

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բա-
րյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալրիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

Խմբագրության լարիչ՝ Լ. Լ. Դավրյան

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. Таранн, Г. Т. Татезосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բաբեկամոսյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.211

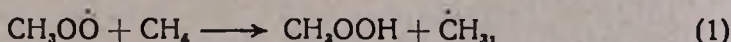
Образование метилового спирта при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении метана

М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

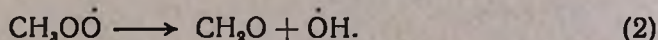
Изучено фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути окисление метана в струевых условиях при температуре 250°C.

Показано, что параллельно с ранее известными промежуточными продуктами реакции — гидроперекисью метила и формальдегидом образуется также метиловый спирт.

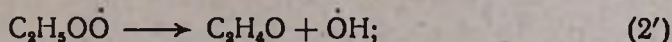
В цепной схеме окисления углеводородов [1] образование промежуточных продуктов объясняется конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов: бимолекулярная реакция перекисного радикала с исходным углеводородом приводит к образованию соответствующих гидроперекисей, а мономолекулярная реакция изомеризации и распада перекисного радикала — к образованию альдегидов и спиртов. Согласно этой схеме, при окислении метана возможно образование только двух промежуточных продуктов — гидроперекиси метила по реакции:



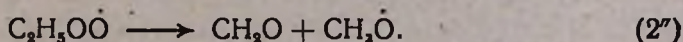
и формальдегида, по реакции:



Именно эти продукты и идентифицированы при фотохимическом окислении метана [1]. Метиловый же спирт при окислении углеводородов может образоваться, если число атомов углерода в углеводородной цепочке больше единицы. Так, при окислении этана, этильный перекисный радикал может изомеризоваться и распадаться двояко [2]; с образованием ацетальдегида по реакции

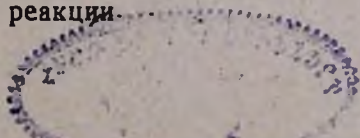


и формальдегида по реакции



Метоксильный радикал $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ затем по реакции

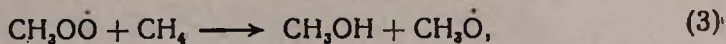
ПА-3450.





приводит к образованию метилового спирта.

Между тем известно, что при термическом окислении метана (выше 400°C), наряду с формальдегидом (главным промежуточным продуктом реакции при термическом окислении), в заметных количествах образуется и метиловый спирт [3, 4]. Известно также, что с увеличением давления метана в исходной смеси выход метилового спирта возрастает [5]. Основываясь на данных работы [5], Иост [6] приходит к заключению, что в этих условиях метиловый спирт образуется в реакции, порядок которой на единицу выше порядка реакции образования формальдегида. Исходя из этого, Иост, а позже и Воеводский [7], постулируют следующую схему образования метилового спирта при окислении метана:



Таким образом постулируется бимолекулярная реакция метильного перекисного радикала с метаном, аналогичная реакции (1), но приводящая к образованию метилового спирта.

К сожалению специальных исследований, четко подтверждающих или опровергающих данную гипотезу, не проводилось, и не установлено, каков истинный механизм образования метилового спирта, какова роль элементарной реакции, приводящей к образованию метилового спирта в общей схеме окисления метана. Выполненные кинетические исследования посвящены в основном установлению роли метилового спирта, как промежуточного продукта, в процессе вырожденного разветвления [4, 8].

Согласно изложенному, если постулированная Иостом и Воеводским реакция (3) на самом деле протекает, она должна конкурировать с реакцией (1). Однако реакция (1) в свою очередь конкурирует с реакцией (2). В связи с этим интересно сопоставить данные по конкуренции реакций (1) и (2) с экспериментальными данными по накоплению метилового спирта и формальдегида при высокотемпературном окислении метана и, тем самым, судить о возможной конкуренции гипотетической реакции (3) с реакцией (1). В работе [4], где изучалась кинетика накопления формальдегида и метилового спирта при инициированном окислении метана в струевых условиях при $T=650^\circ\text{C}$ и содержании метана 25% в исходной смеси (опыты проводились при атмосферном давлении), в продуктах реакции формальдегида обнаруживается в 10 раз больше чем метилового спирта. Поскольку данных по накоплению гидроперекиси в указанной работе нет, интересно оценить, во сколько раз в этих условиях количество формальдегида должно превосходить количество гидроперекиси метила. Отношение скоростей образования этих продуктов выразится следующим уравнением:

$$\frac{W_{(2)}}{W_{(1)}} = \frac{K_2(\text{CH}_3\text{OO})}{K_1(\text{CH}_3\text{OO})(\text{CH}_4)} = \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{(\text{CH}_4)}$$

$\frac{K_2}{K_1}$, определенное при фотохимическом окислении метана [9], составляет $2,5 \cdot 10^{22} e^{-\frac{8500}{RT}}$.

Отсюда, при указанных выше условиях $\frac{W_{(2)}}{W_{(1)}} \approx 125$, т. е. в про-

дуктах реакции формальдегида должно быть в 125 раз больше, чем гидроперекиси метила. Поскольку в этих условиях формальдегида образуется всего в 10 раз больше метилового спирта, то отсюда гипотетическая реакция (3) должна протекать в $\approx 12,5$ раз быстрее реакции (1). Если эту разницу в скоростях реакций (1) и (3) приписать энергиям активации, то окажется, что $E_1 - E_3 \approx 4$ ккал/моль. Конечно, могут отличаться и предэкспоненциальные множители констант скоростей указанных реакций.

Таким образом, исходя из приведенной оценки, можно заключить, что если бимолекулярная реакция метильного перекисного радикала с метаном может приводить и к образованию метилового спирта, то при низких температурах, наряду с гидроперекисью метила, должен обнаруживаться метиловый спирт, по крайней мере, в соизмеримых количествах.

Представляется интересным, с этой точки зрения, исследование фотохимической реакции окисления метана.

Следует отметить, что при фотохимической генерации метильных радикалов в присутствии кислорода и доноров водорода в продуктах реакции обнаруживается метиловый спирт [10]. Этот факт также говорит о возможности образования метилового спирта при фотохимическом окислении метана.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на фотохимической вакуумной струевой установке, подобной описанной ранее [11]. Источник света — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2, помещалась внутри реактора, состоящего из цилиндрических кварцевых трубок, связанных между собой коаксиально. Конструкция такого реактора подробно описана в работе [9].

С целью исключения вторичных процессов, опыты проводились при малых временах контакта, исчислявшихся секундами. Продукты реакции по ходу процесса вымораживались в стеклянных ловушках, погруженных в жидкий азот. Для накопления продуктов реакции в больших количествах в отдельных опытах к установке (после ловушек, погруженных в этом случае в охлаждающую смесь с температурой -104°C) подключался стеклянный циркуляционный насос с магнитным приводом. Таким образом, осуществлялось многократное

прохождение смеси через реактор и тем самым обеспечивалось непрерывное облучение реагирующей смеси в струевых условиях в течение долгого времени (время контакта в этих условиях не контролировалось). Опыты проводились при $T = 250^\circ\text{C}$. Кислород в реагирующей смеси во всех случаях составлял 10%. Гидроперекись метила в продуктах реакции определялась йодометрически, а формальдегид — колориметрически, с использованием хромотроповой кислоты [9].

Для установления наличия метилового спирта в продуктах реакции применялись инфракрасная спектроскопия и газожидкостная хроматография. Систематические анализы на метиловый спирт производились хроматографически, на хроматографе ХЛ-3. Колонка была заполнена триэтиленгликолем. Температура колонки 84°C , а температура испарителя 200°C . Скорость потока газа-носителя (гелия) поддерживалась постоянной и равнялась 6,9 л/час, при давлении на входе в колонку 1,5 кг/см². Конденсат, полученный в опытах, вводился в колонку хроматографа в виде водных растворов.

Результаты и их обсуждение

Для установления наличия метилового спирта в продуктах реакции методом инфракрасной спектроскопии реагирующая смесь при давлении 100 мм рт. ст. в циркуляционных условиях в течение 8 часов подвергалась облучению. Вымороженные продукты реакции в вакууме испарялись в заранее эвакуированную кювету спектрофотометра ИКС-14. На рисунке 1 приводится спектрограмма продуктов реакции (а), полученная в характерной области полос поглощения деформационных и валентных колебаний О—Н и С—О связей в молекулах первичных спиртов [12]. Для сравнения снят также спектр паров чистого метилового спирта, не содержащих других примесей (б). Как видно из сопоставления приведенных спектрограмм, характерные полосы поглощения в обоих случаях совпадают. Добавление паров спирта непосредственно к продуктам реакции привело только к увеличению интенсивностей полос поглощения. Данные представлены на рисунке 2.

Ввиду наличия в продуктах реакции молекул гидроперекиси метила, которые также содержат О—Н и С—О связи, можно предположить, что в приведенных спектрограммах могло иметь место наложение полос поглощения. Поэтому строгим доказательством присутствия метилового спирта в продуктах реакции служит хроматографический анализ.

Опыты в дальнейшем проводились в струевых условиях (не в циркуляционных) при давлении реагирующей смеси в 50 мм рт. ст.

Для сопоставления, на рисунке 3 приводятся хроматограммы метилового спирта, полученные при вводе в колонку водных растворов чистого спирта (1), конденсата, полученного в спирте, и того же конденсата, в котором гидроперекись метила разлагалась с помощью

MnO_2 (3). Как видно из сопоставления хроматограмм (2) и (3), разложение гидроперекиси метила привело только к увеличению количества метилового спирта (известно, что MnO_2 разлагает гидроперекись метила до метилового спирта и формальдегида [13]).



Рис. 1. Спектрограмма метилового спирта, полученная на ИКС-14. а) в продуктах реакции, б) чистого метилового спирта.

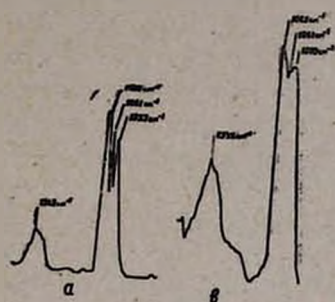


Рис. 2. Спектрограмма метилового спирта, полученная на ИКС-14. а) в продуктах реакции; б) в продуктах реакции с добавкой чистого метилового спирта.

Таким образом, совокупность полученных данных говорит о том, что при фотохимическом окислении метана в продуктах реакции, наряду с гидроперекисью метила и формальдегидом, обнаруживается и метиловый спирт.

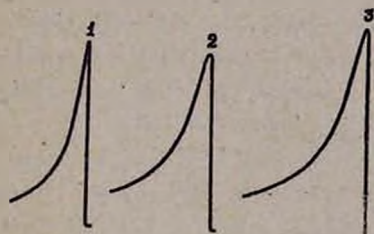


Рис. 3. Хроматограммы метилового спирта. 1 — чистого; 2 — полученного в опыте; 3 — после разложения гидроперекиси метила (в этом случае пробы взяты вдвое меньше).

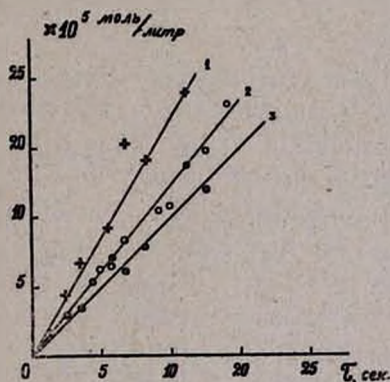


Рис. 4. Кинетика накопления продуктов реакции. 1 — метилового спирта; 2 — гидроперекиси метила; 3 — формальдегида.

На рисунке 4 представлены данные по кинетике накопления метилового спирта (1), гидроперекиси метила (2) и формальдегида (3). Как видно, выход всех трех продуктов линейно возрастает с увеличением времени контакта. Наблюдаемая кинетика накопления гидро-

перекиси метила и формальдегида хорошо согласуется с существующими данными [2, 9].

Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что все три продукта образуются одновременно, по независимым путям.

Таким образом, при фотохимическом окислении метана параллельно с гидроперекисью метила и формальдегидом в значительном количестве образуется метиловый спирт. Для того, чтобы установить какая именно реакция приводит к образованию метилового спирта необходимы подробные кинетические исследования. Такие исследования нами начаты. По предварительным данным оказалось, что метиловый спирт образуется и при комнатной температуре; кроме того, выход его с увеличением температуры возрастает вплоть до 300°C .

В заключение выражаем свою благодарность А. Мушегяну за помощь при проведении спектрального анализа.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 12 VII 1966

ՄԵԹԱՆԻ՝ ՍՆԴԻԿԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԱԼԿՈՂՈԼԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄ

Մ. Դ. Մուսերիձե, Ա. Ա. Մանթաշյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա. մ. փ. ռ. փ. ռ. ի. մ.

Համաձայն ածխաջրածինների օքսիդացման շղթայական սխեմայի, մեթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման գլխավոր միջանկյալ պրոդուկտներ պետք է հանդիսանան միայն մեթիլի հիդրոպերօքսիդը և ֆորմալդեհիդը (որոնք և իրականում գոյանում են)։ Միաժամանակ հայտնի է, որ մեթանի ջերմային օքսիդացման ընթացքում (400° -ից բարձր ջերմաստիճաններում) գլխավոր միջանկյալ պրոդուկտ ֆորմալդեհիդի հետ միասին նկատելի քանակներով առաջանում է նաև մեթիլային ալկոհոլ (որը իրոք առաջանում է)։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթանի՝ սնդիկի գոլորշիներով ղգալունացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ընթացքում մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և ֆորմալդեհիդի հետ միասին գոյանում է նաև մեթիլային ալկոհոլ։ Փորձերը կատարված են $T=250^{\circ}\text{C}$, $P=50$ մմ Hg (CH_4-45 մմ Hg, O_2-6 մմ Hg) պայմաններում։

Ուսումնասիրել ենք պրոդուկտների կուտակման կինետիկան ջիթային պայմաններում։ Ստացված տվյալներից հետևում է, որ մեթիլային ալկոհոլը գոյանում է անկախ ճանապարհներով մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և ֆորմալդեհիդի հետ միաժամանակ։ Պարզելու համար, թե ինչպիսի՞ ուղիով է առաջանում ալկոհոլը, անհրաժեշտ են մանրամասն կինետիկական հետազոտություններ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. И. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1958; *В. Я. Штерн*, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1960; *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, Сборник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1955.
2. *А. А. Манташян*, Кандидатская диссертация, ИХФ, АН СССР, Москва, 1962.
3. *D. M. Newitt, A. E. Haffner*, Proc. Roy. Soc., A, 134, 591 (1932). *Л. В. Кармилова*, Кандидатская диссертация, ИХФ, АН СССР, Москва, 1954.
4. *Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян*, ЖФХ 20, 798 (1956).
5. *D. M. Newitt, P. Srego*, Proc. Roy. Soc., A, 154, 329 (1936); *D. M. Newitt, J. B. Gardner*, Proc. Roy. Soc., A, 147, 555 (1934).
6. *W. Jost*, Z. Elektrochem., 41, 232 (1935); *В. Иост*, Взрыв и горение в газах, ИЛ, Москва, 1952.
7. *В. В. Воеводский*, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1954.
8. *Н. С. Ениколопян*, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1959.
9. *А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 158, 1961.
10. *M. Barber, J. Farren, J. W. Linnet*, Proc. Roy. Soc., 274, 306 (1963).
11. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 517 (1961).
12. *Л. Беллами*, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, Москва, 1957.
13. *Э. Дж. Э. Хавкинс*, Органические перекиси, „Химия“, Москва—Ленинград (1964).

Влияние некоторых кислот на кинетику реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах

Н. М. Бейлерян, Ф. О. Каралетян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что в присутствии кислот, катализирующих реакцию перекиси бензоила — бензиламин, скорость реакции описывается уравнением

$$W = K (P) (A) (HA)^n,$$

где $n \approx 0,5$. Кислоты с константой диссоциации порядка 10^{-5} ликвидируют начальный, замедленный период реакции. Найдена прямолинейная зависимость между обратными величинами эффективной константы скорости расхода, перекиси и концентрации взятой кислоты. В присутствии кислот-катализаторов снижается эффективная энергия активации.

Нами установлено (1), что при реакции перекиси бензоила (P) с бензиламином (A) в бензоле расходование перекиси протекает с начальным замедленным периодом, и кислоты с константой диссоциации (K_a) порядка 10^{-5} проявляют ускоряющее действие. Интересно было выяснить механизм действия кислот на указанную реакцию. С этой целью исследовано влияние уксусной, бензойной, фенилуксусной, тиоуксусной, триметилуксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислот на кинетику реакции. Последние две кислоты отличаются от остальных тем, что они сильнее них.

Экспериментальная часть

Скорость расходования перекиси бензоила определялась иодометрически. Опыты ставились при постоянной температуре с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Определение порядка реакции перекись бензоила + бензиламин в присутствии уксусной кислоты (УК)

Опыты ставились при 20°C и с начальными концентрациями реагентов: $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л., $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л., $(УК)_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Как следует из рисунка 1, скорость реакции описывается уравнением:

$\frac{dx}{dt} = K \cdot [A]_0^n \cdot [P] = K' (P)$, где $K' = K (A)_0^n$, так как $(A)_0 \gg (P)_0$.

Рисунок 2 в координатах K' (мин⁻¹) и $(A)_0$ [моль/л] указывает на то, что $n = 1$, т. е. порядок реакции по бензиламину также первый.

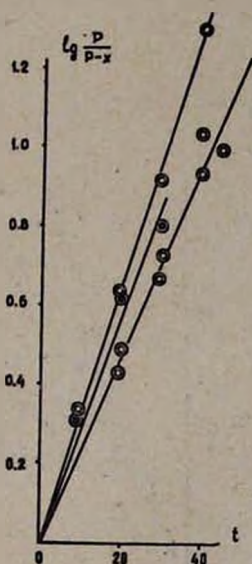


Рис. 1. Влияние концентрации бензиламина (A) на скорость распада перекиси бензоила.

○ — $(A)_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹;
 ◐ — $(A)_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹;
 ◑ — $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹.

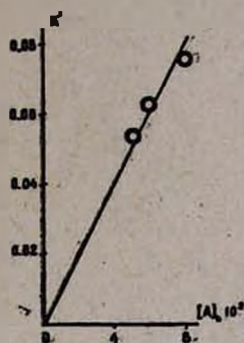


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости K' мин⁻¹ от начальной концентрации бензиламина $(A)_0$ (моль · л⁻¹).

