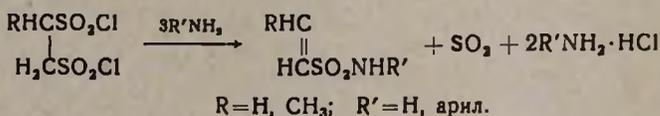
Превращения дисульфохлоридов

III. Взаимодействие 2-бутендисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами

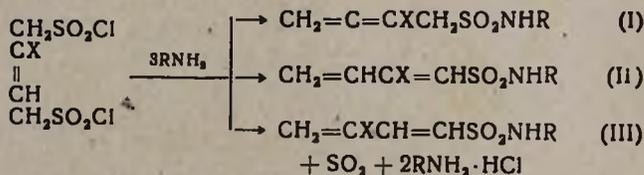
Г. Т. Есяян, Э. Е. Оганесян, А. В. Мушегян и Э. Л. Асоян

Показано, что при взаимодействии бутен-2-, 2-метилбутен-2-, 2-хлорбутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами имеет место отщепление SO_2 и HCl с образованием моносульфамидов с сопряженными двойными связями. Попытки синтеза 1,3-бутадиенилсульфозфиром путем взаимодействия бутен-2-дисульфохлорида-1,4 с фенолами в присутствии щелочи не привели к ожидаемым результатам: фенол не вступал в реакцию, а дисульфохлорид реагировал с основанием с выделением двуокиси серы.

Известно, что алкандисульфохлориды-1,2 при взаимодействии с аммиаком и аминами отщепляют SO_2 и HCl , образуя сульфамиды винилсульфокислоты [1]:



Нами показано, что аналогично реагируют с аммиаком и аминами 2-бутен-, 2-хлор-2-бутен- и 2-метил-2-бутендисульфохлориды-1,4 — с отщеплением SO_2 и HCl и образованием сульфамидов диеновых моносульфокислот. Последние могли иметь кумулированные или сопряженные двойные связи:



$\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3; \text{R}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, 4-(\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4, \alpha\text{- и } \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7.$

В предварительном сообщении [2], на основании ИК-спектра одного из синтезированных диеновых сульфаминов — продукта конденсации 2-хлор-1-бутендисульфохлорида-1,4 с α -нафтиламином — было сделано заключение, что они являются соединениями алленового ряда. Однако дальнейшее изучение спектра показало, что в данном случае (наличие нафтильного радикала и хлора при двойной связи) в области частот двойных и нафталиновых связей происходит перекры-

вание, которое не дает возможности точно отнести частоты к соответствующим связям и, следовательно, указанное заключение относительно строения изучаемого соединения нельзя считать достоверным. Для установления строения синтезированных соединений был снят ИК-спектр продукта конденсации 2-метил-2-бутендисульфохлорида-1,4 с аммиаком. В этом спектре (рис. 1А) обнаружено несколько частот

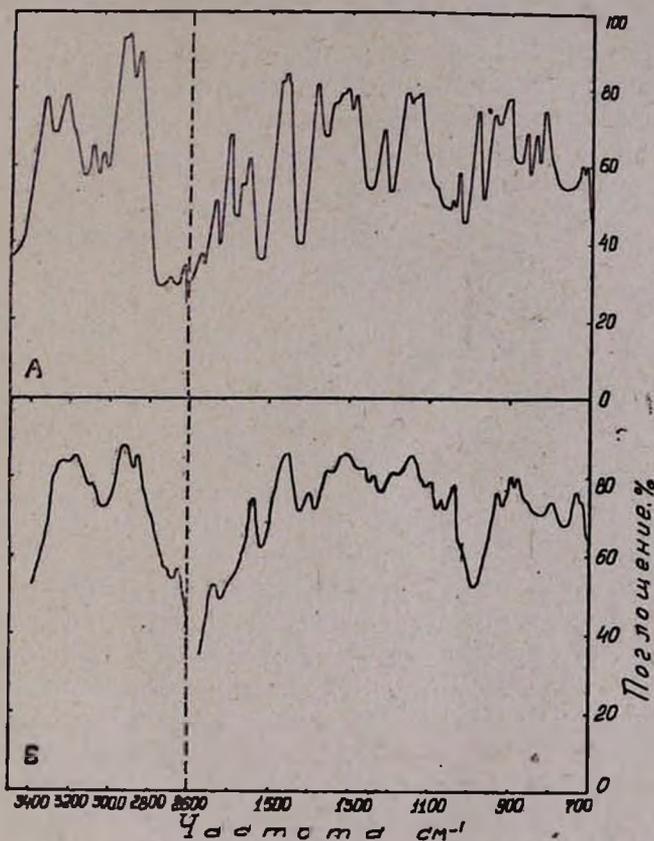


Рис. 1. ИК спектр 2-метил-1,3-бутадиенилсульфамида-1 (А) и *n*-бутансульфамида-1 (Б).

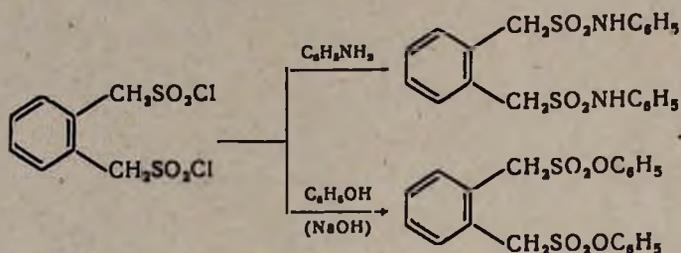
в области двойных связей и первичной аминогруппы. Для точного разделения частот мы сняли ИК-спектр насыщенного аналога изучаемого соединения — *n*-бутансульфамида (рис. 1Б). Сравнение этих спектров дает возможность различить два поглощения — в области 1602 и 1630 см^{-1} , которые характеризуют двойные связи. Пониженность этих полос показывает, что они сопряжены.

В области валентных колебаний С—Н обнаружены две частоты 3083 и 3043 см^{-1} , свидетельствующие о том, что имеется незамещенная винильная группа. Это подтверждается еще и тем, что в области деформационных колебаний С—Н имеются два сильных поглощения (906 и 981 см^{-1}).

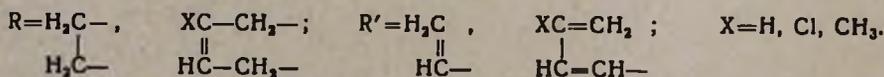
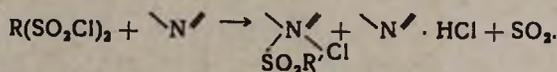
NH-группа характеризуется поглощениями при 1560, 3227, 3323 см^{-1} . В области алленовой группы — 1960 см^{-1} поглощение не обнаружено (эта часть спектра не приведена на рисунке).

Исходя из этих данных, для продуктов взаимодействия 2-бутенди-сульфохлоридов-1,4 с аммиаком следует принять строение II.

Реакцию 2-бутенди-сульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами в сопоставлении с аналогичной реакцией этандисульфохлорида-1,2 можно рассматривать как случай винилогии, где отщепление элементов хлористого водорода предшествует выделению SO_2 . Правильность такого представления подтверждается тем, что неспособное отщепить HCl аналогичное соединение — *o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид реагирует нормально с анилином и фенолом, образуя, как в случае алкандисульфохлоридов [3], дисульфосоединения:



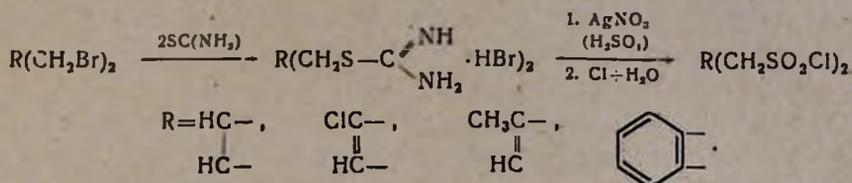
На основании данных о реакции аминов с 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридами можно было ожидать, что при взаимодействии этих дисульфохлоридов с фенолами в присутствии третичных аминов и других оснований образуются эфиры винил-, соответственно бутадиенилсульфоокислот. При взаимодействии 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с фенолом в присутствии пиридина, хинолина, диэтиламина замечалось выделение SO_2 ; однако продуктами реакции явились не ожидаемые сульфозфиры, а водорастворимые, нерастворимые в эфире и бензоле легкоплавкие кристаллы, по элементарному составу (хлор, азот, сера) близкие к эквимолекулярной смеси продукта конденсации третичного амина с ненасыщенным моносульфохлоридом и хлористоводородной соли амина. Те же соединения образовались и в отсутствие фенола:



При взаимодействии тех же сульфохлоридов с фенолами (фенол, *o*-крезол) в присутствии водного раствора едкого натра, поташа в ацетоне, едкого кали в бензоле, метилата натрия в метаноле, как и в случае применения третичных аминов, фенол не вступал в реакцию: образовались нерастворимые в эфире и бензоле, растворимые в воде

серусодержащие кристаллические соединения, по всей вероятности, соли соответствующих ненасыщенных моносulfокислот.

2-Бутен-1,4- и *o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлориды были синтезированы аналогично алкандисульфохлоридам [3] из соответствующих дибромидов, путем их превращения в S-производные тиомочевин и хлорирования в водной среде их азотнокислых или сернокислых солей:



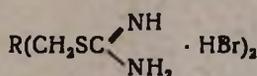
Этандисульфохлорид-1,2 получен обычным способом [4] — хлорированием в водной среде продукта конденсации дихлорэтана с тиомочевинной.

Экспериментальная часть

Исходные дибромиды получены описанными в литературе способами — бромированием в растворителе в случае бутадиена [5], без растворителя — в случае изопрена, хлоропрена [6] и *o*-ксилола [7].