Интересно отметить, что реакция в присутствии УК протекает без начального медленного периода.

Влияние температуры на скорость расходования перекиси бензоила под действием бензиламина в отсутствии и в присутствии уксусной кислоты

Опыты ставились при различных температурах. Полученные данные приведены на рисунке 3.

Из рисунка 3 следует, что в отсутствии уксусной кислоты до 35°C начальный медленный период не снимается. Рисунок 4 показывает, что в присутствии уксусной кислоты не только ликвидируется начальный медленный период, но не меняется и порядок реакции по перекиси бензоила. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса.

Температурная зависимость реакции в отсутствии уксусной кислоты выражается уравнениями:

$$K = 3,7 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{12210}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1},$$

а в присутствии уксусной кислоты

$$K = 7 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{9100}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}.$$

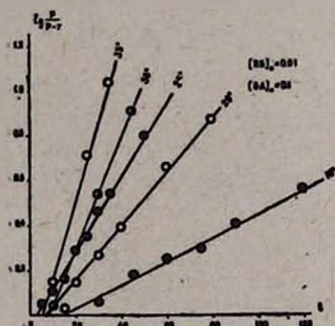


Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции перекись бензоила — бензиламин в отсутствии уксусной кислоты в условиях:

$$(P)_0 = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и}$$

$$(A)_0 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

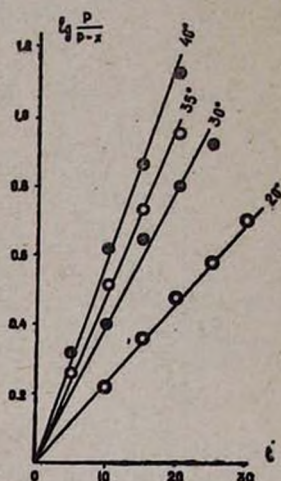


Рис. 4. Влияние температуры на скорость реакции перекись бензоила — бензиламин в присутствии уксусной кислоты в условиях:

$$(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и}$$

$$(\text{УК})_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Сравнение действия некоторых кислот на кинетику реакции перекись бензоила + бензиламин

Опыты ставились при 35°C и при начальных концентрациях реагентов: $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что ускоряющее влияние взятых нами кислот выражается рядом: тиоуксусная > триметилюксусная > уксусная > фенилюксусная > бензойная.

Данные таблицы 1 удовлетворяют эмпирическому уравнению:

$$\frac{1}{K_{\text{эф.}}} = a + \frac{b}{(\text{НА})}, \quad (1)$$

где $K_{\text{эф}}$ эффективная константа скорости, определенная по данным иодометрического анализа, выраженная в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, „ a “ — отрезок на ординате, полученный экстраполяцией прямой, „ b “ — тангенс угла наклона прямых $1/K_{\text{эф}}$ — $1/(\text{НА})$ и (НА) концентрация взятой кислоты в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таблица 1

$K_a \times 10^{-5}$	Кислоты (НА)	$C_{\text{НА}} \cdot 10^3$ моль/л							Порядок реакции по кислоте
		1	1,7	3	5	10	15	20	
		Эффективная константа скорости в л/моль·мин							
1,75	Уксусная	—	0,91	1,20	1,58	2,14	—	—	0,50
6,30	Бензойная	—	—	0,83	0,95	1,20	—	1,56	0,33
4,88	Фенилуксусная	—	—	1,08	1,38	1,68	1,75	2,21	0,4
47,0	Тиоуксусная	1,61	1,84	2,5	2,86	—	—	—	0,33
140	Хлоруксусная	—	—	0,50**	—	—	—	—	
13000	Трихлоруксусная	—	—	0,46**	—	—	—	—	
0,89	Триметилуксусная	1,21	1,38	2,00					0,41
	в отсутствии кис- лоты				0,89				

* Порядок реакции по кислотам определен на основании данных таблицы 1.

** В случае монохлор- и трихлоруксусной кислот распад перекиси бензоила протекает с начальным медленным периодом.

Значения как a , так и b зависят от природы взятой кислоты (см. рис. 5).

Обсуждение результатов

Как следует из данных таблицы 1, скорость реакции перекись бензоила + бензиламин в бензоле, определенная по убыли концентрации (Р) во времени, увеличивается в присутствии кислот с константой диссоциации порядка 10^{-5} . В присутствии хлоруксусной и трихлоруксусной кислот ($K_{\text{зук.}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{тзук.}} = 1,3 \cdot 10^{-1}$) упомянутая реакция не только замедляется, но и протекает с начальным медленным периодом (рис. 6):

Ускоряющее действие уксусной кислоты начинается с концентрации $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а бензойной кислоты с концентрации $5 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$ при 35°C . По этой причине не наблюдается каталитического эффекта бензойной кислоты (БК) за счет ее образования в ходе реакции при $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Как следует из приведенных экспериментальных данных, скорость реакции в присутствии кислот выражается эмпирическим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}} \cdot (P) \cdot (A)_0, \quad (2)$$

где $K_{эф.}$ является функцией от концентрации взятых кислот. Из уравнения (1) получаем:

$$K_{эф.} = \frac{(HA)}{b + a \cdot (HA)} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, во-первых, что порядок реакции по кислоте (p) должен быть в интервале $0 < p < 1$. Во-вторых, с увеличе-

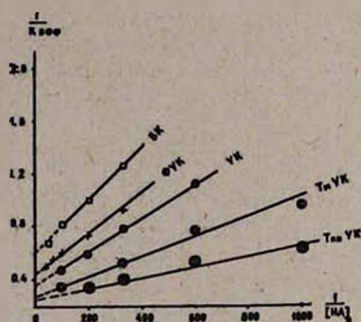


Рис. 5. Зависимость обратных величин эффективной константы скорости от концентрации взятой кислоты-катализатора. (БК) — Бензойная кислота. (ФУК) — Фенилуксусная кислота. (УК) — Уксусная кислота. (ТМУК) — Триметилуксусная кислота, (ТИОУК) — Тиоуксусная кислота.

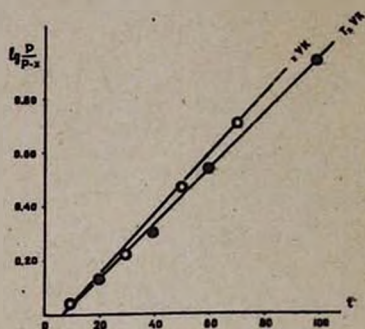


Рис. 6. Влияние хлоруксусной (ХУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот на скорость реакции перекиси бензоила—бензиламин.

нием концентрации кислоты обратная величина эффективной константы скорости стремится к постоянному значению. Следовательно, в отличие от других аминов, соль бензиламина способна вступать в реакцию с перекисью бензоила. Из данных таблицы 1 и рисунка 5 вытекает, что в действительности порядок реакции по различным кислотам $\sim 0,5$. Предварительные опыты показали, что соли бензиламина (бензоат и ацетат бензиламмония) реагируют с перекисью бензоила с измеримой скоростью.

В присутствии кислоты значительно уменьшается эффективная энергия активации. Значение предэкспонента также уменьшается. Увеличение скорости реакции за счет уменьшения эффективной энергии активации больше, чем уменьшение скорости за счет уменьшения предэкспонента.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԲԵՆԶՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՂԵՐՅԱՆ, Ֆ. Հ. ԿՈՐԱՊԵՅՅԱՆ և Հ. Հ. ՋԱԼԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր հետազոտություններից հետևում է, որ բենզոլային լուծույթներում բենզոլի պերօքսիդ—բենզոլիլամին ռեակցիան կատալիզվում է բենզոլում լուծվող թթուներով, որոնց թթվային գիսոցման հաստատունը 10^{-5} կարգի մեծություն է: Թթուների ազդեցությունն սկսվում է մի կոնցենտրացիայից, որի արժեքը կախված է վերցրած թթվի բնույթից: Պետք է նշել նաև, որ կատալիտիկ ազդեցությամբ օժտված թթուների ներկայությամբ հիշյալ ռեակցիան ընթանում է առանց նախնական դանդաղ տիրույթի, ըստ որում ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է $W = K_{\text{էֆ.}} [P] [A]$ հավասարույթով, որտեղ $\frac{1}{K_{\text{էֆ.}}} = a + b/[HA]$:

Պարզվել է նույնպես, որ կատալիզող թթվի ներկայությամբ զգալիորեն նվազում է ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, թեև միաժամանակ փոքրանում է նախաէքսպոնենտը: Այնուամենայնիվ ռեակցիան ավելի է արագանում ի հաշիվ ակտիվացման էներգիայի նվազման, քան դանդաղում՝ նախաէքսպոնենտի փոքրացման հետևանքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128 (1966).

Исследование электропроводности гидрата закиси никеля

Л. Н. Сагоян и С. А. Алешкевич

Сняты термограммы гидрата закиси никеля, приготовленного по Брауеру, прокаленного при температуре 383°K до постоянного веса и насыщенного влагой в эксикаторе над водой. Показано, что первый эндотермический эффект обусловлен наличием адсорбционной, гигроскопической, цеолитной и кристаллогидратной влаги, а второй — конституционной. Исследована термическая диссоциация тех же препаратов по убыли веса как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере аргона. Сделан вывод, что кислород воздуха при данных условиях не окисляет Ni^{2+} в Ni^{3+} .

Исследована проводимость гидрата закиси никеля. Показано, что его удельная электропроводность зависит от влажности препарата и с ее уменьшением падает. При 378°K она равна — $8,3 \cdot 10^{-13}$ см/м.

Рассчитана энергия активации для гидрата закиси никеля в области собственной проводимости. Она оказалась равной $3,75 \cdot 10^{19}$ дж. Выведено уравнение для удельной электропроводности гидрата в области собственной проводимости.

Окисно-никелевый электрод щелочного аккумулятора состоит из гидрата закиси никеля с токопроводящей добавкой (графит, лепестковый никель или пористая никелевая основа), служащей для подвода и отвода электронов из зоны реакции.

Как было отмечено Креннелем и Ли [1] и обосновано Кучинским и Эршлером [2] при изучении единичного зерна гидрата закиси никеля, он может быть использован в качестве активного вещества только при постоянном надежном контакте с токоотводом.

Кучинский и Эршлер считают, что гидрат закиси никеля является изолятором с удельным сопротивлением 10^7 ом·м, электропроводность у которого появляется в процессе заряжения после внедрения в решетку гидрата закиси никеля „активного кислорода“. Этому мнению придерживаются Скалозубов [3], Багоцкий и Флеров [4], Дасоян [5] и другие. Однако, ссылаясь на то, что гидрат закиси никеля имеет удельное сопротивление 10^7 ом·м, авторы не указывают первоисточника этих данных.

Исходя из этого, и учитывая важность истинных данных об удельном сопротивлении гидрата закиси никеля, мы провели опыты по проверке этой величины.

При снятии зависимости $\sigma = f(T)$ (σ — удельная электропроводность, а T — абсолютная температура) мы столкнулись с тем, что электропроводность гидрата закиси никеля зависит не только от тем-

пературы, но и от наличия в системе влаги. Поэтому, предварительно были проведены опыты по изучению термической диссоциации в зависимости от различной степени влажности исследуемого препарата.

Гидрат закиси никеля готовился по методике, приведенной в монографии Брауера [6] и у Хюттига и Петера [7] с использованием химических чистых веществ. На спектрограмме гидрата закиси никеля, снятой на установке ИСП-28, наличия примесей обнаружено не было. На рисунке 1 приведена термограмма гидрата закиси никеля, прокаленного при температуре 383°K до постоянного веса, а на рисунке 2 — термограмма того же препарата, но выдержанного после прокаливания несколько дней в эксикаторе над водой.

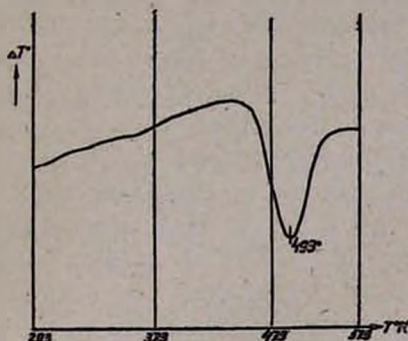


Рис. 1. Термограмма Ni(OH)_2 , приготовленного по Брауеру и прокаленного при 383°K до постоянного веса.

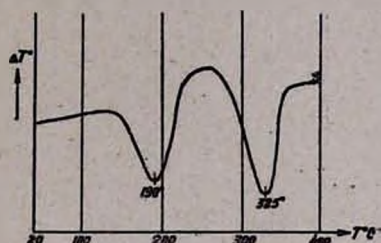


Рис. 2. Термограмма Ni(OH)_2 , приготовленного по Брауеру и насыщенного, после прокаливания при 383°K до постоянного веса, в эксикаторе над водой.

Для снятия термограмм использовался фоторегистрирующий пирометр Курнакова, типа ФПК-55. Эталонное вещество — глинозем. Скорость нагревания 4—11 градусов в минуту.

На последней термограмме мы наблюдаем два эндотермических эффекта. Первый соответствует удалению адсорбционной, гигроскопической, цеолитной и кристаллогидратной влаги, а второй эндотермический эффект отражает реакцию термической диссоциации. Вещество начинает терять химически связанную (конституционную) воду, так как давление диссоциации достигло внешнего давления и начался процесс, аналогичный кипению [8].

На рисунке 3 представлены кривые термической диссоциации гидрата закиси никеля. Для их снятия использовалась установка, в которой применен тензометрический метод автоматического контроля изменения веса образца с электромостовой схемой [9]. По оси абсцисс отложена температура в градусах Кельвина, а по оси ординат — потеря веса образца по отношению к первоначальному весу. Изменение веса образца ΔP вычислялось по формуле:

$$\Delta P\% = \frac{P_0 - P_t}{P_0} \quad (1)$$

где P_0 — вес образца при начальной температуре,
 P_t — вес образца при данной температуре.

При нагревании гидрата закиси никеля, приготовленного по Брауеру и насыщенного после прокаливании в эксикаторе над водой

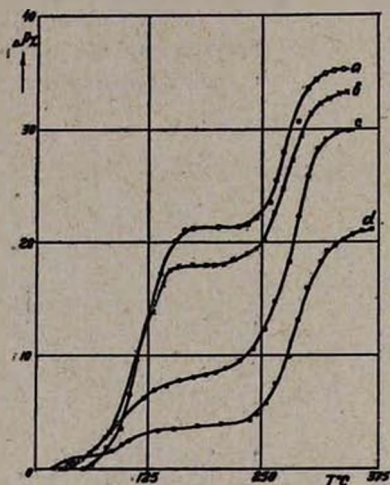


Рис. 3. Кривые термической диссоциации гидрата закиси никеля.

(рис. 3, а), вначале наблюдается резкое изменение веса образца, связанное с потерей адсорбционной, гигроскопической, цеолитной и кристаллогидратной влаги. Затем, в интервале температур 423—493°K, наблюдается площадка, характеризующаяся независимостью веса образца от температуры, и далее снова резкая потеря веса образца, связанная с его разложением. Таким образом, в интервале температур 423—493°K (горизонтальная площадка, параллельная оси абсцисс) мы достигаем такого состояния, когда в образце нет наличия влаги, кроме влаги, пошедшей на образование гидрата.

На рисунке 3, б представлена кривая термической диссоциации того же препарата, но в атмосфере аргона. При сравнении этих кривых не наблюдается никакой разницы. Следовательно кислород воздуха не окисляет Ni^{2+} в Ni^{3+} .

На рисунке 3, д представлена кривая разложения того же препарата в атмосфере аргона, но перед этим он был выдержан несколько дней в атмосфере воздуха, а на рисунке 3, с — кривая разложения гидрата закиси никеля, приготовленного на Курском аккумуляторном заводе и хранившемся в атмосфере воздуха неопределенно длительное время. Термическая диссоциация была проведена в атмосфере аргона.

Из приведенных данных следует, что чем больше содержится влаги в образцах, тем выше горизонтальная площадка. Результаты исследования также показывают, что потеря влаги (за исключением конституционной) происходит при нагревании гидрата закиси никеля во всем интервале температур от 293 до 423°K.

Исследование проводимости гидрата закиси никеля проводилось на таблетках диаметром 20 мм, спрессованных под давлением 24,52·10⁷ н/м² с выдержкой при максимальном давлении 5 минут. Для создания хорошего контакта испытуемого материала с контактирующими зондами на плоскости таблеток методом катодного напыления

в вакууме [10] наносился слой серебра. Это обеспечивало тесный контакт (зазор не превышает 10^{-7} см) [11], исключающий потери электрической энергии. Для предотвращения искажений силовых линий и поверхностных утечек на поверхности одной из плоскостей таблетки создавалось охранное кольцо [12]. Исследуемый образец помещался в специальный держатель в вакуумном исполнении. На протяжении всего опыта в нем создавалось разряжение порядка $0,13$ н/м² при помощи форвакуумного насоса, типа ВН-461М. Температура замерялась хромель-алюмелевой термопарой в непосредственной близости от образца.

На рисунке 4 представлена зависимость удельной электропроводности от температуры для гидрата закиси никеля. Все кривые сняты на одном образце. Регистрирующий прибор — тераомметр типа Е6-3. Кривые снимались по обратному ходу (охлаждению) для устранения влияния неравномерной скорости нагревания. Первоначально образец нагревался примерно до 473°K (температура разложения гидрата закиси никеля 503°K [6]), затем при охлаждении делались замеры, и т. д. до тех пор, пока не были получены воспроизводимые результаты (рис. 4, *d* и *e*). Из рисунка видно, что по мере циклирования кривые сдвигаются параллельно друг другу в область с меньшей электропроводностью. Мы объясняем это постепенным удалением всех типов влаги (кроме конституционной).

Исходя из наших измерений, удельная электропроводность гидрата закиси никеля при 378°K составляет $8,3 \cdot 10^{-13}$ сим/м. При более низкой температуре ее нельзя было измерить вследствие неразрешимости прибора, предел измерения которого 10^{14} ом. Увеличение предела измерения на порядок было достигнуто за счет увеличения отношения площади исследуемого образца к его толщине.

На рисунке 4, *a* мы видим два участка. Участок *fn*, характеризующийся примесной проводимостью, и участок *ft*, характеризующийся собственной проводимостью.