Бромистоводородные соли 2-бутен- и o-ксилол- ω, ω' -S,S-бис-изотиомочевинны. Конденсация дибромидов с тиомочевинной проводилась обычным путем — взаимодействием реагентов в молярном соотношении 1:2 в этаноле при кипячении в течение 16—20 часов (36 часов в случае ω, ω' -дибром-*o*-ксилола). Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывался и промывался бензолом. Выходы и характеристика полученных S-производных изотиомочевинны приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% Br		% N		% S		% Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\begin{matrix} HC=CH \\ \\ ClC=CH \end{matrix}$	71,6	225	$C_6H_{14}S_2N_4Br_2$	44,01	43,65	15,36	15,30	17,89	17,51	—	—
$\begin{matrix} ClC=CH \\ \\ CH_3C=CH \end{matrix}$	80,1	203*	$C_6H_{13}S_2N_4Br_2Cl$	40,01	39,89	14,19	13,98	16,64	16,01	9,40	8,85
$\begin{matrix} CH_3C=CH \\ \\ \text{бензол} \end{matrix}$	56,6	198—200	$C_7H_{16}S_2N_4Br_2$	42,51	42,04	14,96	14,73	17,55	16,84	—	—
$\begin{matrix} \text{бензол} \\ \\ \text{бензол} \end{matrix}$	76,0	—	$C_{10}H_{18}S_2N_4Br_2$	39,27	38,40	13,42	13,46	15,75	15,38	—	—

* По данным патента [8] т. пл. 204—205°.

2-Бутен- и о-ксилол- ω,ω' -дисульфохлориды. Так как хлорирование в водной среде бромистоводородных солей S-производных изотиомочевины приводит к образованию смеси сульфохлорида и сульфобромида [4], полученные нами бромистоводородные соли были превращены в азотнокислые взаимодействием их концентрированных водных растворов с рассчитанным количеством 10%-ного водного раствора азотнокислого серебра. Осадок AgBr отфильтровывался, и через фильтрат пропускался ток хлора при охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания. Осадок дисульфохлорида перекристаллизовывался из петролейного эфира.

2-Хлор-2-бутендисульфохлорид-1,4 получается с лучшим выходом через сернокислую соль S-производного изотиомочевины. Смесь 20 г бромистоводородной соли 2-хлор-2-бутен-S,S-бис-изотиомочевины и 12,2 г 40% серной кислоты нагревалась на водяной бане в течение двух часов. Вес осадка сернокислой соли — 15 г, т. пл. 210° . Найдено %: S 27,7; N 16,52. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClS}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Вычислено %: S 28,50; N 16,60.

Суспензия 15 г сернокислой соли в 650 мл воды хлорировалась при энергичном перемешивании и охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания. Дисульфохлорид отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе.

Выходы и характеристика синтезированных дисульфохлоридов приведены в таблице 2.

Таблица 2

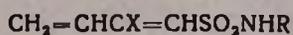
R	Выход в %	Т. пл. в $^\circ\text{C}$	Молекулярная формула	$\text{R}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl})_2$			
				% S		% Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{HC}=\text{CH}$	80,0	97	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	24,83	25,34	27,67	28,02
$\text{ClC}=\text{CH}$	54,7	87—89	$\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$	22,30	22,22	36,92	36,86
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$	65,0	74—76	$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	24,18	24,01	25,90	26,55
	93,5	112	$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	20,40	21,15	23,08	23,39

Взаимодействие бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами. Через охлажденный льдом бензольный раствор 0,01 моля дисульфохлорида пропускался сухой аммиак до полного насыщения. Реакционная смесь оставлялась сутки при комнатной температуре, после чего отфильтровывалась от осадка хлористого аммония. Сульфамид выделялся после выпаривания фильтрата до малого объема.

Аналогично велась реакция с диэтиламино́м (на примере 2-хлорбу-тендисульфохлорида-1,4). Молярное соотношение — дисульфохлорид : амин — 1 : 4. Однако выделить чистый продукт реакции не удалось.

Реакция с ароматическими аминами (анилин, *п*-анизидин, α - и β -нафталин) велась в условиях, описанных для этандисульфохлорида-1,2 [1, 2]. К раствору 0,01 моля дисульфохлорида в 50 мл бензола прибавлялся раствор 0,03 моля амина в 10—20 мл бензола. При этом наблюдалось значительное разогревание, выпадение объемистого осадка и выделение SO_2 . Последнее обнаруживалось по запаху и обесцвечиванию раствора йода (более наглядно, чем в случае аммиака и диэтиламина, которые, по-видимому, более прочно связывают SO_2). Для завершения реакции реакционная смесь нагревалась непродолжительное время до кипения, после чего отфильтровывалась от соли амина и фильтрат выпаривался. Остаток растворялся в 5%-ном растворе едкого натра. Щелочной раствор экстрагировался эфиром и подкислялся разбавленной соляной кислотой; выпавший при этом сульфамид в виде кристаллической или пастообразной массы очищался пересаживанием из ацетонового раствора; в большинстве случаев эта очистка была затруднительна. Выходы и характеристика сульфамидов приведены в таблице 3.

Таблица 3



X	R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% N		% S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	H	66,6	—	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	9,92	10,52	—	—
H	C_6H_5	55,0	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	6,35	6,69	15,73	15,31
H	$4-(\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$	60,9	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	6,50	5,85	—	—
H	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	53,6	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	4,92	5,40	—	—
H	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	46,4	120	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	5,81	5,40	—	—
Cl	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	34,2	98—100	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2\text{S}$	3,75	4,77	—	—
Cl	C_6H_5	57,6	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{S}$	6,63	5,74	12,95	12,14
CH_3	H	73,4	60—62	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$	9,11	9,52	—	—
CH_3	$4-(\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$	50,0	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$	5,38	5,53	12,22	12,66
CH_3	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	78,6	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$	5,06	5,12	12,13	11,71
CH_3	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	71,4	85	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$	5,20	5,12	12,13	11,71

Дианилид о-ксилол- ω,ω' -дисульфокислоты. Раствор 1,5 г о-ксилол- ω,ω' -дисульфохлорида (0,005 моля) и 1,3 г анилина (0,015 моля) в 30 мл бензола кипятился на водяной бане в течение 30 минут; выделения SO_2 не наблюдалось. Реакционная смесь отфильтрована; остаток после удаления бензола растворен в 5%-ном водном растворе едкого натра, анилид осажден разбавленной соляной кислотой. Выход

1,7 г (85%), т. пл. 152° (из бензола). Найдено %: N 6,79; S 14,97. $C_{20}H_{20}S_2O_1N_2$. Вычислено %: N 6,71; S 15,38.

Дифениловый эфир о-ксилол- ω,ω' -дисульфокислоты. К раствору 1,8 г фенола в 8 г 10%-ного водного раствора едкого натра прибавлено 1,5 г о-ксилол- ω,ω' -дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов. Кристаллический осадок промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился на воздухе. Вес 1,1 г (55%), т. пл. 75–77°. Найдено %: S 15,76. $C_{20}H_{18}S_2O_6$. Вычислено %: S 15,31.

Попытка конденсации 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридов с фенолами в присутствии щелочи. В качестве примера приводится описание опыта взаимодействия 2-метил-2-бутендисульфохлорида-1,4 с едким натром в присутствии и отсутствии фенола.

К раствору 1,8 г фенола в 8 г 10%-ного водного раствора едкого натра прибавлено 2,7 г дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов, после чего подкислялась соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. После удаления эфира осталось кристаллическое вещество, растворимое в щелочи (фенол). Водный слой выпаривался досуха. Остаток экстрагировался абсолютным этанолом. После удаления этанола получено 0,7 г бесцветного кристаллического вещества, растворимого в воде, не плавящегося и темнеющего при нагревании (соль сульфокислоты). Найдено %: S 18,11; 18,54. $C_5H_7SO_3Na$. Вычислено %: S 18,82.

Смесь 2,7 г дисульфохлорида и 1,2 г 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов; при этом дисульфохлорид полностью перешел в раствор. Прибавлением воды его объем был доведен до 250 мл. К 5 мл этого раствора прибавлено 50 мл 0,01 н водного раствора йода, подкисленного соляной кислотой. Для титрования не вошедшего в реакцию йода израсходован 31 мл 0,01 н $Na_2S_2O_3$. Таким образом, общий расход 0,01 н йода для связывания SO_2 составляет $19 \times 50 = 950$ мл, что соответствует 0,304 г SO_2 . Количество SO_2 , соответствующее выделению одного моля SO_2 из одного моля дисульфохлорида, 0,32 г.

Из оставшегося раствора продукта реакции выделено вещество, по всем свойствам сходное с вышеописанным (% S 19,25; 18,86).

ԴԻՍՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. Բուտեն-2-1,4-դիսուլֆոքլորիդների փոխազդեցություները ամոնիակի և ամինների հետ

Հ. Ց. Շապյան, Է. Օ. Հովհաննիսյան, Ս. Վ. Մուսեղյան և Է. Լ. Սասյան

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ բուտեն-2-, 2-մեթիլբուտեն-2- և 2-քլորբուտեն-2-1,4-դիսուլֆոքլորիդները ամոնիակի և ամինների հետ փոխազդելիս տեղի է ունենում, ինչպես էթանդիսուլֆոքլորիդ-1,2-ի դեպքում, SO_2 -ի և HCl -ի անջատում և գոյանում են զուգորդված կրկնակի կապերով մոնոսուլֆամիդներ:

Այս վիճակագրային մի դեպք է, ըստ որում HCl -ի անջատումը նախորդում է SO_2 -ի անջատմանը: Այդ հաստատվում է նրանով, որ 2-բուտեն-1,4-դիսուլֆոքլորիդներին համանման, բայց HCl անջատելու անընդունակ օ-քսիլոլ- ω , ω' -դիսուլֆոքլորիդը նորմալ կերպով ռեակցիայի մեջ է մտնում անիլինի և ֆենոլի հետ, առաջացնելով համապատասխան դիսուլֆոմիացու-թյունները:

Ելնելով վերոհիշյալ տվյալներից, փորձեր են ք կատարել ստանալու վինիլ- և բուտադիենիլսուլֆոէսթերները՝ ֆենոլների հետ փոխազդելով 1,2-էթան- և 1,4-բուտեն-2-դիսուլֆոքլորիդները երրորդային ամինների (պիրիդին, խինոլին, դիէթիլանիլին) և անօրգանական հիմքերի (NaOH , KOH , K_2CO_3 , CH_3ONa) ներկայությամբ: Այդ փորձերը սպասվող արդյունքներ չեն տվել՝ ֆենոլը ռեակցիայի մեջ չի մտնում, իսկ դիսուլֆոքլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում հիմքի հետ, անջատելով SO_2 :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Autenrieth, P. Rudolph, Ber., 34, 3467 (1901); W. Autenrieth, J. Koburger, Ber., 36, 3626 (1903).
2. Գ. Դ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, ДАН АрмССР, 23, 111 (1961).
3. J. Lichtenberger, P. Tritsch, Bull. soc. chim. France, 1961, 363; Գ. Դ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, Յ. Լ. Ասոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 339 (1954).
4. J. B. Johnson, J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 58, 1348 (1936).
5. I. Tiele, Lieb. Ann., 308, 339 (1899).
6. Յ. Օ. Բաբայան, ДАН АрмССР, 19, 41 (1954).
7. W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 53, 5 (1888).
8. L. W. Clepence, M. T. Leffler, пат. США 545.875; [С. А. 46, 3073 (1952)].

Синтез гербицидов

XX. α -Алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот

В. В. Довлатян и Д. А. Костанян

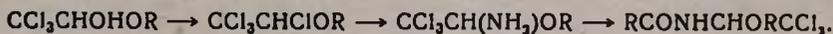
С целью получения возможных гербицидов, содержащих остаток хлораля, синтезированы неописанные в литературе α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот.

Действием пятихлористого фосфора на ранее синтезированные α -окси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот получены соответствующие, весьма реакционноспособные хлориды, которые в виде пиридиниевых солей гладко реагируют со спиртами, образуя при этом ожидаемые амиды.

При попытке получения α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых аминов показано, что α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлориды с гексаметилентетраминном не образуют продуктов присоединения, а при взаимодействии с фталимидом калия подвергаются дегидрохлорированию.

В одном из предыдущих сообщений [1] был описан синтез α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых эфиров галоидуксусных и арилоксиуксусных кислот.

Учитывая, что при замене сложноэфирной функции на амидную группу имеет место повышение активности, а также устойчивости гербицидных препаратов в почве, было интересным синтезировать соответствующие амиды общей формулы $RCONHCHORCCl_3$. При их получении, естественно, нам следовало бы наметить путь синтеза, основанный на получении и применении α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых аминов, ацилирование которых привело бы к указанным амидам. В связи с этим намечалось осуществить нижеуказанные реакции:



В литературе нет данных относительно общих способов синтеза α -алкоксиаминов с первичной аминной функцией.

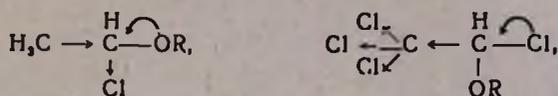
Известно, что α -хлорэфиры под действием аммиака подвергаются глубоким превращениям с образованием различных продуктов конденсации. Например, монохлорметиловый эфир при взаимодействии с аммиаком образует гексаметилентетрамин и метиловый спирт [2]. Нами ранее было показано, что α -хлорметоксиметилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием анилина расщепляются, давая метиленанилин и α -оксиметилпроизводные [3]. В этом отношении некоторое исключение составляют α -алкоксивторичные и α -третичные амины, которые получают при взаимодействии α -хлорозэфиров с первичными и вторичными аминами [4].

Попытка превращения α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлоридов в соответствующие амины способом, основанном на применении гекса-

метилентетрамина, не привела к желаемой цели. Было установлено, что указанные хлориды не присоединяются к гексаметилентетрамину даже при многочасовом кипячении их хлороформного раствора.

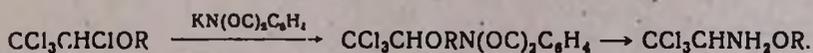
Вопреки этому, как указывают данные литературы [5], α -хлорэфиры с гексаметилентетрамином образуют обычные продукты присоединения. Эти данные были подтверждены нами на примере α -алкоксиэтилхлоридов, которые легко, даже бурно, реагируют с гексаметилентетрамином.

Отличие α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлоридов от соответствующих α -хлорэфиров при данной реакции следует приписать наличию электроотрицательной индукции CCl_3 группы, под действием которой связь α -углерода с атомом хлора становится менее полярной, чем и можно объяснить инертность данных хлоридов по отношению к гексаметилентетрамину:

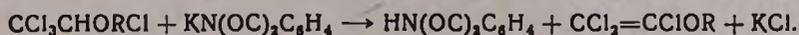


Следует отметить, что резкое различие между подвижностью атома хлора, стоящего у α -углерода в приведенных хлоридах, подтвердилось также при более детальном сопоставлении их химических свойств. Так, в то время как α -алкоксиэтилхлориды, подобно другим α -хлорэфирам, под действием воды подвергаются чрезвычайно быстрому гидролитическому расщеплению и легко реагируют с водорастворимыми солями серебра или ртути, α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлориды вообще устойчивы к воздействию влаги. Более того, указанные хлориды могут быть выделены путем перегонки с водяным паром после хлорирования пятихлористым фосфором полуацеталей хлорала.

С учетом указанных выше особенностей α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлоридов была предпринята попытка их превращения в соответствующие амины методом Габриэля:



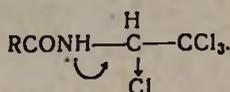
Однако опыты показали, что под действием фталимидокалия в среде диметилформамида исходные хлориды почти нацело дегидрохлорируются с образованием α,β,β -трихлорвинилалкилэфиров и фталимида:



Эти затруднения побудили нас осуществить синтез намеченных соединений косвенным путем, а именно, O -алкилированием соответствующих α -окси- β,β,β -трихлорэтиловых амидов, полученных ранее конденсацией амидов с хлоралем [6].

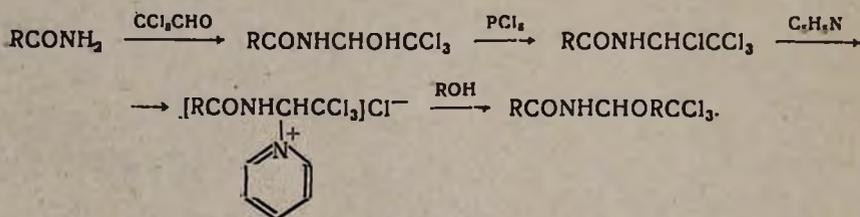
В этой связи намечалось гидроксильную группу указанных амидов заменить атомом хлора и затем от полученных хлоридов перейти

к α -алкоксиамидам. Выяснилось, что наилучшие результаты в данном случае дает пятихлористый фосфор, под действием которого α -оксиамиды в среде сухого эфира и при низкой температуре с хорошими выходами превращаются в соответствующие хлориды. Одновременно было установлено, что полученные таким образом $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтиловые амиды весьма реакционноспособны и постепенно разлагаются даже влагой воздуха, выделяя хлористый водород. Чрезвычайная подвижность атома хлора, стоящего у α -углерода в этих хлоридах, по-видимому, обусловлена влиянием расположенной близко электронодонорной NH группы, т. е. смещением неподеленной пары p -электронов атома азота к C—Cl связи:

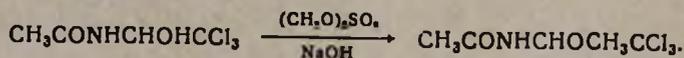


Благодаря своей высокой реакционной способности эти хлориды гладко реагируют со спиртами при обыкновенной температуре без применения щелочных агентов и образуют ожидаемые α -алкоксиамиды. Тем не менее, с целью синтеза водорастворимых форм гербицидных препаратов, а также для обеспечения высокой чистоты конечных продуктов мы посчитали целесообразным нестойкие хлориды вводить в реакцию со спиртами в виде сравнительно устойчивых пиридиниевых солей.

Таким образом, весь синтез амидов может быть выражен следующей схемой:



Строение полученных соединений доказано на примере α -метокси- β, β, β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты, встречающийся синтез которого был осуществлен метилированием исходного α -оксиамида посредством диметилсульфата:



Выходы, данные анализа и температуры плавления описываемых соединений приведены в таблицах 1 и 2. Результаты испытания гербицидной активности будут опубликованы отдельно.

Таблица 1

RCONHCHClCCl ₃							
R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Пиридининовые соли			
				Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ, N в %	
						най-дено	вычис-лено
CH ₃	C ₄ H ₅ ONCl ₄	82,22	123—124	98,41	128—129	9,52	9,2
ClCH ₂	C ₄ H ₄ ONCl ₅	78,84	75—76	94,2	102—103	7,24	6,76
CCl ₃ *	C ₄ H ₂ ONCl ₇	82,60	100—101	61,66	гнгрскоп.	—	—
C ₆ H ₅ OCH ₂	C ₁₀ H ₉ O ₂ NCl ₄	88,00	84—85	95	150—151	6,81	7,07
4-Cl-C ₆ H ₄ OCH ₂	C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl ₅	98,00	87—88	96,8	137—138	6,87	6,50
2-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ OCH ₂	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ NCl ₅	63,3	90—91	98,68	121—122	6,44	6,3
2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ OCH ₂	C ₁₀ H ₇ O ₂ NCl ₆	97,00	119—120	98,3	165—166	6,38	6,02

* Найдено %: N 4,83, Cl⁻ 11,40; вычислено %: N 4,26, Cl⁻ 10,80.

Таблица 2

RCONHCHOR'CCl ₃						
R	R'	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ, N в %	
					най-дено	вычис-лено
CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₉ O ₂ NCl ₃	90,15	121—122	6,64	6,34
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₀ O ₂ NCl ₃	76,75	109—110	6,15	5,97
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₃ O ₂ NCl ₃	76,61	101—102	5,42	5,63
ClCH ₂	CH ₃	C ₅ H ₇ O ₂ NCl ₄	60,47	102—103	5,72	5,49
ClCH ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₉ O ₂ NCl ₄	74,00	74—75	5,5	5,2
ClCH ₂	C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₁ O ₂ NCl ₄	80,83	82—83	5,35	4,94
ClCH ₂	изо-C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₁ O ₂ NCl ₄	73,47	67—68	5,37	4,94
CCl ₃	CH ₃	C ₅ H ₅ O ₂ NCl ₆	74,70	70—71	4,51	4,32
CCl ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₇ O ₂ NCl ₆	81,60	45—46	4,32	4,14
CCl ₃	изо-C ₃ H ₇	C ₇ H ₉ O ₂ NCl ₆	73,47	44—45	4,22	3,98
C ₆ H ₅ OCH ₂	CH ₃	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ NCl ₃	93,75	54—55	4,95	4,48
4-Cl-C ₆ H ₄ OCH ₂	CH ₃	C ₁₁ H ₁₁ O ₃ NCl ₄	92,48	76—77	4,34	4,03
4-Cl-C ₆ H ₄ OCH ₂	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₃ O ₃ NCl ₄	91,04	74—75	4,18	3,88
4-Cl-C ₆ H ₄ OCH ₂	C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ NCl ₄	90,02	42—43	4,06	3,73
4-Cl-C ₆ H ₄ OCH ₂	изо-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ NCl ₄	92	48—49	4,09	3,73
2-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ OCH ₂	CH ₃	C ₁₂ H ₁₃ O ₃ NCl ₄	90,17	55—56	4,15	3,89
2-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ OCH ₂	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ NCl ₄	93,88	90—91	4,10	3,73
2-CH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ OCH ₂	изо-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₇ O ₃ NCl ₄	95,02	92—93	3,98	3,60
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂	CH ₃	C ₁₁ H ₁₀ O ₃ NCl ₅	97,6	87—88	3,91	3,67
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₂ O ₃ NCl ₅	91,34	111—112	3,78	3,54
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂	C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ NCl ₅	92,42	63—64	3,62	3,42
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₂	изо-C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ NCl ₅	84,6	87—88	3,88	3,42