На основании тангенса угла наклона по формуле [13];

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2KT}} \quad (2)$$

где σ_0 выражает удельную электропроводность (в сим/м) при $T = \infty$, когда все валентные электроны диссоциированы, была рассчитана.

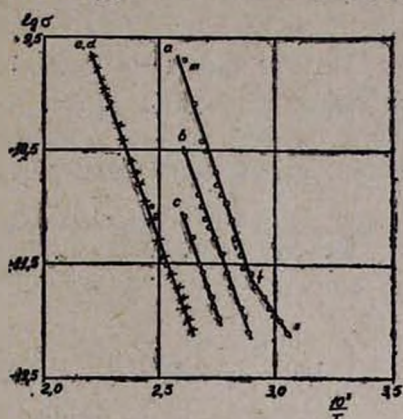


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от температуры для закиси никеля.

энергия активации (т. е. ширина запрещенной зоны) в области собственной проводимости. Она оказалась равной $3,75 \cdot 10^{-19}$ дж.

Удельная электропроводность (в сим/м) в области собственной проводимости для гидрата закиси никеля удовлетворительно описывается выражением:

$$\sigma = 1883 e^{-\frac{1,355 \cdot 10^4}{T}} \quad (3)$$

Полученные нами величины удельной электропроводности значительно отличаются от ранее опубликованных (10^{-7} сим/м). Очевидно, ошибка прежних измерений заключалась в том, что не была внесена поправка на наличие в образце влаги.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило 17 IV 1965

ՆԻԿԵԼԻ ԵՆԹՈՔՍԻԴԻ ՀԻԴՐԱՏԻ ԷԼԵԿՏՐՈՎԱԶՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ն. Սաղոյան և Ս. Ա. Ալեկևիչ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված է ըստ Բրաուների պատրաստված ցածրարժեք նիկելի հիդրօքսիդի թերմոգրաֆիական ուսումնասիրություն, հիդրօքսիդը շիկացվել է 383° -ում մինչև կալուն կշիռն հասնելը և պահվել ջրային էքսիկատորում՝ մինչև չրով հաքենալը:

Ցուլց է տրված, որ առաջին էնդոթերմիկ էֆեկտը համապատասխանում է ադսորբցիոն, հիդրոսկոպիկ, ցեոլիտային, բյուրեղահիդրատային ջրերին, իսկ երկրորդը՝ կոնստիտուցիոն ջրին:

Ուսումնասիրված է նույն նյութերի ջերմային դիսոցումը ինչպես օդում, այնպես էլ արգոնի մթնոլորտում: Ինչպես ցուլց են տալիս հետազոտության արդյունքները, օդի թթվածինը տվյալ պայմաններում Ni^{+2} -ը Ni^{3+} -ի չի օքսիդացնում:

Ուսումնասիրված է նիկելի ցածրարժեք հիդրօքսիդի հաղորդականությունը: Ցուլց է տրված, որ տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը կախված է նյութի խոնավությունից, որ խոնավությունը պակասելիս նրա էլեկտրահաղորդականությունն ընկնում է: Նիկելի ցածրարժեք հիդրօքսիդը 378°K -ում ունի $8,3 \cdot 10^{-13}$ սիմ/մ տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն: Նիկելի ցածրարժեք հիդրօքսիդի համար հաշված է ակտիվացման էներգիան իր սեփական հաղորդականության ջրջանում. այն հավասար է $3,75 \cdot 10^{19}$ ջոուլի: Իր սեփական հաղորդականության ջրջանում ցածրարժեք նիկելի հիդրօքսիդի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշման համար դուրս է բերված հավասարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. T. Crennel, F. M. Lea*, Alkaline Accumulators. London (1928).
2. *Е. М. Кучинский, Б. В. Эршлер*, ЖФХ, 20, 6 (1946).
3. *М. Ф. Скалозубов*, Активные массы электрических аккумуляторов, Новочеркасский политех. ин-т, 1962.
4. *В. С. Багоцкий, В. Н. Флеров*, Новейшие достижения в области химических источников тока, Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1963.
5. *М. А. Дасоян*, Химические источники тока, Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1961.
6. *Брауер*, Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, Москва, 1956.
7. *G. F. Hüttig, A. Peter*, Z. anorg. Chem., 189, 163 (1930).
8. *Л. Г. Берг*, Введение в термографию, АН СССР, Москва, 1961.
9. *П. Н. Острик, С. Т. Ростовцев*, Известия высших учебных заведений, Черная металлургия, 7 (1961).
10. *К. В. Чмутов*, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1948.
11. Полупроводники в науке и технике, т. I, АН СССР, Москва—Ленинград, 1957.
12. *В. Браун*, Диэлектрики, ИЛ, Москва, 1961.
13. *А. Ф. Иоффе*, Физика полупроводников, АН СССР, Москва, 1957.

Использование метода электропроводности при изучении кинетики полимеризации ацетальдегида

Г. А. Чухаджян, Л. Г. Мелконян, Ю. К. Кабалян, С. М. Восканян и Ю. И. Котикян

Методом измерения электрического сопротивления изучена кинетика стереоспецифической полимеризации ацетальдегида на триизобутилалюминии при -78° в толуоле. Установлено, что электрическое сопротивление системы увеличивается в процессе полимеризации. Зависимость глубины превращения от инкремента сопротивления характеризуется двумя прямолинейными участками с различными наклонами, что свидетельствует об изменении скорости реакции в процессе полимеризации. Измерение удельного электрического сопротивления может служить методом контроля скорости полимеризации ацетальдегида.

Недавно было показано [1], что в присутствии металлоорганических катализаторов, при низких температурах ацетальдегид превращается в полимер. Исследования показали, что в отличие от ранее полученного эластичного атактического полиацетальдегида, последний представляет из себя в высокой степени кристаллический полимер с изотактической структурой, нерастворимый ни в мономере, ни в органических растворителях.

Исследование кинетики полимеризации при получении нерастворимого полимера очень затруднено. Было показано [2, 3], что в процессе полимеризации электрическое сопротивление системы изменяется, и такая зависимость может быть использована для изучения кинетики полимеризации. Так, в работе [3] установлено, что при блочной полимеризации стирола величина инкремента сопротивления $\Delta\rho$ линейно возрастает с глубиной превращения до 15%, согласно соотношению $C = 5,48 \Delta\rho$.

В работе Кузьмина и др. [4] для полимеризации стирола предлагается другая зависимость между глубиной превращения и $\Delta \lg \rho$, которая охватывает еще больший диапазон превращения (до 70%) $C = A + B \Delta \lg \rho$.

Метод электрического сопротивления дает возможность наблюдать за ходом полимеризации на всем протяжении реакции.

В данной статье приводятся результаты исследования кинетики анионной стереоспецифической полимеризации ацетальдегида по изменению электрического сопротивления. Полимеризация ацетальдегида производилась в среде толуола, с использованием в качестве катализатора раствора $Al(изо-C_4H_9)_3$, при температуре -78° . Глубину превращения определяли взвешиванием полученного порошкообразного полимера. Рентгенографические исследования показали высокую степень кристалличности полученного полимера.

Экспериментальная часть

Очистка растворителя. Толуол несколько раз промывался серной кислотой, разбавленным раствором бикарбоната натрия и после сушки над CaCl_2 дважды ректифицировался в присутствии натрия в атмосфере инертного газа на колонке с эффективностью 20 теоретических тарелок.

Очистка ацетальдегида. Ацетальдегид-ректификат ГОСТ 9585—61, предварительно выдержанный над карбонатом натрия, ректифицировался на лабораторной колонке с эффективностью 30 теоретических тарелок и высушивался пропусканием через колонку, заполненную молекулярными ситами марки 4А*. Последующая ректификация производилась в атмосфере инертного газа.

Катализатор. Триизобутилалюминий применялся в виде разбавленного раствора в гептане концентрации 0,19 г/мл.

В качестве полимеризатора служил цилиндрический стеклянный сосуд с никелевыми электродами в виде пластинок ($40 \times 20 \times 1$), разделенными фторопластом—4. Расстояние между пластинами составляло 15 мм. Сосуд был снабжен трубками для ввода компонентов полимеризации, а также для инертного газа.

После тщательной продувки системы аргоном, шприцем вводили 20 мл толуола, реактор помещали в сосуд Дьюара с температурой -78° . Через боковую трубку конденсировали 20 мл ацетальдегида, вводили 1 мл катализатора и сразу же производили измерение электрического сопротивления системы при помощи тераомметра типа Е6—3. Вся система вместе с сосудом Дьюара помещалась при этом в экранированный ящик. В каждом опыте через определенные промежутки времени полимеризация прерывалась добавлением метанола. Полимер отделялся от растворителя, промывался метанолом и сушился в вакууме. Выход полимера определялся взвешиванием после сушки с вычетом количества оставшегося в полимере катализатора.

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что в присутствии триизобутилалюминия полимеризация ацетальдегида при -78° заканчивается в течение 60 минут. Глубина превращения при этом достигает 26%. На рисунке 1 представлена зависимость логарифма удельного электрического сопротивления (а) и глубины превращения (б) от времени полимеризации ацетальдегида. Из рисунка видно, что основное изменение электрического сопротивления (рис. 1а) происходит в первые 20 минут полимеризации, после чего сопротивление увеличивается незначи-

* Высушивать ацетальдегид необходимо в атмосфере инертного газа, в противном случае имеет место окисление ацетальдегида на поверхности сит. Его очистку необходимо производить весьма тщательно: находящиеся в нем примеси — спирт, вода, уксусная кислота заметно влияют на процесс полимеризации.

тельно. Глубина превращения в первые 20 минут полимеризации достигает 15%, а в оставшиеся 40 минут полимеризации, увеличивается только на 10–11% (рис. 1 б). Эти рассуждения становятся очевидными при рассмотрении зависимости изменения логарифма удельного объемного сопротивления $\Delta \lg \rho_v = \lg \rho_v - \lg \rho_{v_0}$ (где ρ_{v_0} — удельное объемное сопротивление мономера) от глубины превращения (рис. 2а). Основное изменение $\Delta \lg \rho_v$ приходится на глубину

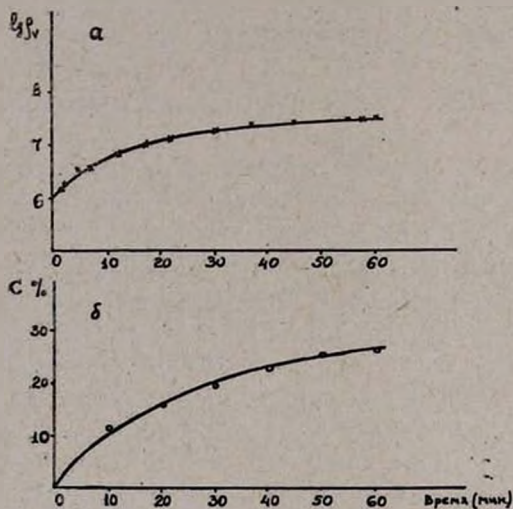


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления (а) и глубины превращения (б) от времени полимеризации.

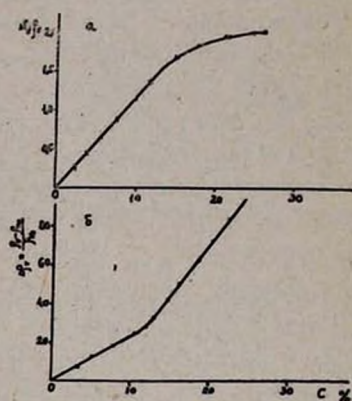


Рис. 2. Зависимость изменения логарифма удельного сопротивления (а) и инкремента сопротивления (б) от глубины превращения.

превращения до 15%. Это показывает, что для различных стадий полимеризации ацетальдегида характерна неодинаковая зависимость ρ_v от глубины превращения.

Кривая зависимости инкремента сопротивления от C (рис. 2б) имеет два прямолинейных участка — до 11% и от 14% и выше. Для этих участков связь сопротивления с глубиной превращения можно представить следующими соотношениями:

$$C_1 = K \Delta \rho_v \text{ до } 11\%, \quad C_2 = K_2 + K_3 \Delta \rho_v \text{ выше } 14\% \text{ превращения.}$$

Подставляя значение констант K_1, K_2, K_3 , рассчитанные из кривых, получим следующие соотношения, связывающие глубину превращения с инкрементом сопротивления: $C_1 = 0,412 \Delta \rho_v$ до 11% и $C_2 = 6,4 + 0,185 \Delta \rho_v$ выше 14%.

Из этих соотношений можно определить скорость полимеризации $\frac{dc}{dt}$ для всего процесса полимеризации ацетальдегида:

$$\frac{dc_1}{dt} = 0,412 \frac{d\Delta \rho_v}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dc_2}{dt} = 0,185 \frac{d\Delta \rho_v}{dt}.$$

Из приведенных соотношений видно, что анионная стереоспецифическая полимеризация ацетальдегида (в присутствии триизобутил-алюминия при -78° в среде толуола) характеризуется двумя участками зависимости скорости от инкремента сопротивления. Вначале полимеризации, т. е. до 11% превращения, скорость процесса примерно в 2,2 раза больше, чем после достижения 14% превращения.

Таким образом, между глубиной превращения, скоростью полимеризации и электрическим сопротивлением системы существует прямолинейная зависимость. Это дает возможность в течение процесса полимеризации судить о глубине превращения и скорости полимеризации по величине измеряемого электрического сопротивления системы.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VIII 1965

ԷԼԵԿՏՐԱԶԼՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՍԵՔՈՂԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Գ. Ա. Չուխաճյան, Լ. Գ. Մելիֆոնյան, Յու. Կ. Կաբալյան,
Ս. Մ. Ոսկանյան և Յու. Ս. Կոթիկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդի ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացումը -78° -ում տոլուոլում, տրիիզոբուտիլալյումինիումի ներկայությամբ: Պոլիմերացման ընթացքում, պոլիմերի գոյացմանը զուգընթաց, սխտեմի էլեկտրական դիմադրողականությունը մեծանում է: Պոլիմերացման խորության կախվածությունը դիմադրության գործակցից բնութագրվում է երկու ուղղա-գրծալին հատվածներով, որոնք ունեն տարբեր թեքություններ: Վերջինս բնութագրում է ռեակցիայի արագության փոփոխությունը պոլիմերացման պրոցեսում:

Կատարված չափումներից արվել է եզրակացություն, որ տեսակարար ժամալային դիմադրության չափումը կարող է ծառայել իբրև մեթոդ ացետալդեհիդի պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Furukawa, T. Saccusa, H. Ejlli, A. Kawasaki, H. Jmai, I. Fujii, Makromol. Chem., 37, 149 (1960).
2. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, W. Bassi, Makromol. Chem., 37, 156 (1960).
3. R. H. Krenle, H. H. Rose, Trans. Electrochem. Soc., 65, 87 (1934). K. Hoshimo, E. Makayama, M. Watanabe, Chem. High Polymer. (Japan) 1, 322 (1950);
4. J. R. Purdon, M. Morton, J. Pol. Sci., 57, 453 (1962).
5. С. В. Кузьмина, Г. А. Носаев, Б. И. Сажин, М. П. Эйдельнайт, Пластические массы, № 4, 67, 1965.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.221+546.76

Получение и физико-химические свойства
 полупроводникового сульфида хрома

С. В. Радзиковская и В. Х. Оганесян

Получен полупроводниковый сульфид хрома при взаимодействии металлического хрома или хлорида хрома с сероводородом при температуре 1000—1100°. Изучены некоторые химические свойства порошка Cr_2S_3 , устойчивость в различных средах, стойкость против окисления. Приготовлены компактные образцы полупроводникового сульфида хрома и изучен ряд физических свойств: микротвердость, удельное электросопротивление, коэффициенты термоЭДС, Холла, теплопроводности, температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС. Сделан вывод о полупроводниковом характере этого соединения.

Сульфиды хрома относятся к числу тугоплавких соединений переходных металлов. В системе Cr-S известны фазы: CrS , Cr_3S_4 , Cr_5S_8 , Cr_7S_9 , Cr_2S_3 . Исследованием кристаллических структур данных сульфидных фаз занимались многие авторы [1, 2, 3], которые установили, что структуры сульфидов хрома, кроме моносulfида, являются промежуточными между гексагональной структурой NiAs и ромбоэдрической типа CdJ_2 . В таблице 1 приведены кристаллохимические свойства сульфидов хрома.

Таблица 1

Кристаллохимические свойства сульфида хрома [4].

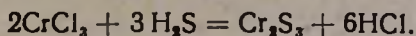
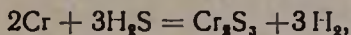
Фаза	Структура	Параметры решетки				Рентгеновская плотность г/см^3
		a	b	c	β°	
CrS	Моноклинная	3,826	5,964	6,089	101° 36	4,091
Cr_3S_4	Моноклинная	5,964	3,428	11,272	91° 36	4,158
Cr_5S_8	Тригональная	5,982	—	11,509	—	4,261
Cr_7S_9	Тригональная	3,464 3,459	—	5,763 5,761	—	4,303
Cr_2S_3	Ромбоэдрическая	6,524	—	—	54° 08	3,922
Cr_5S_8	Тригональная	5,939 5,430	—	11,192 11,171	—	3,77

Все сульфидные фазы хрома имеют узкие области гомогенности [3, 4]. Сведения о физико-химических свойствах сульфидов хрома

крайне ограничены. Так, Гражданкиной и Факидовым изучены некоторые электрические свойства моносulfида хрома CrS [5]. Обнаруженные ферромагнитные свойства сульфидов хрома обсуждены в связи с их кристаллохимическим строением в работах [1, 4].

Среди сульфидов хрома наиболее устойчивым и перспективным с точки зрения полупроводниковых свойств является полуторный сульфид. Целью настоящей работы было изучение условий получения и физико-химических свойств этого сульфиды.

Cr_2S_3 получали взаимодействием порошкообразного металлического хрома или хлорида хрома CrCl_3 с сероводородом по реакциям:



Сульфидизация проводилась при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ по методике, описанной ранее [6]. Полученный сульфид хрома охлаждали в токе сероводорода и анализировали, определяя общее содержание хрома и серы. Навески сульфиды хрома разлагали сплавлением с перекисью натрия; общее содержание хрома определяли обычным персульфатно-серебряным методом, содержание серы — осаждением в виде сульфата бария или сжиганием в токе кислорода при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ с поглощением выделяющегося сернистого газа перекисью водорода и алкалиметрическим окончанием анализа [7].