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилхлоридов с фталимидом калия. Смесь 30 мл диметилформамида, 18,5 г (0,1 моля) фталимидокалия и 19,6 г (0,1 моля) α -этокси- β,β,β -трихлорэтилхлорида при перемешивании нагревают на масляной бане при 130—135° в течение пяти часов. После охлаждения добавляют 60—70 мл воды, и выпавший фталимид отфильтровывают. Выход 12,5 г, т. пл. 233°, что соответствует данным литературы [7]. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Фильтрат экстрагируют эфиром и выделяют 5 г α,β,β -трихлорвинилэтилового эфира, т. кип. 48—51°/3 мм, d_4^{20} 1,3056, n_D^{20} 1,4690. M_{RD} найдено 37,43, вычислено 37,03. По литературным данным [8] т. кип. 160°/760 мм, d^{19} 1,3322.

α,β,β,β -Тетрахлорэтиловый амид уксусной кислоты. К смеси 25 мл сухого эфира и 20,65 г (0,1 моля) α -окси- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты при перемешивании и охлаждении охладительной смесью медленно прибавляют 23 г (0,11 моля) пятихлористого фосфора. После двухчасового перемешивания смесь оставляют на ночь. На следующий день, для полного осаждения хлорида, прибавляют 30 мл сухого *n*-гептана и выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством *n*-гептана и высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 18,5 г (82,22%), т. пл. 127—128°. Аналогично получен α,β,β,β -тетрахлорэтиловый амид хлоруксусной кислоты.

α,β,β,β -Тетрахлорэтиловый амид феноксиуксусной кислоты. К смеси 25 мл сухого эфира и 15 г (0,05 моля) α -окси- β,β,β -трихлорэтилового амида феноксиуксусной кислоты, при умеренном перемешивании и охлаждении охладительной смесью, постепенно прибавляют 11,5 г (0,055 моля) пятихлористого фосфора и после тридцатиминутного перемешивания оставляют на ночь. На следующий день реакционную колбу хорошо охлаждают смесью льда с поваренной солью, выпавший осадок отфильтровывают, высушивают в эксикаторе. Выход 14 г (88%), т. пл. 84—85°. Аналогично получены остальные амиды.

Пиридиниевые соли α,β,β,β -тетрахлорэтиловых амидов кислот. α,β,β,β -Тетрахлорэтиловые амиды кислот растворяют в сухом эфире и при охлаждении холодной водой и умеренном перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют эквимолекулярное количество сухого пиридина, растворенного в небольшом количестве сухого эфира. Перемешивание продолжают в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день выпавшую соль отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают в эксикаторе.

α -Алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды кислот. Пиридиниевые соли α,β,β,β -тетрахлорэтиловых амидов при охлаждении холодной водой растворяют в трехкратном количестве спирта, и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение часа; после однодневного стоя-

ния обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и после перекристаллизации из водного спирта (1:2) высушивают на воздухе. Поскольку пиридиниевая соль $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилового амида трихлоруксусной кислоты сильно гигроскопична, α -алкоксиамиды этой кислоты были получены взаимодействием эквивалентных количеств исходного хлорида и сухого пиридина в избытке спирта.

Метилирование α -окси- β, β, β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты диметилсульфатом. К смеси 10,4 г (0,05 моля) α -окси- β, β, β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты и 6,3 г (0,05 моля) диметилсульфата при 60° и энергичном перемешивании, медленно, по каплям, прибавляют 4,4 г (0,11 моля) едкого натра, растворенного в 10 мл воды. При указанной температуре продолжают перемешивание еще час, затем смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают до постоянного веса. Выход 6 г (54,4% теории), т. пл. 121—122°. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

Армсельхозинститут
Кафедра общей химии

Поступило 16 XII 1965

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XX. Կարբոնական քրուների α -ալիֆոսի- β, β, β -տրիքլորէթիլային ամիդներ

Վ. Վ. Դովլարյան և Դ. Ս. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քլորալի մնացորդ պարունակող հնարավոր հերբիցիդներ ստանալու նպատակով սինթեզել ենք կարբոնական թթուների գրականութլան մեջ չնկարագրված α -ալիֆոսի- β, β, β -տրիքլորէթիլային ամիդներ:

Կարբոնական թթուների նախկինում սինթեզված α -օքսի- β, β, β -տրիքլորէթիլային ամիդները ֆոսֆորի պենտաքլորիդի հետ փոխազդելով վեր են ածված համապատասխան քլորիդների, որոնք պիրիդինիումային աղերի ձևով հեշտութլամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում սպիրտների հետ, առաջացնելով սպասվող ամիդները:

Ցուլց է տրված, որ α -ալիֆոսի- β, β, β -տրիքլորէթիլքլորիդները հեքսամեթիլենտետրամինի հետ միացման պրոդուկտներ չեն առաջացնում, իսկ կալիումի ֆթալիմիդի ազդեցութլամբ ենթարկվում են դեհիդրոքլորման, առաջացնելով β, β, β -տրիքլորվինիլեթերներ և ֆթալիմիդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 59 (1966).
2. С. Friedel, Bull. soc. chim. France, [2], 28, 171 (1877).
3. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 353 (1961).
4. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, вып. 1, Госхимиздат, Ленинград 1949, 451.
5. F. M. Litterscheld, K. Timme, Lieb. Ann., 324, 56 (1904).
6. В. В. Довлатян, Сб. научных трудов Арм. СХИ, 14, 339 (1964).
7. Словарь органических соединений, 3, ИЛ, Москва, 1949, 476.
8. L. Godefroy, С. г., 102, 871 (1886).

Химия непредельных соединений

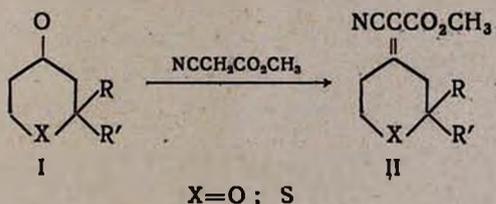
III. Синтез некоторых новых карбоновых кислот и эфиров тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового ряда

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

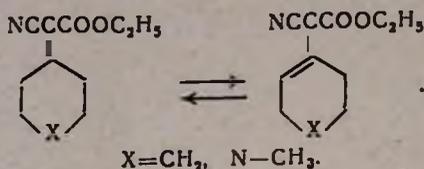
Конденсацией метилового эфира циануксусной кислоты с 2,2-диалкилтетрагидро-4-пираноном (I, X = O) и 2,2-диметилтетрагидротио-4-пираноном (I, X = S) получены ожидаемые цианэфиры (II). С помощью комплекса Гриньяра—Иодича получены $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновые кислоты (IX). Изучены некоторые превращения синтезированных карбоновых кислот (IX) тетрагидропиранового ряда и их производных (II).

В предыдущем сообщении нашей лаборатории было показано, что тетрагидропиран-4-оны конденсируются с синильной кислотой с образованием соответствующих оксинитрилов. Гидролизом последних были получены ожидаемые карбоновые кислоты тетрагидропиранового ряда, а алкоголизом — отвечающие им эфиры [1].

С целью синтеза новых карбоновых кислот тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов нами исследована реакция конденсации некоторых тетрагидропиран-4-онов (I, X=O) и 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она (I, X=S) с циануксусным эфиром. Реакция проводилась в растворе бензола в присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты с азеотропным удалением из сферы реакции образовавшейся воды [2]. При этом с хорошими выходами получены метиловые эфиры 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилиденциануксусных кислот (II, X=O) и диметилтетрагидротиопиранилиденциануксусной кислоты (II, X=S), соответственно:

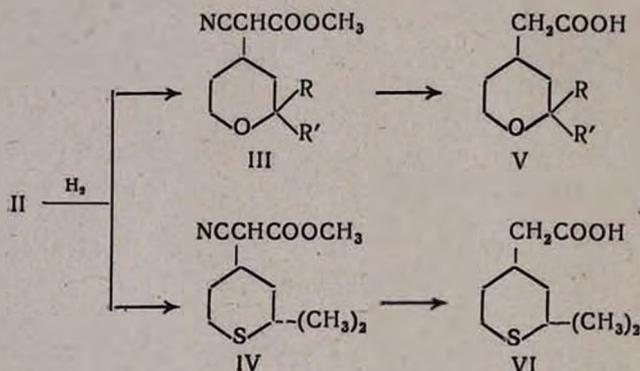


Известно, что полученные таким путем этиловые эфиры циануксусной кислоты [3] вступают в реакцию в двух изомерных формах: подобно α, β -непредельным карбонильным соединениям или же активным атомом водорода циануксусной кислоты по схеме:

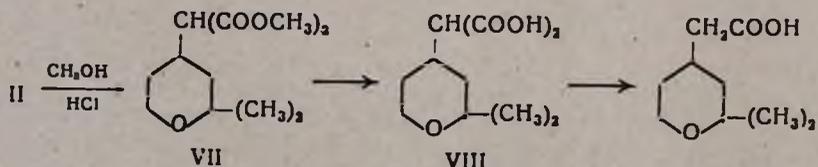


Показано, что в полученных нами метиловых эфирах тетрагидропиранилденциануксусной кислоты (II, $X = \text{O}$) двойная связь сопряжена с карбонильной группой. В ИК-спектрах найдены частоты, отвечающие сопряженной двойной связи ($1603, 1619 \text{ см}^{-1}$) с карбонильной группой (1733 см^{-1}) и нитрильная группа (2213 см^{-1}).

Показано, что полученные эфиры подвергаются гидрированию в растворе спирта в присутствии Pt-катализатора. При этом они поглощают по одной молекуле водорода с образованием метиловых эфиров 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилциануксусной кислоты (III) и метилового эфира 2,2-диметилтетрагидротию-4-пиранилциануксусной кислоты (IV), соответственно. Последние при нагревании с дымящей соляной кислотой гидролизуются с образованием 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилуксусной кислоты (V) и 2,2-диметилтетрагидротию-4-пиранилуксусной кислоты (VI), соответственно.

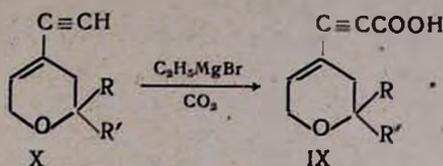


Алкоголизом эфира (III, $R = R' = \text{CH}_3$) в растворе сухого метанола, насыщенного хлористым водородом, получен диметилвый эфир 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VII). Гидролиз последнего приводит к получению кислоты (VIII). Последняя при перегонке декарбоксируется и дает ожидаемую кислоту (V, $R = R' = \text{CH}_3$), которая оказалась идентичной с предыдущим образцом:



Вторая часть нашего исследования была посвящена получению непредельных (X) кислот. Синтез этих кислот осуществлен путем

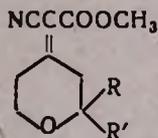
взаимодействия углекислоты с соответствующим комплексом Гриньяра—Иоцича в автоклаве.



Экспериментальная часть

Взаимодействие тетрагидропиран-4-онов с метиловым эфиром циануксусной кислоты. В 50 мл круглодонную колбу помещено 0,9 мл уксусной кислоты, 0,66 г уксуснокислого аммония, 10 мл бензола, 8 г (0,07 моля) метилового эфира циануксусной кислоты и 10 г (0,078 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, X=O, R=R'=CH₃). Колба соединена с обратным холодильником через отвод, имеющий ловушку для выделившейся воды. Содержимое колбы кипятилось 1,5—2 часа, на бане из сплава Вуда при 110—120°C. При этом в ловушке накопилось приблизительно 1—1,5 мл воды. Продукт реакции экстрагирован бензолом, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 12 г метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилиденциануксусной кислоты (II, X=O, R=R'=CH₃) и 2 г непрореагировавшего пиранона. Остальные эфиры получены аналогичным образом. Выходы и константы полученных продуктов (II) приведены в таблице 1. Выходы рассчитаны на прореагировавшие пираноны.

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	32,79	125—126/2	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	*	—	—	—	7,56	7,90
CH ₃	CH ₃	92,30	128—129/3	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N	**	—	—	—	7,11	6,70
CH ₃	C ₂ H ₅	87,70	128—129/1	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ N	1,5040	1,1102	59,49	58,06	6,67	6,28
H	C ₃ H ₇	87,0	130—132/1	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ N	1,4954	1,0920	59,59	58,06	6,41	6,28
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	94,94	138—140/2	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N	1,5030	1,0862	64,51	62,68	6,10	5,90

* Т. пл. 42° (из петролейного эфира)

** Т. пл. 69° (из петролейного эфира).

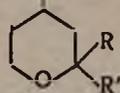
Гидрирование метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилиденциануксусных кислот (II, X=O). 0,025 моля сжеперегнанного вещества гидрировалось в растворе 10—15 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,650 мл; для одной двойной связи рассчитано 0,567 мл. Обработка обычная. Выходы и константы полученных метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилциануксусных кислот (III) приведены в таблице 2.

Гидролиз метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилциануксусных кислот (III). 0,018 моля эфира и 10 мл дымящей соляной кислоты нагревалось на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Остаток разбавлен 50 мл воды и снова экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты присоединены, высушены сульфатом магния и перегнаны. Константы полученных кислот (IV) приведены в таблице 3.

Алкоголиз метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилциануксусной кислоты (III, R=R'=CH₃). Через раствор 5 г III в 20 мл сухого метанола пропущен ток хлористого водорода в течение 5 часов при -10° . Затем по порциям прибавлено 30 мл воды. Продукт реакции после высаливания поташом экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 3,9 г (67,29%) диметилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VIII), т. кип. $108-109^{\circ}$ при 1 мм; n_D^{20} ; 1,4609 d_4^{20} 1,0962. M_{RD} найдено 61,08, вычислено 60,38. Найдено %: С 60,06; Н 8,00. $C_{12}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 59,01; Н 8,19.

Гидролиз метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VII). 3 г эфира и 10 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалось на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Затем реакционная масса выпаривалась на водяной бане до появления кристаллов. Продукт реакции подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира выпало 1,4 г (52,83%) кристаллов 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VIII). Т. пл. $119-121^{\circ}$ (из петролейного эфира). Титрованием найден молекулярный вес 209,9. $C_{10}H_{16}O_5$. Вычислено 216. Серебряная соль; найдено %: Ag 50,6. $C_{10}H_{14}O_5Ag_2$. Вычислено %: Ag 50,2. После декарбокислирования получено 0,5 г (45,45%) 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилуксусной кислоты (V, R=R'=CH₃); т. кип. 130° при 3 мм; n_D^{20} 1,4690. Титрованием найден молекулярный вес 175. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено 172.

Метиловый эфир 2,2-диметилтетрагидротиио-4-пиранилиденциануксусной кислоты (II, X=S). Аналогично вышеописанному, из 6,9 г тиопиранона (I, X=S), 6,1 г метилового эфира циануксусной кислоты в растворе 7 мл бензола в присутствии 0,77 мл ледяной уксусной кислоты и 0,56 г уксуснокислого аммония, при нагревании 110° в течение 1,5 часа получено 7,7 г (89,73%) II (X=S), т. кип. $148-150^{\circ}$ при 4 мм; неподвижная жидкость, n_D^{20} 1,5355. Найдено %: С



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% С		% Н		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	75,0	130—131/5	C ₉ H ₁₃ O ₃ N	1,4560	1,1052	45,02	44,68	59,04	59,02	7,18	7,10	7,56	7,65
CH ₃	CH ₃	87,54	122—126/2	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ N	1,4665	1,0830	54,01	53,91	63,02	62,56	8,09	8,06	7,10	6,63
CH ₃	C ₂ H ₅	88,88	132—133/4	C ₁₂ H ₁₉ O ₃ N	1,4787	1,0812	58,99	58,53	63,90	64,00	8,40	8,44	5,83	6,22
H	C ₃ H ₇	71,43	133/3	C ₁₂ H ₁₉ O ₃ N	1,4732	1,0842	58,25	58,53	64,30	64,00	8,70	8,44	6,32	6,22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,72	137—138/4	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ N	1,4770	1,0632	63,53	63,15	65,60	65,27	9,00	8,78	6,10	5,86

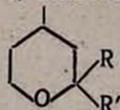
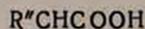


Таблица 3

R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% С		% Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	COOH	66,50	*	C ₈ H ₁₂ O ₅	—	—	—	—	51,28	51,06	6,44	6,38
CH ₃	CH ₃	H	60,0	126/2	C ₉ H ₁₆ O ₃	1,4710	1,0612	45,31	44,86	62,94	62,78	9,25	9,30**
CH ₃	C ₂ H ₅	H	55,60	124/1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1,4750	1,0502	49,87	49,48	64,66	64,52	9,90	9,68
H	C ₃ H ₇	H	75,05	130—132/3	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1,4618	1,0318	49,49	49,48	65,06	64,52	9,98	9,68
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	77,01	133—134/1-	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	1,4810	1,0442	54,52	54,09	66,20	66,00	10,48	10,63

* Т. пл. 138—139° (из эфира). Серебряная соль, найдено %: Ag 54,08. C₈H₁₀O₃Ag₂. Вычислено %: Ag 53,73.

** Серебряная соль: найдено %: Ag 38,80. C₉H₁₃O₃Ag. Вычислено %: Ag 38,71.

13,96; N 6,60. $C_{11}H_{15}NO_2S$. Вычислено % S 14,26. N 6,22. Тиопиранон получен обратно 1,4 г.

Метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидротио-4-пиранилуксусной кислоты (IV). 7,6 г II ($X=S$) гидрировалось в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Получено 4,7 г (61,35%) IV, т. кип. 136—138° при 2 мм: n_D^{20} 1,5276. Найдено % S 13,66. $C_{11}H_{17}NO_2S$. Вычислено %: S 14,09.

2,2-Диметилтетрагидротио-4-пиранилуксусная кислота (VI). По вышеописанному методу из 4,5 г эфира тиопиранилуксусной кислоты (IV) с 15 мл дымящей соляной кислоты получено 2 г VI (54,05%), т. кип. 134—136° при 2 мм, n_D^{20} 1,5235. Найдено %: S 16,56. $C_9H_{15}O_2S$. Вычислено %: S 17,02. Серебряная соль; найдено %: Ag 36,10. $C_9H_{14}O_2SAg$. Вычислено %: Ag 36,57.

2,2-Диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX, $R=R'=CH_3$). Из 3 г магния и 15 г этилбромида приготовлен реактив Гриньяра в растворе 100 мл сухого эфира. При охлаждении до -10° в течение 0,5 часа прибавлено 15 г пиранилацетилен (XI, $R=R'=CH_3$)*. Перемешивание продолжалось в течение 2 часов; в конце реакционная масса нагревалась при кипении эфира 0,5 часа. Затем содержимое колбы помещено в автоклав, прибавлено 70 г сухого льда и 50 мл бензола. Автоклав встряхивался при комнатной температуре 30 часов и оставлялся еще на 30 часов.

Продукт реакции обработан 20%-ным раствором серной кислоты, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира выпало 11 г (57,89%) кристаллов; т. пл. 153—154° (из бензола). Найдено %: C 66,71; H 6,39. $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,67, H 6,67.

2-Метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$). В аналогичных условиях из 4 г магния, 18 г этилбромида, 23 г пиранилацетилен (XI, $R=CH_3$; $R'=C_2H_5$) и 80 г сухого льда получено 12 г (40,67%) кислоты (IX, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$); т. пл. 161—162° (из бензола). Найдено %: C 68,31; H 8,45. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 68,04; H 7,21.

2-Метил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX, $R=H$, $R'=CH_3$). Из 3,5 г магния, 19 г этилбромида, 12 г пиранилацетилен (XI, $R=H$, $R'=CH_3$) и 65 г сухого льда получено 45 г (30,0%) кислоты IX; т. пл. 110°. Найдено %: C 64,83; H 6,00. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: C 65,06; H 6,02.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 V 1965

* Дегидратация 4-этинилтетрагидропиран-4-олов проведена известным методом [4].