Состав получаемого полуторного сульфиды хрома колеблется в пределах: $\text{Cr} - 51,7\text{--}52,0\%$; $\text{S} - 48,0\text{--}48,5\%$, что в пределах ошибок химического анализа практически полностью соответствует стехиометрическому составу Cr_2S_3 : $\text{Cr} - 51,95\%$; $\text{S} - 48,05\%$. Был сделан также рентгеновский фазовый анализ порошков Cr_2S_3 . Съёмки производились в камере РКД-57,3 на хромовом излучении. Была установлена тригональная решетка с параметрами $a = 5.942 \text{ \AA}$, $c = 11.125 \text{ \AA}$, что соответствует литературным данным для тригональной модификации Cr_2S_3 [4].

Была изучена устойчивость порошка полуторного сульфиды хрома в растворах кислот, щелочей и окислителей. Для этого навеску $0,3\text{--}0,5 \text{ г}$ помещали в колбу с обратным холодильником, приливали 100 мл раствора реагента и кипятили в течение часа. Данные об устойчивости сульфиды в различных средах приведены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что полуторный сульфид хрома устойчив при кипячении в воде и в растворах щелочей, нерастворим в кислотах, не являющихся окислителями (соляной, фосфорной, щавелевой), но полностью разлагается азотной и концентрированной серной кислотами, являющимися сильными окислителями. Растворы окислителей (H_2O_2 , бромная вода) разлагают Cr_2S_3 , окисляя его.

Устойчивость полуторного сульфида хрома при кипячении в течение одного часа
Состав исходного сульфида: Cr — 52,0%, S — 48,6%

Р е а г е н т	Нераствори- мый состав, %	Содержание хрома в растворе, %	П р и м е ч а н и е
HNO ₃ конц.	0	52,0	Полностью раств.
HNO ₃ разб. (1:1)	0	52,0	Полностью раств.
H ₂ SO ₄ конц.	0	—	Полностью раств.
H ₂ SO ₄ разб. (1:1)	99,3	0,25	Малорастворим
HCl конц.	100,1	не обнаружено	Нерастворим
HCl разб. (1:1)	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H ₃ PO ₄ конц.	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H ₂ C ₂ O насыщ. р-р	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H ₂ O	100,0	не обнаружено	Нерастворим
NaOH 10%-ный	99,5	не обнаружено	Нерастворим
NaOH 40%-ный	99,0	не обнаружено	Нерастворим
H ₂ O ₂ 30%-ный	92,1	3,7	Разлагается
бромная вода	81,2	7,75	Разлагается

Была изучена также стойкость порошка Cr₂S₃ против окисления в токе кислорода в интервале температур 500—1100°. Навеску сульфида в лодочке помещали в трубку, находящуюся в печи при заданной температуре и пропускали непрерывный ток кислорода со скоростью 100 мл/мин. Выделяющийся сернистый газ поглощали 3%-ным раствором H₂O₂, образовавшуюся H₂SO₄ оттитровывали раствором едкого натра [7]. Титрование производили в процессе окисления сульфида через определенные промежутки времени. Степень окисления оценивали по количеству выделившегося сернистого газа.

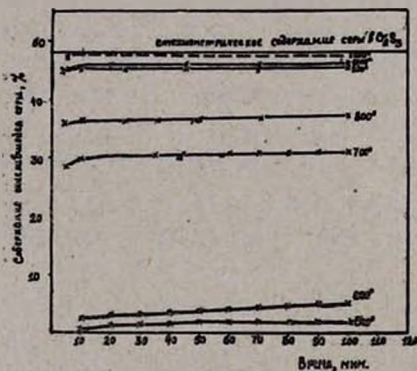


Рис. 1. Кривые окисления Cr₂S₃.

При температурах 500—600° Cr₂S₃ окисляется лишь незначительно, интенсивное окисление начинается при температуре 700°; при более высоких температурах (1000—1100°) происходит полное окисление до окиси хрома Cr₂O₃. Таким образом, полуторный сульфид хрома, подобно другим тугоплавким сульфидам переходных металлов, нестойк при нагревании на воздухе.

Образцы для измерения физических свойств сульфида Cr₂S₃ готовились спеканием в среде сухого сероводорода предварительно

спрессованных брикетов, так как спекание методом горячего прессования в графитовых прессформах не дает положительных результатов в связи с десульфидизацией и образованием карбида хрома. Температура спекания — 1300° , выдержка — 1 час; нагрев и охлаждение проводились медленно, порядка 10° в минуту. После спекания пористость образцов составляла 12—15%. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 мм, высотой 10 мм.

В настоящей работе измерены удельное электросопротивление, коэффициенты Холла, термоЭДС, теплопроводности и микротвердость при комнатной температуре, а также температурная зависимость

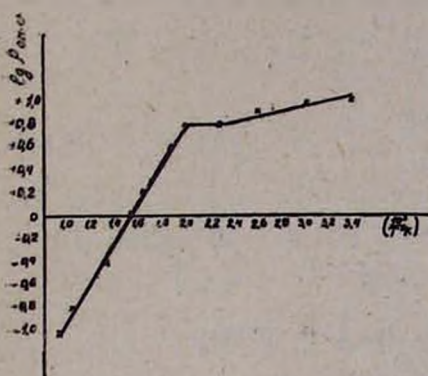


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления Cr_2S_3 в полупогарифмических координатах

$$\lg \rho = f\left(\frac{10^3}{T^\circ \text{K}}\right).$$

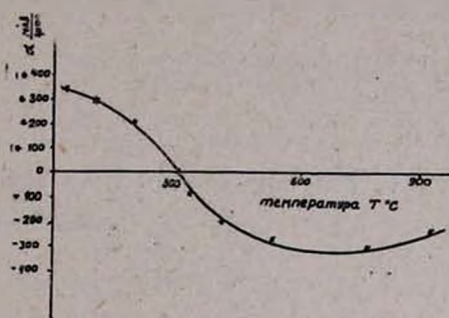


Рис. 3. Температурная зависимость термоЭДС Cr_2S_3 .

удельного электросопротивления и термоЭДС в интервале температур $20\text{--}1000^\circ$. ТермоЭДС определялась в паре с электротехнической медью и пересчитывалась на абсолютное значение [8]. Коэффициент Холла измерялся на постоянном токе в поле напряженностью 20000 эрст. [9]; удельное электросопротивление определялось потенциометрическим методом [9]; коэффициент теплопроводности определялся стационарным методом [10]. Температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС измерялась на установке, описанной в [11] в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. Микротвердость измерялась на твердомере ПМТ-3 при грузе 50 г. Удельное электросопротивление Cr_2S_3 оказалось равным 10 ом·см, коэффициент теплопроводности — 0,0246 кал/см·сек·град., коэффициент термоЭДС — (+380 мкВ/град. коэффициент Холла — (−3,6 см³/кул.), микротвердость — 489 кг/мм².

Температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС показаны на рисунках 2 и 3.

Как показали измерения физических свойств при комнатной температуре, а также температурный ход электросопротивления и термоЭДС, полуторный сульфид хрома Cr_2S_3 является примесным полупроводником. Из рисунка 2 видно, что область от комнатной темпе-

ратуры до 160° является примесной проводимостью; в интервале температур от 160° до 280° — так называемой областью истощения, а от 280° начинается область собственной проводимости. Из рисунка 3 следует, что полуторный сульфид хрома в области примесной проводимости является дырочным полупроводником, собственная проводимость Cr_2S_3 электронная, поскольку при температуре 280° абсолютная термоЭДС переходит в область отрицательных значений. Ширины запрещенных зон, найденные по наклону кривой $\lg \rho = f(10^3/T^\circ \text{K})$ рисунка 2, составляют для примесной области $\sim 0,16$ эв. для собственной $\sim 0,7$ эв.

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

Институт проблем материаловедения
АН УССР, Киев

Поступило 30 VII 1965

ՔՐՈՄԻ ՍԵՍԿՎԻՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Վ. Ռաձիկովսկայա և Վ. Խ. Հովհաննիսյան

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված է մետաղական քրոմի և քրոմի քլորիդի փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի հետ $1020-1100^\circ$ -ում:

Ուսումնասիրված է քրոմի սեակվիսուլֆիդի կալունությունը տարբեր միջավայրերում. չափված են տեսակարար էլեկտրադիմադրությունը խլլի գործակիցը, ջերմաէլեկտրաշարժիչ ուժը, ջերմահաղորդականությունը և միկրոպնդությունը:

Արված է հզրակացություն ալը միացություն կիսահաղորդիչային բնույթի մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Z. Haraldsen, Z. anorg. Chem., 234, 372 (1937).
2. W. Ründorff, K. Stegemann, Z. anorg. Chem., 251, 376 (1943).
3. F. Jellinek, Arkiv. för. kemi, 20, 447 (1963).
4. F. Jellinek, Acta cryst., 10, 620 (1957).
5. Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, ДАН СССР, 102, 957 (1955).
6. Г. В. Самсонов, С. В. Радзиковская, Усп. хим., 26, 410 (1960).
7. Г. Н. Дубровская, И. Н. Годованная, ЖАХ, 19, 993 (1964).
8. А. А. Рудницкий, Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов, АН СССР, Москва, 1956.
9. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского пединститута, 7, 1960. В. С. Синельникова, В. А. Вировцев, Зав. лаб., 8, 1043 (1961).
10. В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева, Инженерно-физ. ж., 1, 23 (1963).

Продукт термического разложения перманганата калия как катализатор сжигания и универсальный поглотитель при определении углерода и водорода в органических соединениях

А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян и А. А. Кочарян

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих Cl, Br, J, F, S, P, N. Эти элементы и их соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке сжигания продуктом термического разложения перманганата калия. Последний является и хорошим катализатором сжигания. Точность определения углерода и водорода $\pm 0,3\%$

Для микро- и полумикроопределения хлора, брома, йода, фтора, серы, фосфора и кремния в органических соединениях в качестве окислителя одним из нас вместе с сотрудниками применен перманганат калия [1], который при $300-500^\circ$ в запаянных стеклянных трубках в течение часа количественно разлагает органические соединения. Восстановленные хлор, бром, йод и фтор соединяются с продуктом термического разложения перманганата калия и образуют соответственные галогениды, сера и фосфор окисляются и соединяются с продуктом термического разложения перманганата калия, образуя сульфаты и фосфаты, кремний окисляется до SiO_2 . В растворе получают вышеуказанные элементы (кроме Si) в ионном состоянии, количество которых определяют объемным или весовым способом.

В дальнейшем, для микроопределения дейтерия в органических соединениях, Горачек [2] в качестве катализатора сжигания употребляет продукт термического разложения перманганата калия и показал, что он количественно поглощает окислы азота. Для определения ртути в органических соединениях Пеханец и Горачек [3] в качестве катализатора сжигания использовали тот же продукт термического разложения перманганата калия, поглощающий галогены, серу и окислы азота. Для определения ртути и галогенов в галогенсодержащих ртуть-органических соединениях Пеханец [4] применял этот же продукт на гранулах стекла супермакса длиной 60 мм, при $450-550^\circ$. Ртуть вне трубки сжигания поглощали губчатым серебром в особых поглотительных аппаратах, а галогены поглощали в трубке для сжигания продуктом термического разложения перманганата калия, который после охлаждения трубки сжигания обрабатывали дистиллированной водой. Полученные ионы хлора, брома и йода в растворе определяли объемным способом.

Исходя из предыдущих вариантов, разработанных в нашей лаборатории, а также из работ Горачека и Пеханеца, нами разработан новый вариант микроопределения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих хлор, бром, йод, фтор, фосфор, серу и азот. В качестве катализатора сожжения и универсального поглотителя трубку сожжения наполняли продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм. Этот продукт в трубке сожжения поглощает образующиеся при горении галогены, их соединения и кислотные окислы, а вне трубки поглощения обычным способом определяли весовым методом двуокись углерода и воду. Выяснено, что при нагревании продукта термического разложения перманганата калия до 280—380° углерод получается с пониженным, а выше 500° — с повышенным результатом. Оптимальной температурой нагревания, когда углерод и водород получаются в допустимых пределах точности, является интервал 400—450°.

Асбест, покрытый продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм, весит 3,2—3,3 г, в котором продукт термического разложения перманганата калия составляет 1,4—1,6 г. Его достаточно для 75—80 микроопределений фторсодержащих органических соединений (поглощает 135—140 мг фтора) для 110—120 микроопределений органических соединений, содержащих хлор, бром, йод (поглощает 180—190 мг хлора, брома и йода) и 80—90 микроопределений серусодержащих органических соединений (поглощает 170—190 мг SO_2).

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора сожжения—продукта термического разложения перманганата калия. К двум равным весовым частям KMnO_4 и тщательно измельченного асбестового картона прибавляют немного дистиллированной воды и готовят густую кашу, сушат ее в течение 1—2 часов при 200° в сушильном шкафу, потом в течение 4—5 часов прокаливают в муфельной печи при 500°. Затем температуру повышают до 900° и продолжают прокаливание в течение 1—2 часов, охлаждают, измельчают и просеивают. В качестве катализатора сожжения употребляют гранулы величиной 1—2 мм, их хранят в банке с резиновой пробкой. Перед началом анализа трубку сожжения наполняют соответственным количеством катализатора сожжения и нагревают около 2 часов, при 400—450° в быстром токе (35—50 мл/мин.) кислорода.

Методика проведения анализа. Кварцевую трубку для сожжения наполняют в следующей последовательности. В носике трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы из асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата калия длиной в 100 мм, и опять асбестовая пробка. К носику трубки для сожжения непосредственно присоединяются аппараты для

поглощения воды и двуокиси углерода. Перед началом работы проводят холостой опыт. Все поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сожжения и приступают к сожжению вещества. Трубка сожжения и расположение нагревательных печей приведены на рисунке 1.

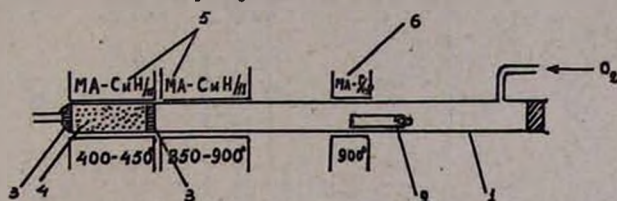


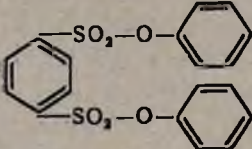
Рис. 1. 1 — кварцевая трубка сожжения, 2 — кварцевая пробирка с навеской вещества, 3 — асбестовая пробка, 4 — продукт термического разложения перманганата калия на асбесте, 5 — электропечь типа МА — Си Н/11, 6 — электропечь типа МА — Г/6 р.

Навески (3—6 мг) твердых веществ берут в кварцевых пробирках, навески жидких веществ с высокой температурой кипения — в кварцевых пробирках с притертыми пробками, а навески жидких веществ с низкой температурой кипения — в кварцевых ампулах, вставляемых в кварцевые пробирки. Пробирку с навеской помещают в трубку сожжения. Сожжение веществ и вытеснение продуктов сожжения из трубки проводят как обычно. Сожжение веществ ведут при 850—900°. Окислительную зону нагревают при температуре 850—900° (если вещество в своем составе содержит хлор или серу, тогда в зону окисления вставляют платиновый контакт), а катализатор сожжения — при температуре 400—450°. Органические вещества сжигают в токе кислорода со скоростью 12—15 мл/мин, расходуя 300—400 мл кислорода. Сжигание длится 20—25 минут; продолжительность анализа 40—45 минут. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %		
		вычис- лено	найде- но	разница	вычис- лено	найде- но	разница
1	2	3	4	5	6	7	8
ClCH ₂ COOH	4,540	25,39	25,31	—0,08	3,17	3,34	+0,17
	5,180		25,23	—0,16		3,41	+0,24
	4,632		25,63	+0,24		3,43	+0,26
C ₆ H ₄ Cl ₂	4,960	48,99	49,28	+0,29	2,72	3,07	+0,35
	4,838		48,98	—0,01		2,97	+0,25
	4,586		48,83	—0,16		2,60	—0,12
	5,300		49,30	+0,31		3,04	+0,32
	4,758		49,15	+0,16		2,83	+0,11

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
$(H_2N \cdot C_6H_4)_2 \cdot 2HCl$	3,724 3,493 3,510 3,622	55,99	55,80 55,74 56,18 56,28	-0,19 -0,25 +0,19 +0,29	5,44	5,57 5,43 5,65 5,70	+0,13 -0,01 +0,21 +0,26
BrC_6H_4COOH	3,759 4,746 3,870 5,204	41,79	41,66 41,69 41,47 42,10	-0,13 -0,10 -0,32 +0,31	2,48	2,59 2,59 2,20 2,68	+0,11 +0,11 -0,21 +0,20
 $NH \cdot NH_2 \cdot HCl$	3,347 4,140 3,377	49,82	49,78 49,51 49,96	-0,04 -0,31 +0,14	6,22	6,40 6,10 6,51	+0,18 -0,12 +0,29
$(CH_3)_3N \cdot CH_2CCl = C(CH_3)_2$	3,975 3,653	33,16	33,27 33,32	+0,11 +0,16	5,87	6,15 5,63	+0,28 -0,24
$\cdot CH_2CClBrCHBrCH_2CH_2COOH$	4,538 4,278 3,099	23,35	23,57 23,68 23,52	+0,22 +0,33 +0,17	2,89	2,68 3,14 2,61	-0,21 +0,25 -0,28
	3,438 3,935	54,54	54,48 54,58	-0,06 +0,04	5,02	5,25 5,03	+0,23 +0,01
$CH=CHSO_2Cl$ $\parallel$ $CH=CHSO_2Cl$	3,188 4,920 3,318	18,97	18,82 19,24 19,21	-0,15 +0,27 +0,24	2,37	2,45 2,59 2,63	+0,08 +0,22 +0,26
$CS(NH_2)_2$	4,415 5,062 4,826	15,79	15,98 15,72 15,87	+0,18 -0,07 +0,08	5,26	5,12 5,13 5,22	-0,14 -0,13 -0,04
$H_2NC_6H_4SO_3H$	4,185 4,942 4,340	41,57	41,37 41,53 41,32	-0,20 -0,04 -0,25	4,04	4,34 4,14 4,12	+0,30 +0,10 +0,08
$\cdot CH_2ClCFCICOOH \cdot C_2H_5NH_2$	3,980 5,080 4,210 3,860 3,290	42,52	42,55 42,76 42,72 42,80 42,68	+0,03 +0,24 +0,20 +0,28 +0,16	3,93	4,17 4,05 4,09 3,88 4,08	+0,24 +0,12 +0,16 -0,05 +0,15
$(CF_3)_2CONHCH_2COOC_2H_5$	4,410 4,435 4,350 3,230 4,210	33,07	33,16 32,95 33,10 32,92 33,12	+0,09 -0,12 -0,03 -0,15 +0,05	3,15	3,34 3,28 3,18 3,19 3,03	+0,19 +0,13 +0,03 +0,04 -0,12
тефлон $(CF_2 = CF_2)_n$	5,090 5,460 4,080 4,310 3,600	24,00	24,26 23,95 24,02 24,10 24,16	+0,26 -0,05 +0,02 +0,10 +0,16	0,00	— 0,28 — — 0,20	— +0,28 — — +0,20