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

III. Տեւրաճիդրօպիրանային և տետրաճիդրօթիօպիրանային շարքի մի քանի նոր կարբոնաբթուների և նրանց էսթերների սինթեզ

Ս. Հ. Վարդաճյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Տետրաճիդրօպիրանային և տետրաճիդրօթիօպիրանային շարքի նոր կարբոնաթթուներ սինթեզելու նպատակով ուսումնասիրված է ցիանօքսալսաթթվի մեթիլալին էսթերի հետ պիրանոնների (I, X=O) և թիոպիրանոնի (I, X=S) կոնդենսման ուսակցիան: Այս մեթոդով սինթեզված են 2,2-դիալկիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլիդենցիանօքսալսաթթվի (II, X=O) և 2,2-դիմեթիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլիդենցիանօքսալսաթթվի (II, X=S) մեթիլալին էսթերները: Վերջիններս P1-կատալիզատորի ներկալուծված հիդրելով ստացված են 2,2-դիալկիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլցիանօքսալսաթթվի (III) ու 2,2-դիմեթիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլցիանօքսալսաթթվի (IV) մեթիլալին էսթերները: Սինթեզված էսթերների (III, IV) հիդրոլիզով ստացված են 2,2-դիալկիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլօքսալսաթթուներ (V) և 2,2-դիմեթիլտետրաճիդրո-4-պիրանիլօքսալսաթթու (VI):

2,2-Դիալկիլ- $\Delta^{4,5}$ -դիհիդրո-4-պիրանիլացետիլենմագնեզիումի բրոմիդի (X) վրա ածխաթթվով ազդելով սինթեզված են նաև 2,2-դիալկիլ- $\Delta^{4,5}$ -դիհիդրո-4-պիրանիլէթինիկարբոնաթթուներ (IX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 399 (1963).
2. A. C. Core, C. M. Hofmann, C. Wyckoff, E. Hardenbergh, J. Am. Chem. Soc., 63, 3452 (1941).
3. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 22, 835 (1952); S. M. McElvain, R. E. Lyle, J. Am. Chem. Soc., 72, 384 (1950).
4. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ, 23, 1900 (1953).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.018+666.112.2

Химическая стойкость стекол пятикомпонентной системы
 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

К. С. Евстропьев и Л. А. Мкртчян

В настоящей работе приводятся результаты определения химической стойкости серии стекол (на базе горных пород Армении), изученных для разработки оптимальных составов, пригодных для варки полубелого стекла.

Отсутствие месторождений кварцевых песков на территории Армянской ССР вынуждает изыскать возможность применения в производстве различных стекол новых силикатных материалов, которыми столь богата Армянская ССР (кварциты, перлиты, пемзовые пески, граниты и т. д.). Большинство этих пород содержит высокие (до 16%) количества окиси алюминия. Поэтому нами изучается пятикомпонентная система с содержанием окиси алюминия от 3 до 10,5%. В таблице 1 приводится химический состав использованных сырьевых материалов. Состав исследованных стекол приводится в таблице 2.

Таблица 1

Сырьевые материалы	О к и с л ы, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Перлитовый песок . . .	73,35	13,80	0,57	0,37	—	3,54	4,71
Кварцевый песок . . .	99,0	0,50	0,09	—	—	—	—
Доломит	1,2	0,29	—	31,24	20,34	—	—
Известняк	0,57	0,05	—	54,7	0,33	—	—
Сода кальцинированная	по анализу						

Так как для ввода двуокиси кремния в основном применялся перлитовый песок (содержащий около 8% щелочных окислов), то последний вводил в состав стекол соответствующие количества окислов калия и натрия. Для снижения процентного содержания окиси алюминия в изучаемых составах стекол применялась комбинированная шихта: часть двуокиси кремния вводилась через кварцевый песок (или кварцит); при этом соответственно уменьшалось количество окислов железа и регулировалось соотношение двуокиси кремния и окиси алюминия.

Таблица 2

№№	Химический состав в %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	70,93	3,00	0,119	6,87	2,94	15,19	0,81
2	70,09	3,85	0,156	6,89	2,94	14,88	1,12
3	68,92	4,88	0,202	6,92	2,94	14,53	1,50
4	68,08	5,90	0,240	6,93	2,95	14,13	1,87
5	67,01	6,95	0,288	6,97	2,94	13,78	2,22
6	66,5	7,50	0,310	6,99	2,93	13,55	2,45
7	66,11	7,97	0,338	7,00	2,94	13,38	2,62
8	64,9	9,07	0,380	7,04	2,93	12,97	3,03
9	63,59	10,50	0,449	7,08	2,93	12,44	3,55

В этих стеклах от 3 до 10,5% двуокиси кремния замещены окисью алюминия.

Стекла были сварены в лабораторных керосиновых печах, в шамотных тиглях емкостью 2 л. Варка проводилась при температуре 1440°C, осветление — при 1460°.

Химическая устойчивость всех стекол по отношению к воде определялась порошковым методом, разработанным Государственным институтом стекла. Выяснилось, что увеличение содержания окиси алюминия за счет двуокиси кремния с 3 до 6% повышает химическую стойкость стекол. В интервале содержания окиси алюминия от 6 до 8% наблюдается некоторое падение химической устойчивости. Дальнейшая же замена двуокиси кремния на окись алюминия повышает химическую устойчивость. Результаты определения химической устойчивости стекол приведены в таблице 3.

Таблица 3

№№ стекол	Кол-во мл 0,01 н раствора HCl, пошедшее на титрование		Выщелочилось Na ₂ O мг		Гидролитический класс
	I варка	II варка	I варка	II варка	
1	0,38	0,42	0,1178	0,130	II
2	0,38	0,40	0,1178	0,124	II
3	0,32	0,35	0,0992	0,1085	I
4	0,28	0,30	0,0868	0,093	I
5	0,35	0,31	0,1085	0,0961	I
6	0,38	0,41	0,1178	0,1271	II
7	0,28	0,33	0,0868	0,1023	I
8	0,28	0,31	0,0868	0,0961	I
9	0,24	0,26	0,0744	0,0806	I

При определении вязкости этих стекол (в температурном интервале 500—700°) показано, что такая замена приводит к повышению вязкости, но в пределах содержания окиси алюминия от 6 до 8% опять наблюдается некоторое падение вязкости—перелом (рис. 2).

Изменение химической устойчивости стекол, при замене двуокиси кремния на окись алюминия, показано на рисунке 1 (кривая 1).

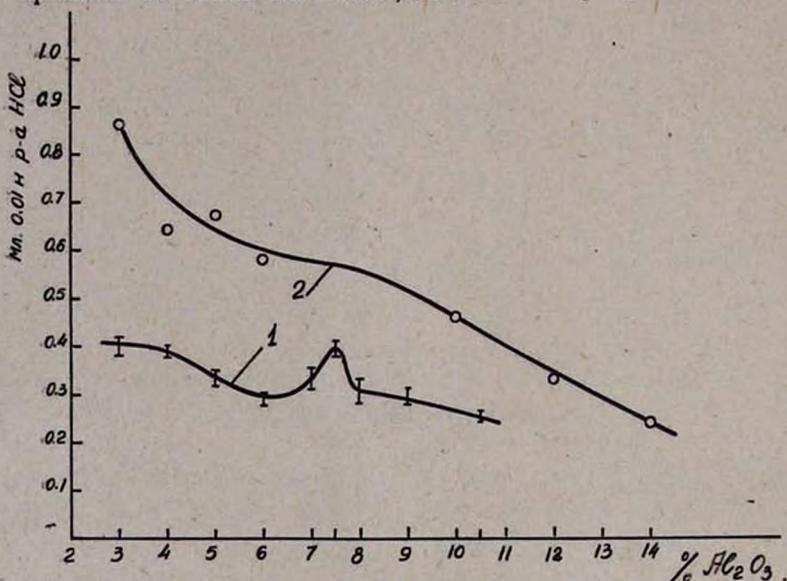


Рис. 1. Кривая 1 — изменение химической устойчивости стекол при замене двуокиси кремния на окись алюминия. Кривая 2 — изменение химической устойчивости стекол при замене двуокиси кремния на окись алюминия по данным Колдаева и Фатеевой.

Для проверки хода изменения химической стойкости были повторно сварены стекла и измерена их химическая стойкость. Результаты испытания дали хорошую воспроизводимость. Для сравнения химической стойкости наших стекол и стекол действующих заводов по производству полубелого стекла была определена химическая стойкость стекол Краснодарского и Керченского заводов. Как показали результаты испытаний, химическая стойкость заводских стекол несколько понижена и выщелаченное количество Na_2O соответственно составляет 0,29 и 0,27 мг.

В литературе имеются некоторые данные о состоянии алюминия в природных силикатах и влиянии его на химическую стойкость алюмосиликатных стекол к водным растворам кислот. Известно, что алюминий в природных силикатах находится в четверной либо шестерной координации по отношению к ионам кислорода, являясь в первом случае структурным аналогом кремния, во втором — магния [1].

В литературе высказываются противоречивые мнения относительно влияния изменения координации алюминия на кислотоустойчивость силикатов. Соболев [2] утверждает, что алюминий в четвер-

ной координации является слабым звеном в структуре силикатов. В своих опытах по воздействию растворов кислот на хлориды Бриндлей и Юэлл [3] приходят к выводу, что алюминий в четверной координации более прочно удерживается в структуре. Дуброво [4, 1] в работах о влиянии содержания окиси кремния и окиси алюминия в составе силикатов натрия на их разрушаемость в кислотах сообщает, что даже в тех случаях, когда координация алюминия, по-видимому, не изменена, кислотоустойчивость зависит, главным образом, от соотношения кремнезема и окиси алюминия. К такому же выводу пришли Лил, Горак и Шарп [5], которые определяли химическую устойчивость кальциево-натриево-алюмосиликатных стекол по отношению к 0,05 н раствору соляной кислоты.

В литературе имеются данные об изменении химической устойчивости стекол при замене в исходном стекле двуокиси кремния на окись алюминия и окиси натрия на окись калия в системах, аналогичных изучаемой нами. Колдаев и Фатева [6] изучали химическую стойкость пятикомпонентной ($R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) системы при замене в исходном стекле, двуокиси кремния на окись алюминия с 3 до 14%. Авторы пришли к выводу, что эта замена повышает химическую устойчивость стекла в 3,5 раза. Результаты замены двуокиси кремния на окись алюминия с 7 до 9% авторами не указаны (см. рис. 1, кр. 2). Как видно из рисунка 1, расхождения между нашими данными и данными, предлагаемыми этими авторами, весьма значительны. Это, по всей вероятности, обусловлено разницей в химическом составе этих стекол (особенно в содержании R_2O и SiO_2).

Теми же авторами доказано, что при замене окиси натрия на окись калия (от 0 до 4,5%) выщелачиваемость исходного стекла уменьшается на 60%. Химическая стойкость всех стекол авторами определялась методом порошка Института стекла.

Как видно из таблицы 2, изучаемые нами составы стекол содержат определенное количество окиси калия, которое вводится за счет перлитового песка. В составах наших стекол имеет место также замена окиси натрия окисью калия от 0,8 до 3,5%.

Для выяснения влияния окиси калия на химическую устойчивость стекол нами были сварены стекла из химически чистых материалов (без ввода K_2O). В составе стекол SiO_2 от 3 до 11% был замещен окисью алюминия. Расчетные составы и химическая устойчивость стекол приведены в таблице 4.

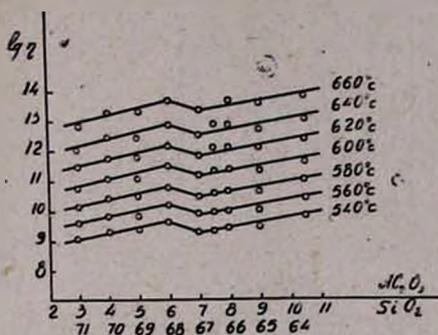


Рис. 2. Зависимость вязкости от содержания окиси алюминия.

Таблица 4

№№ стекол	Химический состав					Сумма окислов	Химическая устойчивость		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O		кол. мол. 0,01 н раствора HCl, пошедших на титрование	выщелачилось Na ₂ O мг	гидролитический класс
1	72,0	2,0	7,0	3,0	16,0	100	0,96	0,297	III
2	69,0	5,0	7,0	3,0	16,0	100	0,65	0,201	III
3	68,0	6,0	7,0	3,0	16,0	100	0,65	0,201	III
4	67,0	7,0	7,0	3,0	16,0	100	0,54	0,173	II
5	65,0	9,0	7,0	3,0	16,0	100	0,40	0,123	II
6	66,5	7,5	7,0	3,0	16,0	100	0,61	0,189	III
7	63,0	11,0	7,0	3,0	16,0	100	0,39	0,120	II

Как видно из таблицы 4, химическая устойчивость этих стекол по отношению к воде несколько понижена по сравнению со стеклами на основе горных пород, где с перлитовым песком вводится от 0,8 до 3,5% окиси калия. Полученные нами данные хорошо согласуются с данными Колдаева и Фатеева.

Таким образом, на химическую стойкость в изучаемых нами стеклах (табл. 2) одновременно влияют два фактора: замена кремния окисью алюминия и окиси натрия — окисью калия.

В процессе выполнения проведенной работы была изучена химическая устойчивость стекол пятикомпонентной системы R₂O—CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ при одновременной замене в исходном стекле от 3 до 10,5% окиси кремния на окись алюминия и от 0,8 до 3,5% окиси натрия окисью калия. При этом установлено, что такая замена приводит к повышению химической устойчивости стекол. В пределах содержания Al₂O₃ от 6 до 8% наблюдается некоторое снижение этого показателя. Показано, что присутствие окиси калия от 0,8 до 3,5% в изученных стеклах приводит к значительному повышению химической стойкости. Определением химической стойкости заводских стекол (для производства полубелой стеклотары) показано, что этот показатель несколько ниже, чем у изученных нами составов стекол.

Изученные составы стекол по химической стойкости относятся к I и II гидролитическим классам и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полубелым стеклам для стеклотары.

$R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ՀԻՆԳԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. Շվոբոցև և Լ. Հ. Մկրտչյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Կիսասպիտակ ապակու արտադրության համար ուսումնասիրվել են Արտենիի պերլիտային ավազները, որոնց մեջ ալյումինիումի և երկաթի օքսիդներն ավելի պակաս են, քան մյուս ապարներում: Հոդվածում բերված է ջրի նկատմամբ վերը նշված ապարի և կվարցային ավազի համատեղ օգտագործման հիման վրա երկու ապակիների քիմիական կալունության որոշումը: Ուսումնասիրված ապակիների մեջ սփրիկահողի 3—10,5 տոկոսը փոխարինված է ալյումինիումի օքսիդով, իսկ 0,8—3,5 նատրիումի օքսիդը՝ կալիումի օքսիդով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ այդպիսի փոխարինման դեպքում ապակիների քիմիական կալունությունը բարձրանում է մինչև փոխարինվող կոմպոնենտների որոշակի հարաբերությունը, որից հետո նկատվում է քիմիական կալունության որոշ անկում (6—8% Al_2O_3 -ի սահմաններում): Հետագա փոխարինումը բերում է քիմիական կալունության բարձրացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, стр. 244.
2. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского университета, 1949.
3. G. W. Brindley, F. Jouell, Acta krystallograf, 4, 495 (1951).
4. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1158.
5. A. K. Lyle, W. Horak, D. E. Sharp, Amer. Ceram. Soc., 15, 142, 1936.
6. Б. Г. Колдаев, Э. М. Фатеева, Разработка новых составов медицинских стекол. ВНИИ медицинского инструментария и оборудования, Москва, 1957.
7. Л. А. Мкртчян, Тезисы докладов; Научно-техническая конференция, Ленинградский технологический институт имени Ленсовета, Изд. „Химия“, 1966.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.938+547.458.82+661

**Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот
 в присутствии катионита КУ-2. I.**

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян и А. Е. Акопян

Гидролиз сложных эфиров протекает обычно в присутствии катализаторов кислотного-основного характера. Ранее исследовался гидролиз метилацетата под действием серной кислоты и катионитов [1].

За последнее время ионообменные смолы привлекают внимание исследователей, так как они с успехом применяются в реакциях, идущих в условиях кислотного-основного катализа [2]. В этом отношении особый интерес представляют исследования Исагулянца [3] в области алкилирования фенолов, этерификации, ацеталирования, дегидратации спиртов и полимеризации олефинов.

Ранее было показано, что катионит КУ-2 активнее и каталитически более стоек в реакции гидролиза метилацетата, чем КУ-1 [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты сравнительного кинетического исследования гидролиза метиловых эфиров жирных карбоновых кислот разных молекулярных весов и строения под действием катионита КУ-2 в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Гидролиз метиловых эфиров проводился в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Катализатор — катионит КУ-2 (Н-форма) брали в количестве 15 вес. % от общей реакционной смеси. Скорость реакции определяли титрованием 0,1 н раствором едкого натра 1 мл пробы, которую отбирали через определенный промежуток времени и разбавляли дистиллированной водой.

Проведен гидролиз метиловых эфиров уксусной, масляной, валеариановой, изовалеариановой, триметилуксусной, α, α -диметилмасляной и циклопентанкарбоновой кислот.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

K — константы скорости (в $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) вычислялись по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

где a и b — начальные концентрации (в г—мол./л) воды и эфира в реакционной смеси, t — время от начала реакции в минутах, x — количество образовавшейся карбоновой кислоты за время t (в г—мол./л).

Из данных таблицы 1 видна зависимость константы скорости гидролиза метиловых эфиров при 50° от их молекулярного веса и строения углеродного скелета. При переходе от уксусного эфира к масляному константа скорости уменьшается в 5 раз, при переходе же от масляного к валериановому — всего в 1,18 раза. Для трех эфиров кислот состава C_5 : валериановой, триметилуксусной и изовалериановой отношение констант равно 3,29:1,31:1, соответственно. Таким образом, наиболее легко гидролизуются эфир кислоты нормального строения, а разветвление, даже отдаленное от карбметоксильной группы, приводит к резкому замедлению реакции. Эфиры циклопентанкарбоновой и α,α -диметилмасляной кислот имеют одно и то же число атомов углерода в молекуле, однако отношение их констант составляет 6:1. Из двух эфиров α,α -диметилалкановых кислот — триметилуксусной и α,α -диметилмасляной первый гидролизует в данных условиях в 8 раз быстрее, чем второй.

Метиловый эфир кислоты	Константа скорости гидролиза $K \cdot 10^4$
	50°
Уксусной*	2,182
Масляной	0,444
Валериановой	0,375
Триметилуксусной	0,150
Изовалериановой	0,114
Циклопентанкарбоновой	0,112
α,α -диметилмасляной	0,019

* Константа скорости гидролиза метилового эфира определялась и при 40° ($K \cdot 10^4 = 1,105$) и 30° ($K \cdot 10^4 = 0,689$).

Ереванский отдел
«Армнихимпроекта»

Поступило 16 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян, Научн.-техн. сборник, серия «Химия и химическая технология», ГНТК Совета Министров АрмССР, 1961, № 2, 3, 1962, № 1, 7.
2. S. A. Bernhard, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 75, 1798, 5834 (1953); Японский патент 4870 (1952) [С. А. 48, 8815 (1954)]; 1273 (1954) [С. А., 49, 11687 (1955)]; 2717 (1953) С. А., 49, 2499 (1955)]; патент США 2. 719.166 (1955) [С. А., 50, 8712 (1956)]; Японский патент 9064 (1955) [С. А. 52, 1205 (1958)].
3. В. И. Исагулянц, Труды Моск. ин-та, Нефтехим. и газ. пром. им. И. М. Губкина, № 24, 286 (1957); № 28, 68 (1960); хим. пром. № 5, 84 (1958); В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, С. К. Иванов, Труды Грозн. нефт. ин-та, № 23, 137 (1960); В. И. Исагулянц, А. Десукки, ДАН АрмССР, 34, 197 (1962); В. И. Исагулянц, Н. А. Славская, ЖПХ, 33, 953 (1960).