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{OH})_2\text{P}-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{P}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	3,580 3,270 4,320 3,450	28,23	28,34 28,35 27,96 28,34	+0,11 +0,12 -0,27 +0,11	7,64	7,71 7,90 7,55 7,71	+0,07 +0,26 -0,09 +0,07
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{H} \end{array}$	3,120 3,160 3,830 3,660 3,350	34,77	35,04 34,72 34,86 34,64 34,56	+0,27 -0,05 +0,09 -0,13 -0,21	8,02	8,06 8,14 8,02 8,20 8,04	+0,04 +0,12 0,00 +0,18 +0,02
$\text{CH}_2=\text{CHPOCl}_2$	4,200 3,270 4,110 4,430 3,270	16,56	16,42 16,68 16,42 16,70 16,67	-0,14 +0,12 -0,14 +0,14 +0,11	2,07	2,07 2,10 2,25 2,04 2,12	0,00 +0,03 +0,18 -0,03 +0,05

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 IV 1965

KMnO₄-ի ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԸ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ՈՆԻՒԼԵՐՍԱԼ ԿԼԱՆԻԶ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԵՋ C ԵՎ H ՈՐՈՇԵԼԻՍ

Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան և Ս. Ա. Քոչարյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Աբրահամյանը և աշխատակիցները նախորդ աշխատանքներում օրգանական միացությունների մեջ քլորի, բրոմի, յոդի, ֆտորի, ծծմբի, ֆոսֆորի և սիլիցիումի միկրո- և կիսամիկրոորոշման համար որպես օքսիդիչ օգտագործել են KMnO₄։

Ելնելով մեր լաբորատորիայում մշակված վարիանտների արդյունքներից, ինչպես նաև ալլ հեղինակների աշխատանքներից, մշակել ենք քլոր, բրոմ, յոդ, ֆտոր, ծծումբ, ֆոսֆոր և ազոտ պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման մի նոր վարիանտ։

Ածխածինը և ջրածինը որոշելու համար որպես ալյուման կատալիզատոր և ունիվերսալ կլանիչ ալյուման խողովակի մեջ տեղադրել ենք 100 մմ երկարությամբ KMnO₄-ի շերտալին քալքավման արդյունքը՝ նստեցրած ասբեստի վրա, որը տաքացնում ենք 400—450°։ Ածխածինը և ջրածինը որոշում ենք ավորական կշռալին եղանակով։ Անալիզի տևողությունը 40—45 րոպե, ածխածնի և ջրածնի որոշման ճշտությունը 0,3% է։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 34, 341 (1959); 14, 3 (1961); 15, 127 (1962); 16, 131 (1963); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 441 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 343 (1960); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 561 (1961); А. А. Абрамян, Хим. и хим. технол., № 4, 38 (1961).
2. J. Horáček, Coll., 26, 772 (1961).
3. V. Pechanec, J. Horáček, Coll., 27, 239 (1962).
4. V. Pechanec, Coll., 27, 1702 (1962); 27, 2976 (1962).

Новый вариант микроопределения углерода и водорода в фторорганических соединениях

А. А. Абрамян и А. Г. Карапетян

Предложен новый вариант определения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях. Фтор и его соединения, образующиеся при сжигании органических соединений, поглощаются в трубке сжигания продуктом термического разложения перманганата серебра, который поглощает не только фтор, но и хлор, бром, йод, серу, фосфор и т. д., а также является хорошим катализатором сжигания. Ошибка определения углерода и водорода не превышает $\pm 0,35\%$.

Одновременное определение углерода, водорода и фтора до сих пор не полностью усовершенствовано, и для выполнения анализа требуется довольно продолжительное время. Предложен метод поглощения фтора в отдельной навеске, в трубке сжигания особыми поглотителями, с обычным весовым определением углерода и водорода, с последующим определением фтора во второй навеске. Фтор в трубке сжигания поглощают с помощью MgO [1], фтористым калием при 270° [2], метаванадатом серебра ($AgVO_3$) на пемзе при 500° [3].

Кёрбль [4], впервые введший в практику аналитической лаборатории продукты термического разложения перманганата серебра, указал на возможность определения с помощью этого катализатора углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях. В дальнейшем Горачек и Кёрбль [5] применили продукты термического разложения перманганата серебра в качестве катализатора сжигания для микро- и полумикроопределения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях и пришли к выводу, что короткий слой продукта термического разложения $AgMnO_4$ не полностью задерживает фтор, а при применении более длинного слоя хотя и имеет место полное его поглощение, адсорбционная емкость слоя снижается. Поэтому они предложили добавочные наполнения из Pb_3O_4 на пемзе.

В настоящей работе предлагается упрощенный и более удобный вариант определения углерода и водорода в фторсодержащих органических соединениях с поглощением фтора только продуктом термического разложения перманганата серебра. Последний не только поглощает выделяющиеся при сжигании фтор и его соединения, но и является наилучшим катализатором сжигания.

Нами установлено, что, помещая в трубку сожжения только гранулы продукта термического разложения перманганата серебра на асбесте, фтор количественно поглощается, а углерод и водород определяются обычным—весовым способом. Продукт термического разложения перманганата серебра сохраняет активность долгое время, и его слой длиной в 100 мм служит для более чем 60 микроопределений.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора сожжения (продукта термического разложения AgMnO_4) описано нами ранее [6]. Кварцевая трубка длиной 500—600 мм с внутренним диаметром 11—12 мм наполняется в следующей последовательности. В носике трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы асбеста, покрытые продуктом термического разложения перманганата серебра, длиной 100 мм и асбестовая пробка упомянутой толщины. Непосредственно к носiku трубки сожжения присоединяют аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Если органическое вещество содержит и азот, то образующиеся при сожжении окислы азота поглощают в особых поглотительных аппаратах, помещаемых между аппаратами для поглощения воды и двуокиси углерода, содержащих силикагель пропитанный насыщенным серноокислым раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Перед началом работы проводят холостой опыт. Все поглотительные аппараты взвешивают, затем вновь присоединяют к трубке для сожжения и приступают к сожжению веществ. Навески (3—6 мг) твердых веществ берут в кварцевых пробирках, а жидких — в кварцевых пробирках с притертими пробками.

В первом случае вещество сжигают без добавления к навеске продукта термического разложения перманганата серебра, а во втором случае к навеске в пробирке добавляют 20—25 мг этого продукта. Пробирку с навеской помещают в трубку для сожжения. Сожжение веществ ведут при 800—900°, а катализатор сожжения нагревают при температуре 450—500°. Органические вещества сжигают в токе кислорода со скоростью 12—13 мл/мин. Сожжение веществ и вытеснение продуктов сожжения из трубки проводят как обычно. Продолжительность анализа 45 минут. Полученные результаты приведены в таблице.

Вещество	С в % вы- числено	Н в % вы- числено	Навеска в мг
Анилиновая соль α -фтор- α , β -дихлор- пропионовой кислоты $\text{CH}_2\text{ClCFClCOONHC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,52	3,93	3,680 3,060
Аниlid β , β -ди-(трифторметил)-акри- ловой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCONH}-$ 	46,64	2,47	3,670 3,660
Этиловый эфир β , β -ди-(трифторме- тил)- β -оксипропионовой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	33,46	3,15	4,430 3,850
Аниlid α -гидроперфторизомасляной кислоты $(\text{CF}_3)_3\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$	44,28	2,58	4,950 2,980
Тефлон $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)_n$	24,00	0,00	4,242 3,830 5,250

Таблица

Навеска без доб. прод. термич. разложения AgMnO_4				Навеска в мг	Навеска с прибавлением продукта термич. разложения AgMnO_4			
С в %		Н в %			С в %		Н в %	
найдено	разница	найдено	разница		найдено	вычислено	найдено	вычислено
42,72	+0,20	4,13	+0,20	3,105	42,65	+0,13	3,99	+0,06
42,84	+0,32	4,26	+0,33	3,130	42,79	+0,26	4,15	+0,22
46,48	-0,16	2,20	-0,27	3,930	46,88	+0,24	2,33	-0,14
46,60	-0,04	2,24	-0,23	4,000	46,62	-0,02	2,51	+0,04
33,80	+0,34	3,14	-0,01	6,140	33,23	-0,23	3,25	+0,10
33,77	+0,21	2,98	-0,17	5,338	33,52	+0,06	3,18	+0,03
44,60	+0,32	2,52	-0,06	3,765	44,52	+0,24	2,53	-0,05
44,52	+0,24	2,43	-0,15	3,760	44,41	+0,13	2,59	+0,01
24,06	+0,06	—	—	4,960	24,00	0,00	—	—
23,72	-0,28	—	—	4,865	24,29	+0,29	—	—
24,25	+0,25	—	—	5,485	23,95	-0,05	—	—

ՖՏՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԻԱԾՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ՏԱՐԲԵՐԱԿ

Ս. Ս. ՍԷՐԱԽԱՄՅԱՆԻ և Ս. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆտորորգանական միացությունների մեջ ածխածինը և ջրածինը որոշելիս ֆտորն ալրման խողովակում կլանում են MgO -ով, KF -ով, արծաթի մետաղական աղատով, Ուպեյս ալրման կատալիզատոր օգտագործվել է AgMnO_4 -ի ջերմալին քալքալման արդյունքը:

Ներկա աշխատանքում առաջարկվում է ֆտորորգանական միացությունների մեջ ածխածինը և ջրածինը որոշելու համար ֆտորն ալրման խողովակում կլանել միայն արծաթի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման արդյունքով՝ նստեցրած ասբեստի վրա: Վերջինս ոչ միայն կլանում է ալրման ժամանակ անջատվող ֆտորը կամ նրա միացությունները, այլև հանդիսանում է ալրման լավագույն կատալիզատոր:

Արծաթի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման արդյունքը ներկա ժամանակ պահպանում է իր ակտիվությունը՝ 100 մմ ներկարոթլամբ նրա շերտը բավարարում է 60-ից ավելի միկրոորոշման: Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ սխալը չի գերազանցում $\pm 0,35\%$ -ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. R. Throckmoton, G. H. Hutton, Anal. Chem., 24, 2003 (1952).
2. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шелепова, ЖАХ, 12, 526 (1957); A. D. Campbell, A. M. G. Macdonald, Analyt. Chim. Acta, 26, 275 (1962); W. Funasaka, T. Ando, T. Murase, Japan Analyst, 10, 294 (1961); P. R. Wood, Analyst, 85, 764 (1960); R. Belcher, R. Coulden, Mikrochemie, 36/37, 679 (1951); G. Ingram, Analyst, 86, 539 (1961).
3. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961 1350; ЖАХ, 17, 993 (1962).
4. J. Körbl, Chem. Listy, 49, 862 (1955).
5. J. Horátlík, J. Körbl, Chem. Listy, 51, 2132 (1957); Coll., 24, 286 (1959).
6. А. А. Абрамян, А. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 184 (1966).

Новый метод совместного определения углерода, водорода и фтора в органических соединениях

А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян и Г. А. Галстян

Предложен новый, упрощенный метод совместного микроопределения углерода, водорода и фтора в органических соединениях. Углерод и водород определяют обычным — весовым способом, фтор поглощают вне трубки сожжения. Аппарат для поглощения фтора наполняют продуктом термического разложения перманганата калия, осажденным на кварцевых зернах. После сожжения поглотитель фтора обрабатывают азотной кислотой и перекисью водорода, ион фтора, прошедший в раствор определяют титриметрическим способом. Абсолютная точность определения углерода, водорода и фтора $\pm 0,35\%$.

Разработано много вариантов совместного определения углерода, водорода и фтора в органических соединениях. Все они еще не совершенны, и для выполнения анализа требуется продолжительное время. Некоторые исследователи при анализе фторорганических соединений поглощали фтор в трубке для сожжения особыми поглотителями, а углерод и водород определяли обычным способом, определяя фтор в другой навеске [1—6], фтор поглощали MgO [1] фтористым калием [4], метаванадатом серебра ($AgVO_3$), осажденным на пемзе [5], продуктом термического разложения перманганата серебра, продуктом термического разложения перманганата калия [3]. При совместном определении углерода, водорода и фтора Гельман и Коршун [6] предлагают в кварцевый стаканчик вместе с навеской помещать окись магния (150—200 мг), сжигание вести в кварцевой трубке при 1000° , в токе кислорода. Мазор [7] фторсодержащие органические соединения сжигал в кварцевых трубках в токе кислорода. Галогены и окислы серы он поглощал в трубке сожжения металлическим серебром, окислы азота — с помощью MnO_2 , а для поглощения фтора в трубку сожжения помещал алуновую трубку длиной 40 мм, с покрытыми Pb_2O_4 внутренними стенками.

Наши исследования показали, что продукт термического разложения перманганата калия является катализатором сожжения и универсальным поглотителем [3]. Продукт термического разложения перманганата калия количественно поглощает галогены и их соединения, окислы серы, фосфора, азота и других элементов. Это дало возможность при анализе фторорганических соединений фтор в трубке сожжения поглощать продуктом термического разложения перманганата калия и определять углерод и водород. Дальнейшее развитие

этой работы привело к совместному определению углерода, водорода и фтора во фторорганических соединениях. Носовая часть кварцевой трубки (шлиф) соединена с аппаратом, содержащим поглотитель фтора — продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на гранулах кварца. Аппарат для поглощения фтора нагревают до $400\text{--}450^\circ$. Углерод и водород определяют как обычно, а фтор — ториметрическим способом. Хлор, бром, йод, сера и азот не мешают определению фтора.

Экспериментальная часть

Приготовление поглотителя фтора. Вышедшую из строя кварцевую аппаратуру измельчают, просеивают и отбирают зерна величиной $0,5\text{--}1,0\text{ мм}$, в фарфоровой чашке их заливают разбавленным раствором (1:10) соляной кислоты, $1\text{--}1,5$ часа нагревают на водяной бане, затем фильтруют, промывают дистиллированной водой до полного исчезновения следов иона хлора. На три весовые части кварца добавляют одну весовую часть перманганата калия, прибавляют немного дистиллированной воды и мешают стеклянной палочкой до получения однородной смеси, которую нагревают в сушильном шкафу $1\text{--}2$ часа при 200° , потом прокалывают в муфельной печи 2 часа при 500° , а затем еще 4 часа при $800\text{--}900^\circ$. После охлаждения хранят в банке с резиновой пробкой для дальнейшего употребления.

Выполнение анализа. Применяется стандартная аппаратура для одновременного определения углерода, водорода и галогенов. В конец поглотительного аппарата со шлифом вставляют тампон из стеклянной Ваты, заполняют длиной 6 мм поглотителем фтора весом $4\text{--}4,5\text{ г}$ и вставляют опять тампон из стеклянной ваты. Такое наполнение поглотительного аппарата употребляют для анализа органических соединений, содержащих до 50% фтора. Если вещество содержит более чем 50% фтора, слой поглотителя фтора берут длиной $9\text{--}10\text{ см}$ ($6\text{--}7\text{ г}$). Аппарат для поглощения с помощью шлифа соединяют с носовой частью трубки для сжигания, нагревают до $400\text{--}450^\circ$ электропечью типа МА—СиН/11 и $2\text{--}3$ минуты пропускают кислород со скоростью $30\text{--}35\text{ мл/мин}$. Потом к прибору присоединяют аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Навески ($2,5\text{--}6\text{ мг}$) твердых и жидких веществ, имеющих высокую точку кипения, берут в кварцевых пробирках, навески жидких веществ, имеющих низкую точку кипения — в кварцевых ампулах, которые вставляют в кварцевые пробирки. Пробирку с навеской помещают в трубку сжигания.

Окислительную зону трубки сжигания нагревают при $850\text{--}900^\circ$ электропечью типа МА—СиН/11, $10\text{--}15$ минут пропускают кислород со скоростью $12\text{--}15\text{ мл/мин}$, после чего начинают сжигание при $900\text{--}950^\circ$ электропечью типа МА—Г/6р. Затем скорость тока кислорода снижают до $7\text{--}9\text{ мл/мин}$. Продолжительность сжигания 10 минут. К концу сжигания скорость тока кислорода увеличивают до

Таблица

Вещество	Навеска в мг	С в %			Н в %			F в %		
		вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница	вычис- лено	найдено	разница
$\text{CH}_3\text{ClCFClCOOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	5,520	42,52	42,73	+0,21	3,93	4,02	+0,09	7,48	7,38	-0,10
	5,250		42,59	+0,07		4,17	+0,24		7,79	+0,31
	6,040		42,65	+0,13		3,89	-0,04		7,72	+0,24
	2,790		42,81	+0,29		4,21	+0,28		7,48	0,00
	3,540		42,37	-0,15		3,79	-0,14		7,38	-0,10
	2,980		42,66	-0,14		4,21	+0,28		7,63	+0,15
				$\pm 0,16$			$\pm 0,17$			$\pm 0,15$
$(\text{CF}_3)_2\text{CONCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	3,790	33,07	33,09	+0,02	3,15	3,24	+0,09	44,88	44,56	-0,32
	2,780		32,86	-0,21		2,89	-0,26		44,73	-0,15
	2,740		33,17	+0,10		3,50	+0,35		45,00	+0,12
	3,180		32,99	-0,08		3,26	+0,11		44,81	-0,07
	2,880		33,14	+0,07		3,10	-0,05		45,02	+0,14
	2,730		33,26	+0,17		3,40	+0,25		45,23	+0,35
				$\pm 0,10$			$\pm 0,18$			$\pm 0,19$
Тефлон $(\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2)_n$	2,780	24,00	24,03	+0,03	0,00	0,30	+0,30	76,00	76,00	0,00
	2,470		24,17	+0,17		—	—		76,15	+0,15
	2,870		23,66	-0,34		—	—		76,29	+0,29
	3,030		23,82	-0,18		—	—		76,22	+0,22
	2,820		24,20	+0,20		0,20	+0,20		75,79	-0,21
	2,370		24,04	+0,04		0,20	-0,20		76,11	+0,11
				$\pm 0,16$			$\pm 0,11$			$\pm 0,16$

12—15 мл/мин. После окончания сожжения отделяют аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода, из-под поглотительного аппарата фтора устраняют электропечь. Углерод и водород определяют обычным — весовым способом. Продолжительность определения углерода и водорода 45—50 минут.

Аппарат для поглощения фтора после охлаждения отделяют от трубки для сожжения, и поглотитель фтора переносят в конические колбы емкостью 100—150 мл. Поглотительный аппарат 2—3 раза промывают 1,0 н. раствором азотной кислоты, каждый раз прибавляя несколько капель 30%-ной перекиси водорода. Промывание аппарата надо вести так, чтобы общий расход азотной кислоты составлял 9—10 мл. Оставляют 10 минут до окончания реакции, в промежутке растирают массу плоской головкой стеклянной палочки, фильтруют, фильтрат собирают в конические колбы емкостью 100—150 мл, осадок аккуратно промывают, промывную воду собирают опять в коническую колбу. Фильтрат упаривают, доводя объем до 10—15 мл. После охлаждения раствора прибавляют 10 капель 0,1%-ного водного раствора ализаринсульфоната натрия. Остаток азотной кислоты нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH и добавляют 2,5 мл буферного раствора, приготовленного из смеси 0,1 н. монохлоруксусной кислоты и 0,1 н. NaOH. Затем добавляют дистиллированной воды, доводя общий объем приблизительно до 25 мл (оптимальное значение pH раствора 2,9—3,0). Холодный раствор титруют 0,02—0,025 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Полученные результаты приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 V 1965

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԻԱԾՆԻ, ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՖՏՈՐԻ ՀԱՄԱՏԵԼ ՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Ս. Աբրահամյան, Հ. Ս. Մեղրոյան, Ռ. Ս. Սարգսյան և Գ. Հ. Գալստյան

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ կալիումի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման արդյունքը հանդիսանում է ինչպես ալրման կատալիզատոր, նույնպես և ունիվերսալ կլանիչ: Կալիումի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման արդյունքը քանակապես կլանում է հալոգենները և նրանց միացությունները, ծծումբի, ֆոսֆորի, ազոտի և ալլ էլեմենտների օքսիդները: Այդ բանը հնարավորություն է տվել մեզ ֆտորօրգանական միացությունների մեջ ֆտորը ալրման խողովակի ներսում կլանելով KMnO_4 -ի ջերմալին քալքալման արդյունքով, որոշել ածխածնի և ջրածնի քանակը: Այս աշխատանքի հետագա զարգացումը մեզ հնարավորություն տվեց ֆտորօրգանական միացությունների մեջ միաժամանակ որոշել

ածիւածնի, ջրածնի և ֆտորի քանակները: Ֆտոր պարունակող միացութիւնը կվարցն փորձանոթում ալրում ենք կվարցն խողովակի մեջ, որի քթամասին շլիֆով միացած է կվարցն ապարատը, որի մեջ գտնվում է ֆտորի կլանիչը: Ֆտորի կլանման համար գործ ենք ածել կվարցն հատիկների վրա նստեցրած կալիումի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման արդիւնքը, որը միաժամանակ կլանում է ազոտի օքսիդները. հետևապես ազոտ պարունակող ֆտորօրգանական միացութիւնների անալիզի ժամանակ կարիք չի զգացվում ազոտի օքսիդները կլանելու համար օգտագործել հատուկ կլանիչ: Ֆտոր կլանող ապարատը տաքացնում են 400—450°C: Ածխածինը և ջրածինը որոշում են սովորական եղանակով: Ֆտորի կլանիչը անջատում են, սառնուց հետո նրա պարունակութիւնը քանակապես տեղափոխում են կոնաձև կոլբայի մեջ, մշակում ազոտական թթվով և ջրածնի պերօքսիդով, լուծույթը չեզոքացնում հիմքով, բուֆերային խառնուրդով լուծույթի pH-ը հասցնում են 2,9—3,0-ի, և ֆտորի իոնը նատրիումի ալիդարինսուլֆոնատի ներկայութեամբ տիտրում թորիումի նիտրատով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Thockmoton, G. H. Hutton, Anal. Chem., 24, 2003 (1952); Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, Н. С. Шелепова, ЖАХ, 12, 526 (1957); G. Ingram, Analyst, 86, 539 (1961); W. Funasaka, T. Ando, T. Murase, Japan Analyst, 10, 294 (1961); A. D. Campbell, A. M. G. Macdonald, Analyt. Chim. Acta, 26, 275 (1962); H. J. Francis, Mikrochem. J., 7, 462 (1963).
2. J. Körbl, Chem. Listy, 49, 862 (1955) J. Horáček, J. Körbl, Chem. Listy, 51, 2132 (1957); Coll., 24, 286 (1959); А. А. Абрамян, А. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 855 (1966).
3. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
4. P. R. Wood, Analyst, 85, 769 (1960).
5. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1350.
6. Н. Э. Гельман, М. О. Коршун, К. И. Новожилова, ДАН СССР, 111, 1255 (1956); ЖАХ, 15, 222 (1960); 15, 342 (1960); 15, 628 (1960).
7. M. Landislaus, Mikrochim. Acta, 1957, 113.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.4+547.333

Химия винилацетиленов

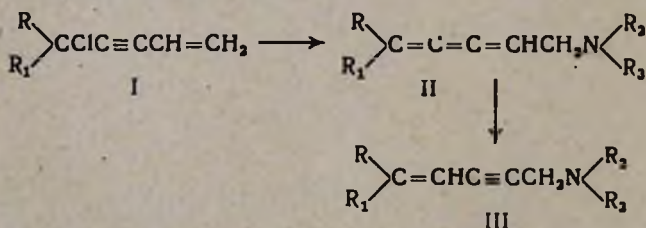
LXXV. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при замещении хлора аминами в винилацетиленовых хлоридах

С. А. Вартанян, Ш. О. Бадавян и А. В. Мушегян

Реакция замещения хлора аминами в диэтилвинилэтинилхлорметане и метилбутилвинилэтинилхлорметане протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку, с образованием кумуленовых и винилацетиленовых аминов. Изучены некоторые превращения, в частности гидратация и гидрирование полученных кумуленовых и винилацетиленовых аминов.

Ранее нами было установлено, что при замещении хлора аминами в диалкилвинилэтинилхлорметане реакция протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку и наряду с винилацетиленовыми аминами получают также алленовые и кумуленовые амины [1].

Оказалось, что взаимодействие диметил- и диэтиламинов с метилбутилвинилэтинилхлорметаном (I, $R=CH_3$, $R_1=C_4H_9$) а также с диэтилвинилэтинилхлорметаном (I, $R=R_1=C_2H_5$) протекает аналогично вышеописанному — через перегруппировку, и вместо ожидаемых винилацетиленовых и алленовых аминов получают кумуленовые (II) и винилацетиленовые (III) амины:



IIa, IIIa, $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=CH_3$; IIб, IIIб, $R=C_4H_9$, $R_1=R_2=R_3=CH_3$;

IIв, IIIв, $R=C_4H_9$, $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=C_2H_5$; IIIг, $R=R_1=R_2=R_3=C_2H_5$.

Образование винилацетиленовых аминов (III), по-видимому, протекает изомеризацией кумуленовых аминов (II) в условиях реакции. Структура полученных соединений (II и III) доказана спектральным анализом и химическим путем. В ИК-спектрах аминов IIa, IIб, IIв (рис. 1А, 2А, 3А) характерное поглощение, относящееся к валентным

колебаниям кумуленовой двойной связи, лежит в области 2046 см^{-1} и 2052 см^{-1} . Наряду с этим обнаружена и частота 1030 см^{-1} и слабые взаимно перекрывающиеся полосы в области $1610\text{—}1670\text{ см}^{-1}$, которые также характерны для кумуленовых соединений. Слабые поглощения в области 2200 см^{-1} , 1952 см^{-1} и 1610 см^{-1} (последнее характерно как для ацетилена, так и для сопряженного винила) свидетельствуют о частичной загрязненности кумулена винилацетиленом и алленом.

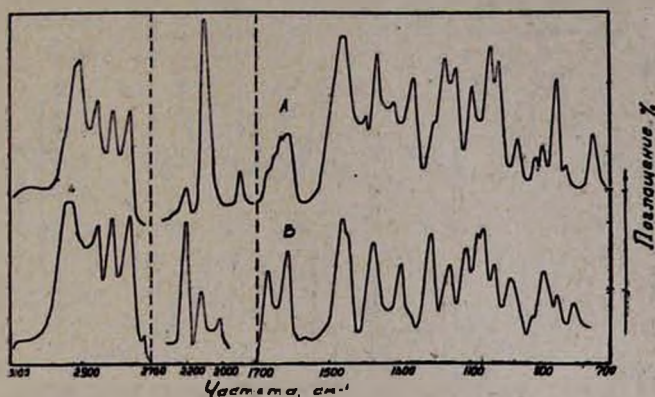


Рис. 1.

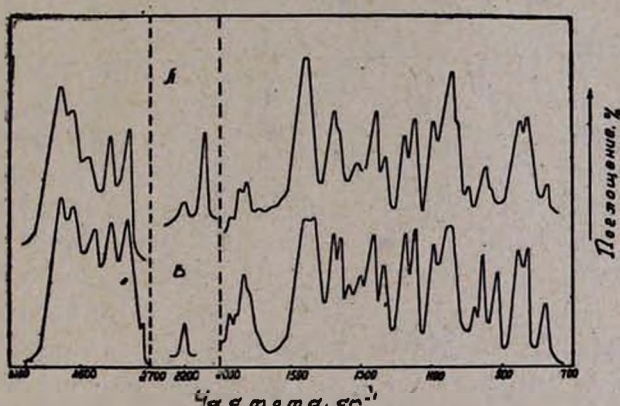


Рис. 2.

Как видно из обоих рисунков [1A, 2A], колебательные деформационные и скелетные частоты в основном сходны между собой (исключение составляет только изменение интенсивности в области деформационных колебаний CH_2). Частичное смещение ($5\text{—}10\text{ см}^{-1}$) остальных частот можно объяснить существованием *цис-транс*-изомеров, проявляемых в спектре (рис. 2A). В спектрах соединений IIIa, IIIб и IIIв (рис. 1B, 2B и 3B) найдены характерные частоты сопряженной двойной связи с ацетиленом, которые соответственно лежат в области $1620\text{—}1625\text{ см}^{-1}$ и 2200 см^{-1} . Частоты, характерные для незамещенной винильной группы, нами не обнаружены.

При гидратации аминов (IIб и IIIб) в водно-спиртовом или водном растворе в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты получается один и тот же аминокетон (IV). Аналогично протекает гидратация и амина (IIIа).

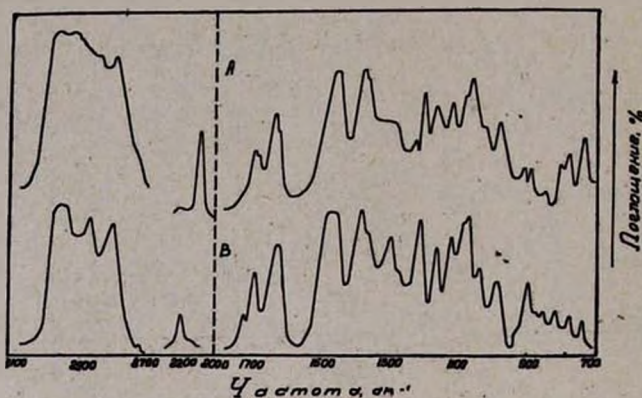
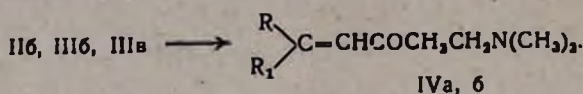


Рис. 3.

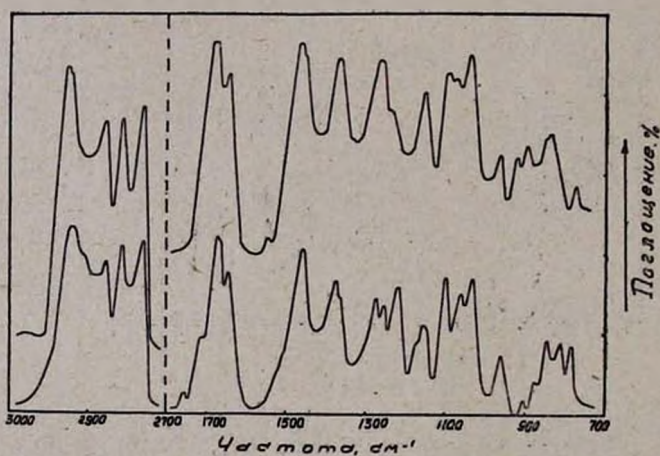


Рис. 4.

В спектрах аминов IV (рис. 4А, В) найдены интенсивные полосы 1644 см^{-1} и 1676 см^{-1} , первая из которых относится к двойной связи, а вторая — к карбонильной группе. Понижение частот от нормальных значений винильной и карбонильной групп составляет около 30 и 50 см^{-1} , которое явно свидетельствует о взаимной сопряженности обеих групп.

Гидрирование амина (IIб) в спиртовом растворе в присутствии никеля Ренея под давлением водорода 15 атм. и амина (IIIб) в при-

сутствии платинового катализатора привело к образованию 1-диметиламино-5-метилнона (V).

Приведенные выше данные полностью подтверждают приписываемое аминам строение (II и III).

Экспериментальная часть

Исходные метилбутилвинилэтинил- и диэтилвинилэтинилкарбинолы синтезированы по ранее разработанной в нашей лаборатории методике [2]. Константы диэтилвинилэтинилкарбинола совпадали с литературными данным [3]. Бутилвинилэтинилкарбинол получен с 87%-ным выходом; т. кип. $75-78^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8821; M_{RD} найдено 48,42, вычислено 47,54. Найдено %: C 78,74; H 10,80. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,95; H 10,52.

Метилбутилвинилэтинилхлорметан. Из 76 г метилбутилвинилэтинилкарбинола известным способом [4] получено 68 г (выход 85%) метилбутилвинилэтинилхлорметана (I, $R=CH_3$, $R_1=C_4H_9$); т. кип. 76° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9367. M_{RD} найдено 51,87, вычислено 51,14; Найдено %: Cl 20,77. $C_{10}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 20,82.

1-Диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ин. Смесь 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана [4], 22,5 г (0,5 моля) диметиламина и 1 мл воды оставлена в течение семи дней. Затем избыток диметиламина удален в слабом вакууме, остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции, экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира в остатке ничего не обнаружено. Водный раствор солей органических оснований нейтрализован поташем, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Выделено 12 г 1-диметиламино-5-этил-2-гептен-3-ина (IIa); т. кип. 72° при 5 мм; n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 0,8540; M_{RD} найдено 54,80, вычислено 54,46; Найдено %: N 9,17. $C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: N 8,48.

Все остальные опыты проведены аналогичным образом.

1-Диметиламино-5-этилгептатриен-2,3,4. Из 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана, 9 г (0,2 моля) диметиламина и 1 мл воды выделено 6,9 г 1-диметиламино-5-этил-2-гептен-3-ина с т. кип. $71-72^\circ$ при 5 мм; n_D^{20} 1,4800 и 4 г 1-диметиламино-5-этилгептатриена-2,3,4 (IIa), т. кип. 86° при 2 мм; n_D^{20} 1,4914, d_4^{20} 0,8431; M_{RD} найдено 56,71, вычислено 55,53. Найдено %: N 7,95. $C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: N 8,48.

1-Диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ин. Из 17 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 18 г (0,4 моля) диметиламина в присутствии 1 мл воды получено 15 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIб), т. кип. $80-82^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4804; d_4^{20} 0,8534; M_{RD} найдено 59,64, вычислено 59,08. Найдено %: N 7,34. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

1-Диметиламино-5-метилнонатриен-2,3,4. Из 34 г (0,2 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 18 г (0,4 моля) диметиламина в присутствии 2 мл воды выделено 7 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина, т. кип. 80—82° при 3 мм; n_D^{20} 1,4800 и 11 г 1-диметиламино-5-метилнонатриена-2,3,4 (IIб), т. кип. 92—93° при 4 мм, n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 0,8426; MR_D найдено 62,27, вычислено 60,15. Найдено %: N 7,56. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

1-Диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ин. Из 17 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана, 22 г (0,3 моля) диэтиламина в присутствии 1 мл воды выделено 6 г 5-метил-1,5-нонадиен-3-ина, т. кип. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4968; d_4^{20} 0,8222; MR_D найдено 44,66, вычислено 45,38, Найдено %: C 89,05, H 10,39. $C_{10}H_{14}$. Вычислено %: C 89,55, H 10,44. Выделено также 4,5 г 1-диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIв), т. кип. 100—101° при 6 мм; n_D^{20} 1,4772; d_4^{20} 0,8803; MR_D найдено 66,46, вычислено 68,32. Найдено %: N 6,55. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83.

1-Диэтиламино-5-этил-4-гептен-2-ин. Из 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана и 22 г (0,3 моля) диэтиламина в присутствии 2 мл воды выделено: 4 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4998 [3] и 2,9 г 1-диэтиламино-5-этил-4-гептен-2-ина (IIIг), т. кип. 99—100° при 6 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,8794; MR_D найдено 62,23, вычислено 63,70. Найдено %: N 7,21. $C_{13}H_{23}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диэтиламино-5-метилнонатриен-2,3,4. Из 17,5 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина в присутствии 1 мл воды выделено 4 г 1-диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIв), т. кип. 100° при 6 мм; n_D^{20} 1,4791 и 3 г 1-диэтиламино-5-метилнонатриена-2,3,4 (IIв), т. кип. 110° при 5 мм; n_D^{20} 1,4989; d_4^{20} 0,8634; MR_D найдено 70,39, вычислено 69,38. Найдено %: N 6,27. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83.