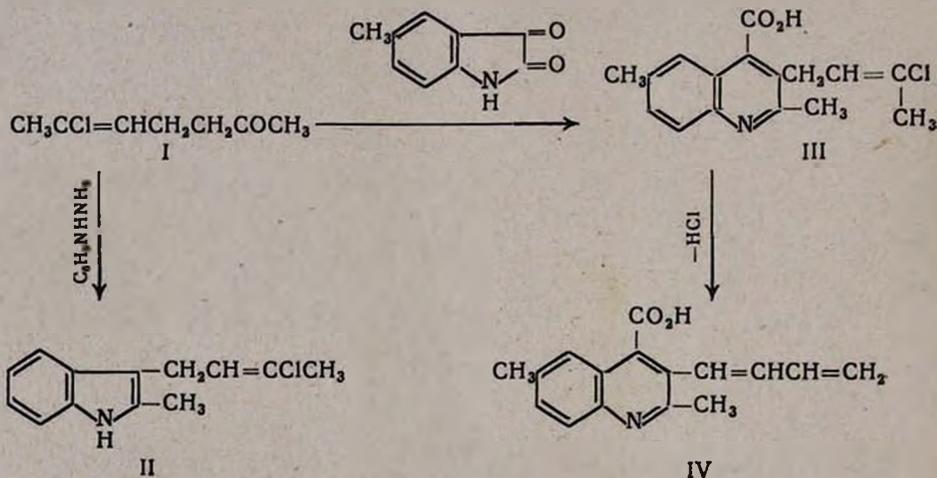
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 671 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж. (в печати).

О реакциях хлоргептена

6-Хлоргептен-5-он-2, полученный впервые Исагулянцем [1] алкилированием ацетоуксусного эфира 1,3-дихлорбутеном-2 и последующим кетонным расщеплением γ -хлоркротилацетоуксусного эфира, является удобным исходным веществом для получения производных индола (реакция Фишера) и хинолина (реакция Пфитцингера), содержащих γ -хлоркротильную боковую цепь.

Хлоргептенон (I) был получен по прописи Исагулянца [1] с выходом в 70,9% (т. кип. 190—192°/680 мм); семикарбазон, т. пл. 136—137° (Найдено %: С 47,35; Н 7,04; N 20,79; Cl 17,64. $C_8H_{14}N_2OCl$. Вычислено %: С 47,17; Н 6,88; N 20,68; Cl 17,44); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 85—86° (Найдено %: С 47,95; Н 4,78; N 17,16; Cl 11,04; $C_{13}H_{15}N_4O_4Cl$. Вычислено %: С 47,77; Н 4,59; N 17,15; Cl 10,87).



Смесь 35 г хлоргептена, 34,8 г солянокислого фенилгидразина, 200 мл безводного спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 4 часа. К охлажденной реакционной смеси прибавлено 300 мл воды, раствор сильно подщелочен ($pH > 10$), выделившийся продукт экстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка высушена сернокислым натрием, эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме. Собрана фракция, кипящая при 183—187°/8 мм, при стоянии закристаллизовавшаяся. Получен 21 г (40%) сырого продукта в виде оранжево-желтых кристаллов. После пере-

кристаллизации из петролейного эфира серовато-розовые кристаллы 2-метил-3-(γ -хлоркротил)индола (II) плавилась при 57—58° (Найдено %: С 71,25; Н 6,16; N 6,17; Cl 15,68. $C_{13}H_{14}NCl$. Вычислено %: С 71,07; Н 6,37; N 6,37; Cl 16,17).

Смесь 14,9 г 5-метилизатима, 13,5 г хлоргептенона, раствора 19,5 г едкого кали в 55 мл воды и 55 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 16 часов, после чего большая часть спирта отогнана и охлажденный темно-окрашенный раствор промыт эфиром. Светло-коричневое кристаллическое вещество, выделившееся при подкислении раствора уксусной кислотой (рН 6—6,5), отфильтровано, промыто водой и перекристаллизовано из спирта. Получено 24,8 г (71%) 2,6-диметил-3-(γ -хлоркротил)цинхониновой кислоты (III) в виде кристаллов кремового цвета, плавящихся при 124—128° (Найдено %: С 66,83; Н 5,12; N 4,51. $C_{19}H_{19}NO_2Cl$. Вычислено %: С 66,32; Н 5,52; N 4,83).

10,5 г соединения (III) дегидрохлорировано кипячением в течение 10 часов с раствором 8,2 г едкого кали в 36 мл 95%-ного метанола. К смеси добавлено 35 мл воды, спирт отогнан, и охлажденный раствор промыт эфиром. При подкислении уксусной кислотой (рН 6—6,5) выделился кристаллический продукт дегидрохлорирования. После перекристаллизации из спирта получено 7 г (77%) вещества с т. пл. 158—160° (Найдено %: С 75,87; Н 5,93; N 5,24. $C_{19}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 75,88; Н 5,92; N 5,53). Получить аддукт продукта дегидрогенизации с малеиновым ангидридом не удалось. Тем не менее, для полученного соединения предварительно принято строение 2,6-диметил-3-(бутадиенил-1')цинхониновой кислоты (IV), так как в ИК-спектре этого вещества, снятом Мушегяном, отсутствует полоса поглощения ацетиленовой связи.

Синтезы соединений индольного и хинолинового ряда на базе хлоргептенона продолжают.

А. П. Бояхчан
Л. Г. Рашидян
Г. Т. Татевосян

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 VII 1965.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Г. В. Исагулянц, ЖПХ, 19, 35 (1964).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- 4. Ա. Կոստանյան — Հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության աստիճանի մի քանի հարցեր: II. 557
- 4. Ա. Կոստանյան, Ս. Հ. Նրզնկյան — Հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախման մասին 567
- Յու. Կ. Կարայան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Քլորապրենային կառուցուկների՝ նախնիների դիէլեկտրիկային բնութագրների ուսումնասիրություն 571

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

- Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Ս. Մուրադյան — Նատրիումի և կալիումի սխիզոտների լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: IV. Կալիումի սխիզոտի լուծույթների զոլորդիների առաձգականությունը 577
- Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Գ. Գալստյան, Ն. Ս. Վլասով — Մի քանի զործոնների ազդեցությունը սխիզոտողի հիմնային լուծույթներից սառցվող ինը մոլեկուլ բյուրեղացուր պարունակող նատրիումի մետասխիզոտի բյուրեղացման վրա: II. 581
- Վ. Մ. Թառայան, Ա. Ն. Գոդոսյան — Մոլիբդենի ապակառֆոտոմետրիկ որոշումը 588
- Ժ. Մ. Առստամյան, Վ. Մ. Թառայան — Սելենային և թելուրային թթուների՝ հիպոֆոսֆիտով վերականգնման սեպտիայի ուսումնասիրությունը 590

Օրգանական բիմիա

- Գ. Ա. Զուխաջյան, Հ. Հ. Ամանջյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Գոլիջլորապրենի կառուցվածքի ուսումնասիրություն: I. Գոլիջլորապրենի մոդելային միացությունների սինթեզ 597
- Հ. Տ. Նսայան, Է. Ն. Հովհաննիսյան, Ա. Վ. Մուշեղյան, Է. Լ. Ասոյան — Դիսուլֆոքսիդիդների փոխարկումները: III. Բուտեն-2-1,4-դիսուլֆոքսիդիդների փոխարկեցությունն ամոնիակի և ամինների հետ 604
- Վ. Վ. Դովլարյան, Դ. Ա. Կստանյան — Հեքսիցիդների սինթեզ: XX. Կարբոնական թթուների α -ալկոքսի- β, β -արիլքլորէթիլային ամիդներ 612
- Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան, Լ. Գ. Գրիգորյան — Զհազեցած միացությունների քիմիան: III. Տեթրահիդրոպիրանային և առարահիդրոթիոպիրանային շարքի մի քանի նոր կարբոնաթթուների և նրանց էսթերների սինթեզ 619

Ֆիմիական սեխնուլոգիա

- 4. Ս. Նվստրոպկ, Լ. Հ. Միքայան — $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ հինգ կոմպոնենտի ապակիների քիմիական կայունությունը 626

Կարճ հազորգումներ

- Մ. Բ. Օրդյան, Յու. Տ. Էյդուս, Լ. Ա. Սարգսյան, Հ. Ն. Հակոբյան — KY-2 կատիոնիտի ներկայությամբ կարբոնական թթուների էսթերների հիդրոլիզի կինետիկան 632

Նամակներ խմբագրությանը

- Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Ռ. Վ. Թորմաջյան — Ծծմբական թթվի կամ H^+ ձևով կատիոնիտների ներկայությամբ պարաֆորմալդեհիդի փոխներդրությունը β, β -դիմեթիլդիէթիլկետոնի և β, β -դիմեթիլդիէթիլ- β' -ալկոքսիէթիլկետոնների հետ 634
- Ա. Գ. Բոյախյան, Լ. Գ. Ռաշիդյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Դլորհեպտենոնի սեպտիցիտների մասին 636

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>К. А. Костянян</i> — Некоторые вопросы теории электропроводности расплавленных стекол. II.	557
<i>К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян</i> — О температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол	567
<i>Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян</i> — Исследование диэлектрических характеристик хлоропреновых каучуков — наиритов	571

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян</i> — Физико-химические свойства растворов силикатов натрия и калия. IV. Упругость паров растворов силиката калия	577
<i>Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Н. С. Власова</i> — Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочно-кремнеземистых растворов. II.	581
<i>В. М. Тараян, А. Н. Погосян</i> — Спектрофотометрическое определение молибдена	586
<i>Ж. М. Арстамян, В. М. Тараян</i> — Исследование реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом	590

Органическая химия

<i>Г. А. Чухаджян, Э. О. Аждаджян, Л. Г. Мелконян</i> — Изучение структуры полихлоропрена. I. Синтез модельных соединений полихлоропрена	597
<i>Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, А. В. Мушегян, Э. Л. Асоян</i> — Превращения дисульфохлоридов. III. Взаимодействие 2-бутендисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами	604
<i>В. В. Довлатян, Д. А. Костянян</i> — Синтез гербицидов. XX. α -Алкокси- β, β, β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот	612
<i>С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян</i> — Химия непредельных соединений. III. Синтез некоторых новых карбоновых кислот и эфиров тетрагидропиранового и тетрагидротнпиранового ряда	619

Химическая технология

<i>К. С. Евстропьев, Л. А. Мкртчян</i> — Химическая стойкость стекол пятикомпонентной системы $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	626
--	-----

Краткие сообщения

<i>М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акоюн</i> — Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии катионита КУ-2. I.	632
---	-----

Письма в редакцию

<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Взаимодействие параформальдегида с β, β -диметилдивинилкетонем и β, β -диметилвинил- β' -алкоксинилкетонами в присутствии серной кислоты или катионитов в H^+ форме	634
<i>А. П. Бояхчян, Л. Г. Рашидян, Г. Т. Татевосян</i> — О реакциях хлоргептена	636