Гидратация 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ина. Смесь 3 г 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ина, 45 мл 10%-ной серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60° в течение 4 часов. После обработки выделено 2 г 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-3-она (IVб), т. кип. 87—90° при 5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,9084; MR_D найдено 56,16, вычислено 56,48. Найдено %: N 7,67. $C_{11}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,64.

Гидратация 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина. Аналогично, из 4 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина в 50 мл 10%-ной серной кислоты в присутствии 1 г сернокислой ртути выделено 3 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-3-она (IVа), т. кип. 107—108° при 6,5 мм; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 0,9097; MR_D найдено 60,63, вычислено 59,08, Найдено %: N 6,98. $C_{13}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,10.

Гидратация 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4. Из 4 г 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4 в 50 мл 10%-ной серной кислоты в присутствии 1 г сернокислой ртути получено 2 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-3-она (IVa), т. кип. 108° при 6 мм; n_D^{20} 1,4694; d_4^{20} 0,9065. Найдено %: N 7,41. $C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,10.

Гидрирование 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4. 6 г 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4 гидрировалось в 10 мл спирта в присутствии никеля Ренея под давлением 15 атм. Получено 4,2 г 1-диметиламино-5-метилнонана (V), т. кип. 71° при 4 мм; n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,7936; M_R найдено 61,38; вычислено 61,55. Найдено %: N 7,44. $C_{12}H_{27}ON$. Вычислено %: N 7,56.

Гидрирование 1-диметиламино-5-метил-4-нона-3-ина. 3 г 1-диметиламино-5-метил-4-нона-3-ина гидрировалось в 10 мл спирта в присутствии платинового катализатора по Адамсу. Получено 1,5 г 1-диметиламино-5-метилнонана (V), т. кип. 78° при 6 мм; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 0,7930. Найдено %: N 7,31. $C_{12}H_{27}N$. Вычислено %: N 7,56.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

ԼXXV. Ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորում՝ վինիլացետիլենային քլորիդներում քլորը ամիններով տեղակալելիս

Պ. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան և Ս. Վ. Մուսկղյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց էինք տվել, որ, դիմեթիլվինիլեթինիլքլորմեթանում և մեթիլեթինիլքլորմեթանում քլորը ամիններով տեղակալելիս առկայիս ընթացում է վերախմբավորմամբ և սպասվելիք վինիլացետիլենային ամինների հետ միասին ստացվում են նաև ալլենային և կումուլենային ամիններ:

Շարունակելով այդ ուսումնասիրությունները, պարզել ենք, որ դիմեթիլ-վինիլեթինիլքլորմեթանի և մեթիլքլորտիլվինիլեթինիլքլորմեթանի և ամինների փոխազդեցության ռեակցիան ևս ընթանում է վերախմբավորմամբ. առաջանում են կումուլենային (II) և վինիլացետիլենային (III) ամիններ: Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է ինչպես սպեկտրների օգնությամբ, նույնպես և նրանց մի շարք փոխարկումներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 54 (1963); 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959); С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 449 (1962).
3. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 447.
4. И. Н. Назаров, Л. И. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.

Химия непредельных соединений

IV. Синтез винилдиацетиленовых спиртов и дивинилдиацетиленовых углеводородов

С. А. Вартанян, Л. В. Оганова и Ш. О. Баданян

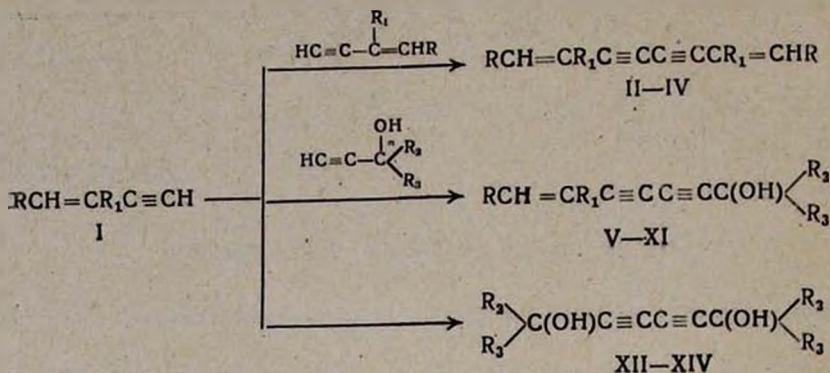
Окислительное сочетание ениновых углеводородов в присутствии каталитических количеств хлористой меди приводит к образованию дивинилдиацетиленов, а совместное окисление ениновых углеводородов с ацетиленовыми спиртами позволяет синтезировать в основном винилдиацетиленовые карбинолы.

В предыдущих работах нами было сообщено о присоединении спиртов и аминов к диацетиленовым системам [1]. С целью нахождения новых закономерностей в поведении диацетиленовых систем по отношению к нуклеофильным реагентам нами были синтезированы некоторые новые винилдиацетиленовые и дивинилдиацетиленовые соединения.

О синтезе симметричных диацетиленовых соединений в литературе имеется много указаний [2], по синтезу же несимметричных диацетиленов имеются весьма скудные данные.

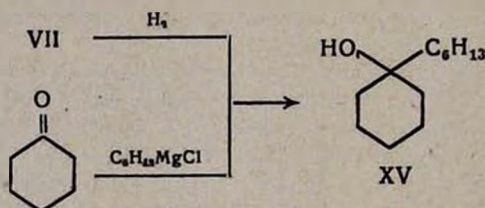
Известны некоторые, в основном патентные данные об окислительной димеризации винилацетиленов [3, 4], а также конденсации винилацетилена с диметилэтинилкарбинолом в присутствии стехиометрического количества однохлористой меди [3—5]. Дегидратацией 2,6-диметил-3,5-октадиин-2,7-диола и 3,5-октадиин-2,7-диола при помощи фосфорной или серной кислот [6], ди(1-циклогексанолил)бутадиин бисульфатом калия [7] получены ожидаемые дивинилдиацетиленовые углеводороды. Дегидратация этих гликолей протекает аналогично в присутствии катионитов [8]. При этом показано, что в случае 2,6-диметил-3,5-октадиин-2,7-диола образуется также продукт неполной дегидратации диацетиленового гликоля—2,7-диметил-1-октен-3,5-диинол-7 с 50%-ным выходом.

В настоящем сообщении нами приводятся данные об окислительной димеризации ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств однохлористой меди и пиридина в спиртовом растворе. Так, например, винилацетилен, изопропенилацетилен и циклогексенилацетилен в указанных условиях образуют с хорошим выходом дивинилдиацетилены (II—IV). Аналогично протекает реакция окислительной димеризации указанных винилацетиленов (I) с диметилэтинил- и метилэтинилкарбинолами и этинилциклогексанолам. При этом, наряду с винилацетиленовыми спиртами (V—XI), были выделены также соответствующие дивинилацетилены (II—IV) и диацетиленовые гликоли (XII—XIV):



II $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$; III $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$; IV R и R_1 =пентаметилен; V $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; VI $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$; VII $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3$ =пентаметилен; VIII $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; IX $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$; X $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$, R_2 и R_3 =пентаметилен; XI R и R_1 =пентаметилен, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; XII $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; XIII $\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$; XIV R_2 и R_3 =пентаметилен.

Строение полученных соединений доказано идентификацией с известными образцами. При гидрировании винилдиацетиленциклогексанола получен гексилциклогексанол (XV), константы которого совпали с продуктом, полученным из циклогексанона и гексилмагний-хлорида.



Экспериментальная часть

Опыты проводились в четырёхрубовой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи кислорода. В колбу помещалось 0,015 моля однохлористой меди, 0,2 моля пиридина в 1 моль метанола и при перемешивании вводилось по 1 молю исходных веществ. Реакция протекала при умеренном токе кислорода в течение 4—5 часов. Затем реакционная смесь выливалась в насыщенный раствор хлористого аммония, экстрагировалась эфиром, промывалась раствором соды, высушивалась сульфатом магния и разгонялась в вакууме.

Октадиен-1,7-диин-3,5 (II). Из 40 мл моновинилацетилена при 0° получено 11,5 г (33%) октадиен-1,7-диина-3,5, т. кип. 50—51° при 10 мм; n_D^{20} 1,6070; по литературным данным т. кип. 40° при 5 мм; n_D^{20} 1,6080 [5].

2,6-Диметилоктадиен-1,7-диин-3,5 (III). Из 33 г изопропенилацетилену при 10—15° выделено 23,5 г (71,2%) 2,6-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 63° при 7 мм; n_D^{20} 1,5700; d_4^{20} 0,8400. Найдено %: С 92,32, Н 7,91. $C_{10}H_{10}$. Вычислено %: С 92,30, Н 7,69.

В литературе указана только т. кип. 70° при 11 мм [6].

Ди-(1-циклогексенил)-бутадиин (IV). Из 7 г этинилциклогексена получено 6,2 г (88,6%) ди(1-циклогексенил)бутадиин, т. пл. 62°, что совпадает с литературными данными [7].

2,7-Диметилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2 (VIII). Из 10 г диметилэтинилкарбинола и 13 г изопропенилацетилену выделены: I фракция — 6 г (46,1%) 2,6-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 63—65° при 7 мм, n_D^{20} 1,5690; II фракция — 9,5 г (53,9%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2, т. кип. 88—89° при 5 мм; n_D^{20} 1,5360; т. пл. 38—39°; найдено %: С 81,45, Н 7,99. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено %: С 81,08, Н 8,10. III фракция — 4,2 г (42%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7, т. пл. 128—129° [9].

3,8-Диметилнонадиин-3,5-ен-8-ол-3 (IX). Из 10 г метилэтилэтинилкарбинола, 12 г изопропенилацетилену получено: I фракция — 2,1 г (17%) 2,7-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 61—63° при 8 мм; n_D^{20} 1,5710; II фракция — 10,2 г (61,8%) 3,8-диметилнонадиин-3,5-ен-8-ол-3, т. кип. 85—86° при 2 мм; n_D^{20} 1,5340; т. пл. 70—71°. Найдено %: С 80,90, Н 8,75. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48, Н 8,64. III фракция — 4 г (40%) 3,8-диметилдекадиин-4,6-диола-3,8, т. пл. 88—89°, что совпадает с литературными данными [9].

Изопропенилдиациетиленилциклогексанола (X). Из 40 г циклогексанола и 27 г изопропенилацетилену при 20—25° выделены: I фракция — 16 г (59,2%) 2,7-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 77° при 15 мм, n_D^{20} 1,5690; II фракция — 12,3 г (20,3%) изопропенилдиациетиленилциклогексанола, т. кип. 116—118° при 5 мм; т. пл. 56—57°. Найдено %: С 80,61, Н 8,55. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 82,97, Н 8,57. III фракция — 14 г (35%) ди(1-циклогексанолил)бутадиин, т. пл. 170° (то же в литературе [9]).

2-Метил-октадиин-3,5-ен-7-ол-2 (V). Из 10 г диметилэтинилкарбинола и 35 г винилацетилену при 0—2° получены: I фракция — 5,4 г (15,2%) октадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 50—55° при 10 мм, n_D^{20} 1,6050; II фракция — 4,2 г (26,4%) 2-метилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2, т. кип. 89° при 6 мм; n_D^{20} 1,5430. По литературным данным т. кип. 59—62° при 0,4 мм [5]; III фракция — 33 г (33%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7, т. пл. 128—129° [10].

3-Метилнонадиин-4,6-ен-8-ол-3 (VI). Из 12 г метилэтилэтинилкарбинола, 50 мл винилацетилену выделены: I фракция — 4 г октадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 50—53° при 8 мм, n_D^{20} 1,6050; II фракция — 10,8 г (59,6%) 3-метилнонадиин-4,6-ен-8-ол-3. Т. кип. 95—96° при 5 мм; n_D^{20} 1,5450; d_4^{20} 0,9267. Найдено %: С 81,51, Н 8,08; $C_{10}H_{12}O$. вычислено %:

С 81,08; Н 8,10. III фракция — 4 г (40%) 3,8-диметилдоктадин-4,6-диола-3,8 т. пл. 88—89° [9].

Винилдиациленилциклогексанола (VII). Из 10 г этинилциклогексанола, 3,5 г винилацетилена выделены: I фракция — 3 г октадиен-1,7-диена-3,5, т. кип. 50—51° при 8 мм; n_D^{20} 1,6040; II фракция — 4,2 г (30%) винилдиациленилциклогексанола, т. кип. 124—125 при 5 мм; n_D^{20} 1,5630; т. пл. 64°. Найдено %: С 80,14, Н 8,15. $C_{12}H_{14}O$. Вычислено %: С 82,75; Н 8,04; III фракция — 5,3 г (53%) ди-(1-циклогексанолил)бутадиина, т. пл. 170 [9].

Диметилциклогексенилдиациленилкарбинола (XI). При 35—40° из 7,5 г этинилциклогексена, 6 г диметилэтинилкарбинола выделены: I фракция — 1,2 г ди-(1-циклогексенил)бутадиина, т. пл. 62,5—63°; II фракция — 6,5 г (49%) диметилциклогексенилдиациленилкарбинола, т. кип. 132—134° при 3 мм; т. пл. 52—54°. Найдено %: С 80,50, Н 8,52. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 82,97, Н 8,51. III фракция — 2,6 г (26%) ди-(1-циклогексенолил)бутадиина, т. пл. 170° [9].

Гидрирование винилдиациленилциклогексанола. 2 г винилдиациленилциклогексанола гидрировалось над Pt-катализатором. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 1,2 г 1-гексилциклогексанола-1 с т. кип. 105—107 при 4 мм; n_D^{20} 1,4682. Найдено %: С 78,60, Н 13,15. $C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 13,04.

1-Гексилциклогексанола-1. К комплексу Гриньяра, приготовленному из 30 г гексилхлорида и 6 г Mg в 100 мл сухого эфира, прикапывалось 28,5 г циклогексанона при охлаждении до 0°. На следующий день гидролизовано водой, экстрагировано эфиром, промыто 4% раствором кислоты, высушено сульфатом магния и разогнано. Получено 19 г описанного выше 1-гексилциклогексанола-1 с т. кип. 103—105° при 3 мм, n_D^{20} 1,4680.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 IV 1965

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

IV. Վիճիլդիացեաթիլենային սպիրտների և դիվինիլդիացեաթիլենային ածխաջրածիւցների սինթեզ

Ս. Հ. Վաղդանյան, Լ. Վ. Օգանովա և Շ. Շ. Բաղդանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վինիլացեաթիլենային ածխաջրածինները կատալիտիկ քանակությամբ պղնձի մոնոքլորիդի և պիպերիդինի ներկայությամբ թթվածնի հոսանքում դիմերանում են, առաջացնելով բավարար ելքերով դիվինիլդիացեաթիլենային միացութուններ: Վինիլացեաթիլենների և ացեաթիլենային սպիրտների կատալիտիկ դիմերացումը բերում է հիմնականում վինիլդիացեաթիլենային սպիրտների առաջացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 297, 515 (1963); ЖОХ, 1, 37 (1965).
2. *М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова*, Усп. хим., 28, 1058 (1959).
3. Патент ФРГ, 847005 (1952); С. А., 47, 11218 (1953).
4. *W. Rerre*, Апп., 586, 3 (1955).
5. Патент США, 3065283 (1962); С. А., 58, 11218 (1963).
6. Патент ФРГ, 925290 (1955); РЖХим., 48217 (1956).
7. *R. Kuhn*, Вег., 71, 1889 (1938); С. А., 32, 9073 (1938).
8. *С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян*, Арм. хим. ж. (в печати).
9. *Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович*, ЖОХ, 7, 227 (1937).

Химия винилацетилен

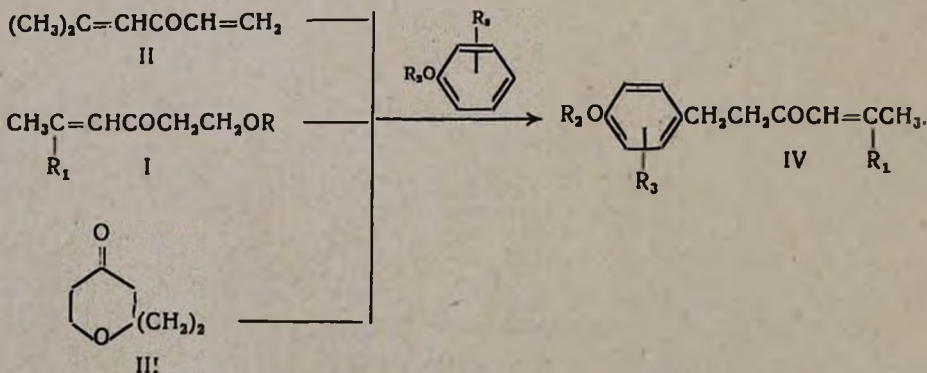
LXIV. Алкилирование ароматического ядра алкоксивинил- и дивинилкетонами

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Баданян

Алкилированием феноло- и крезолоэфиров β,β -диметилдивинилкетонам, β -алкоксиэтил- β',β' -диалкилвинилкетонами, дихлоркетонам и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном получены α,β -ненасыщенные ароматические кетоны. Реакция алкилирования протекает с промежуточным образованием β -хлоркетонов. Предложен механизм алкилирования.

Ранее при алкилировании ароматического ядра непредельными дихлоридами $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}_2\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CXCH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и соответствующими спиртами ($\text{X}=\text{OH}$) нами были получены одни и те же замещенные фенолоэфиры $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}$ [1].

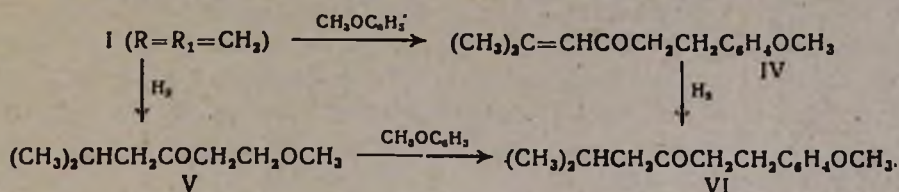
Продолжая наши исследования в данной области, мы поставили себе целью осуществить алкилирование ароматического ядра β -алкоксивинил- и дивинилкетонами. Оказалось, что при алкилировании β -алкоксиэтил- β',β' -диалкилвинилкетонами (I) феноло- и крезолоэфиров в присутствии хлористого водорода и хлористого алюминия образуются α,β -ненасыщенные ароматические кетоны (IV). Интересно отметить, что при алкилировании анизола 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном (III) в описанных выше условиях также получается непредельный кетон (IV):



Указанная реакция не протекает в отсутствие хлористого водорода. Для получения более высокого выхода необходимо брать на моль β -алкоксивинилкетона (I) два моля сухого хлористого водорода.

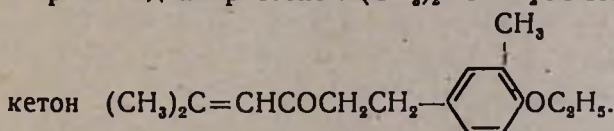
В противоположность описанному выше, алкилирование ароматического ядра β,β -диалкилдивинилкетонам (II) протекает как в присутствии хлористого водорода, так и в его отсутствие. Однако в последнем случае выход продукта реакции небольшой.

Строение полученных соединений доказано встречным синтезом. Так, гидрированием кетона (IV, $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) получен насыщенный кетон (VI), который оказался идентичным с кетоном, полученным алкилированием анизола 1-метокси-5-метилгексан-3-оном (V):



Механизм алкилирования с помощью β -алкоксикетонов (I), дивинилкетона (II) и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (III), по-видимому, надо представить следующим образом: в условиях реакции из вышеупомянутых кетонов (I, II, III) под влиянием хлористого водорода образуются β -хлорэтил- β',β' -диалкилвинилкетоны (VII, $CH_3CR_1=CHCOCH_2CH_2Cl$). Последние и являются алкилирующими агентами. Действительно, показано, что при взаимодействии β -алкоксиэтил- β',β' -диметилвинилкетонов с хлористым водородом образуются одни и те же β -хлоркетоны (VII). Строение последних доказано с помощью ИК спектров. В ИК спектрах обнаружена характеристическая частота сопряженной двойной связи (1614 см^{-1} , 1662 см^{-1}) с карбонильной группой (1702 см^{-1} , 1690 см^{-1}), а частота незамещенной винильной группы отсутствовала.

Не исключена возможность, что реакция алкилирования может протекать также через образование дихлоркетона (VIII), так как отдельным опытом установлено, что при алкилировании этилового эфира о-крезола дихлоркетонам $(CH_3)_2CClCH_2COCH_2CH_2Cl$ (VIII) получается



В литературе указано, что хлористый водород присоединяется к дивинилкетону (II) по замещенной винильной группе [2], однако специальным опытом нами показано, что как путем присоединения одной молекулы хлористого водорода к дивинилкетону (II), так и при действии хлористого водорода на β -алкоксиэтил- β',β' -диалкилвинилкетоны получается один и тот же β -хлоркетон (VII, $R_1=CH_3$).

Экспериментальная часть

Все опыты проведены в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и трубкой для пропускания хлористого водорода.

Константы полученных соединений приведены после вторичной перегонки.

Алкилирование феноло- и крезолоэфиров β -алкоксиэтил- β' , β' -диалкилвинилкетонами (I). В колбу помещалось 0,1 моля феноло- или крезолоэфира, 0,1 моля хлористого алюминия и при охлаждении льдом с солью из капельной воронки в течение 0,5—1 часа по каплям подавалось 0,1 моля β -алкоксиэтил- β' , β' -диалкилвинилкетона с 0,2 моля хлористого водорода. Затем реакционная смесь перемешивалась при 20° в течение 1,5—2,5 часов, после чего содержимое колбы выливалось на ледяной раствор соляной кислоты. Выделившийся органический слой отделялся, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался поташом, водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Алкилирование анизола β , β -диметилдивинилкетонам (II). Из 7,5 г (0,07 моля) анизола, 7,7 г (0,07 моля) β , β -диметилдивинилкетона и 10,7 г (0,07 моля) хлористого алюминия в течение 2 часов получено 3,5 г (выход 22,1%) 2-метил-6-(*n*-метоксифенил)гексен-2-она-4 (IV), т. кип. 148—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5326.

При повторении опыта в присутствии двух моль-эквивалентов хлористого водорода выход составляет 48,5%.

Динитрофенилгидразон плавится при 154—155° и не дает депрессии с динитрофенилгидразоном из предыдущего образца.

Алкилирование анизола 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном (III). Из 6,15 г (0,057 моля) анизола и 7,3 г (0,057 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она в присутствии 4,16 г (0,114 моля) хлористого водорода и 7,3 г (0,057 моля) хлористого алюминия получено 4,3 г (выход 34,6%) 2-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гексен-2-она-4, т. кип. 145—147° при 3 мм; n_D^{20} 1,5340.

Динитрофенилгидразон плавится при 154—155° и не дает депрессии с динитрофенилгидразоном предыдущего образца.

Действие хлористого водорода на 1-алкокси-5-метил-4-гексен-3-оны (I). 0,1 моля 1-метокси-5-метил-4-гексен-3-она (I , $R=R_1=CH_3$), насыщенного хлористым водородом, оставлено в течение 1—3 часов. Затем реакционная смесь экстрагирована эфиром, промыта водой, высушена сульфатом магния и разогнана в вакууме. Получено 73 г (выход 50%) 1-хлор-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 62—65° при 3 мм; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 1,0340; MR_D найдено 39,62, вычислено 38,94. Найдено %: Cl 24,41. $C_7H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 24,23.

Взаимодействие хлористого водорода с другими β -алкоксикетонами протекает аналогичным образом и приводит к получению одного и того же β -хлорвинилкетона (VII). Условия опыта и выходы приведены в таблице 2.

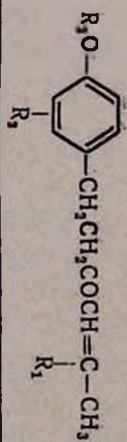


Таблица 1

Алкоксигруппа в исходном кетоне I	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Анализ в %				Т. пл. титро- фенил- тидра- зона в °С	Анализ N в %	
									найдено	вычислено	C		H			найдено	вычислено
											найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
CH ₃				40,8													
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	62,0	140—143/2	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	1,5334	1,0391	65,18	64,44	77,10	77,06	8,31	8,25	154—155	14,51	14,07
C ₄ H ₉				64,2													
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	41,3	159—161/4	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	1,5265	1,0213	70,13	69,05	76,85	77,58	8,52	8,62	76—77	13,27	13,59
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	36,0	158—161/3	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,5284	1,0058	70,91	69,05	76,84	77,58	8,56	8,62	120—122	13,75	13,59
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	34,5	156—158/1	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	1,5288	1,0219	74,20	73,67	77,91	78,04	8,70	8,99	115—117	13,05	13,14
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ (o)	40,2	168—170/2	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5280	0,9996	75,75	73,67	78,03	78,04	9,23	8,94	98—100	13,18	13,14
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ (M)	39,0	154—156/4	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5272	0,9995	75,67	73,67	77,83	78,04	9,25	8,94	78—79	13,05	13,14
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ (M)	46,1	162—165/3	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	1,5208	0,9999	79,12	78,29	78,32	78,46	9,36	9,23	83—85	12,94	12,72
CH ₃				46,2													
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ (M)	54,6	167—168/2	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	1,5302	1,0264	78,30	78,29	78,18	78,46	9,38	9,23	96—97	12,63	12,72
C ₄ H ₉				58,4													

Таблица 2

1-Хлор-5-метил-4-гексен-3-он

Кол-во исходных веществ в молях		Продолжительность в часах	Выход в %
алкоксикетон I, $R_1 = CH_3$	хлористый водород		
$R = CH_3$ 0,1	0,1	1	50
$R = C_2H_5$ 0,1	0,1	2	41,3
$R = C_2H_5$ 0,1	0,2	1	48,1
$R = C_4H_9$ 0,1	0,2	4	44,2

Присоединение хлористого водорода к 5-метил-1,4-гексадиен-3-ону. Смесь 5,5 г (0,05 моля) дивинилкетона (II) и 1,87 г (0,05 моля) хлористого водорода оставлена в течение 20 часов и обработана аналогично вышеописанному. Получено 1,7 г (выход 23,2%) 1-хлор-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 58—61° при 2 мм; n_D^{20} 1,4712. В литературе указаны т. кип. 57—60° при 8 мм, n_D^{20} 1,4789 [2].

Алкилирование этилового эфира о-крезола 1,5-дихлор-5-метилгексан-3-оном. Из 8 г (0,06 моля) этилового эфира о-крезола и 11,2 г (0,06 моля) дихлоркетона (VIII), полученного по прописи [2], в присутствии 8 г (0,06 моля) хлористого алюминия получено 5 г (выход 40,6%) 2-метил-6(м-метил-п-этоксифенил)-гексен-2-она-4, т. кип. 148—152° при 3 мм; n_D^{20} 1,5276.

Динитрофенилгидразон плавится при 79—80° и не дает депрессии с известным образцом.

2-Метил-6-(п-метоксифенил)гексан-4-он (VI). Из 4,18 г (0,035 моля) анизолы и 5,1 г (0,03 моля) β -метоксиэтил- β' , β' -диметилэтилкетона (V) в присутствии 2,5 г (0,07 моля) хлористого водорода и 4,67 г (0,035 моля) хлористого алюминия получено 3,5 г (выход 45,4%) 2-метил-6-(п-метоксифенил)гексен-4-она (VI), т. кип. 146—147° при 4 мм; n_D^{20} 1,5112, d_4^{20} 0,9999, M_{RD} найдено 65,91; вычислено 64,90. Найдено %: С 76,32; Н 9,05. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 114—116° (из смеси спирт, бензол).

б) 8 г 2-метил-6(п-метоксифенил)гексен-2-она-4 (IV) гидрировалось в 15 мл абсолютного спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 5,1 г (выход 63,1%) 2-метил-6-(п-метоксифенил)гексан-4-она, т. кип. 147—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5108; d_4^{20} 0,9989.

Динитрофенилгидразон плавится при 116—117° (спирт, бензол) и не дает депрессии с предыдущим образцом.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXIV. Արամաթիկ կորիզի ալկիլումը ալկոքսիվինիլ- և դիվինիլկետոններով

Ս. Հ. Վարդապետյան, Ս. Կ. Վարդապետյան և Շ. Հ. Բաղդասյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում քննարկվում է ֆենոլա- և կրեզոլա-եթերների ալկիլումը β,β -դիմեթիլդիվինիլկետոնով, β -ալկոքսիէթիլ- β' , β' -դիալկիլդիվինիլկետոնով, ինչպես նաև α,α -դիմեթիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ով: Նշված ռեակցիայի համար որպես կատալիզատոր օգտագործվել է ալյումինիումի տրիքլորիդը: Ցուլց է տրվել, որ ռեակցիայի ընթացքում համար անհրաժեշտ է քլորաշրածնի առկայությունը: Պարզվել է, որ ալկիլման ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ β -քլորկետոնների առաջացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16 507 (1963).
2. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагабина, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 206.

Синтез и исследование привитых эластомеров

I. Синтез привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен

В. А. Даниелян, Л. А. Сохикян и Э. Д. Григорян

Синтезирован привитый сополимер *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен полимеризацией хлоропрена в бензольных растворах *цис*-1,4-полибутадиена, в присутствии разных свободнорадикальных инициаторов (перекись бензоила, гидроперекись кумола, гидроперекись 1,1-дифенилэтана, динитрил азоизомасляной кислоты, система перекись бензоила — диэтиланилин). Фракционным осаждением ацетоном привитые сополимеры выделены из бензольных растворов и отделены от соответствующих гомополимеров. Определены химический состав и вискозиметрические константы выделенных фракций.

Синтезу, и, особенно, более или менее систематическому исследованию привитых или блок-сополимеров, содержащих полихлоропрен в основной или боковой цепи, посвящены только единичные работы, а также несколько патентов [1].

В настоящей работе описывается синтез и выделение из реакционной смеси привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен, полученного по механизму свободно-радикальной передачи цепи на полимер, при полимеризации хлоропрена в растворе *цис*-1,4-полибутадиена (СКД) в присутствии разных инициаторов. При таком механизме прививка может быть инициирована как прямой атакой основной полимерной цепи первичными радикалами инициатора, так и вследствие передачи цепи от гомополимерного макрорадикала к макромолекуле основного полимера. К такой атаке особенно чувствительны α -метилловые водородные атомы. При прививке на полидиены не исключается также присоединение первичного или макрорадикала по внутренней или боковой двойным связям. Возникновение активных центров вдоль основной макромолекулы приводит к астабилизации цепи и становится потенциальной причиной ее деструкции или структурирования, соответственно при малых и больших концентрациях полимера в растворе [2].

Для предотвращения этих вторичных процессов, а также для попутного доказательства возникновения активных центров нами были поставлены предварительные опыты по изучению взаимодействия инициатора с основной цепью в растворе. Так, при концентрации каучука (СКД) 0,5 г/100 мл и перекиси бензоила (ПБ) 0,075 г/100 мл в *n*-гептане нагревание в атмосфере азота при 50°C в течение 8 часов привело к уменьшению удельной вязкости от $\eta_{уд} = 0,830$ до

$\eta_{уд} = 0,435$. Увеличение концентрации ПБ до 0,150 г/100 мл и продолжение нагрева в течение 4 часов при 45°C снизило вязкость раствора до $\eta_{уд} = 0,305$. Только при концентрациях каучука 2 г/100 мл и выше наблюдалось структурирование и гелеобразование. При концентрации 2 г/100 мл в условиях, аналогичных вышеуказанным, удельная вязкость растворимой части увеличивалась от $\eta_{уд} = 8,67$ до $\eta_{уд} = 11,05$. При этом около 20% полимера сшивается. Таким образом, учитывая увеличение эффективности прививки при увеличении концентрации прививаемого полимера, а также уменьшение вероятности структурирования в условиях присутствия мономера, считали целесообразным работать при концентрациях СКД от 2 до 3 г/100 мл. Такие концентрации СКД оказались подходящими также при проведении прививки в бензольных растворах.

Отделение привитого сополимера от гомополимеров осуществлялось фракционным осаждением. Для наиболее полного и чистого выделения привитого сополимера, который, как правило, выпадает из раствора между областями осаждения основных гомополимеров [3], были определены эти области в нескольких системах растворитель—осадитель (табл. 1).

Таблица 1

Области осаждения цис-1,4-полибутадиена (СКД) и полихлоропрена (ПХ) в нескольких системах растворитель—осадитель при 20°C

Растворитель — осадитель	Полимер	Область осаждения $\gamma = \frac{V_{ос.}}{V_{раст.}}$	
		начало	конец
Бензол/метанол	СКД	0,20	0,31
	ПХ	0,25	0,44
Четыреххлористый углерод/метанол	СКД	0,20	0,29
	ПХ	0,22	0,38
н-Гептан/ацетон	СКД	0,72	1,28
	ПХ	не растворяется в н-гептане	
Четыреххлористый углерод/ацетон	СКД	1,06	1,66
	ПХ	2,62	3,40
Бензол/ацетон	СКД	0,82	1,28
	ПХ	2,1	3,1

Все осаждения производились из разбавленных растворов полимеров (макс. конц. 1 г/100 мл) для предотвращения агломерирования и совместного осаждения разных фракций.

Так как области осаждения зависят как от среднего молекулярного веса полимеров, так и от их молекулярно-вещного распределения, при определении приведенных данных использовались: СКД, применяемый при прививке, и немного более высокомолекулярный, чем полученный.

в растворе эмульсионный полихлоропрен. Соответствующие измеренные вискозиметрические молекулярные веса 295100 (СКД) и 257000 (ПХ) были вычислены по формулам: для СКД, $[\eta] = 3,37 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{0,715}$ (бензол, 30°C) [4], для ПХ $[\eta] = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{0,73}$ (бензол, 20°C) [5].

Данные таблицы 1 показывают, что, исходя из отдаленных областей осаждения гомополимеров и легкого центрифугирования, вследствие малых удельных весов растворителя и осадителя оптимальной можно считать пару бензол/ацетон. Она и была использована во всех опытах. Для проверки полноты разделения и чистоты фракций из смешанного раствора гомополимеров в бензоле с парциальными концентрациями СКД 0,5 г/100 мл и ПХ 0,5 г/100 мл (общий объем раствора 100 мл) производилось осаждение ацетоном в указанных пределах. Было осаждено 0,486 г СКД с элементарным составом (%): С 88,76; Н 11,02; Cl — отсутствие (вычислено С 88,88; Н 11,12) и 0,492 г ПХ с элементарным составом (%): С 54,35; Н 5,82; Cl 39,7 (вычислено С 54,2; Н 5,66; Cl 40,1).

Таким образом, отсутствие солюбилизации очевидно.

Синтез привитых сополимеров цис-1,4-полибутадиен-хлоропрен. Естественно, проведение синтеза в *n*-гептановых растворах привело бы к одновременному выделению полихлоропрена, так как последний нерастворим в указанном растворителе. Однако, полимеризация хлоропрена в *n*-гептане приводит к полностью или большей частью нерастворимым порошкообразным или образующим крошку при вальцовке каучукообразным полимерам. При увеличении концентрации мономера растворимость и стабильность каучукообразной фазы увеличивается. При $[\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}] = 0,795 \text{ моль/л}$ и $[\text{ПБ}] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в *n*-гептане получается нерастворимый в алифатических, ароматических и хлорированных растворителях порошок желтого цвета. Увеличение концентраций мономера и инициатора до $[\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}] = 2,52 \text{ моль/л}$ и $[\text{ПБ}] = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в *n*-гептане дает эластичный полимер, частично растворимый в бензоле, толуоле, хлорбензоле и четыреххлористом углероде.

Полимеризация хлоропрена в растворах СКД в *n*-гептане приводит к аналогичным результатам. Слабая прививка, $[\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}] = 0,077 \text{ моль/л}$, $[\text{СКД}] = 0,25 \text{ моль/л}$, $[\text{ПБ}] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ почти не дает боковых цепей (содержание ПХ в растворимой части $\approx 0,5\%$ вес.). Более глубокая прививка $[\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}] = 0,475 \text{ моль/л}$, $[\text{СКД}] = 0,25 \text{ моль/л}$, $[\text{ПБ}] = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, содержание ПХ в нефракционированном продукте реакции 13,8% вес.) приводит к нерастворимым, дающим крошку при вальцовке полимерам. Температура реакции во всех опытах $50^\circ \pm 1^\circ\text{C}$.

Для предотвращения всех неудобств, связанных с гетерогенностью реакционной среды, дальнейшие опыты были поставлены в бензольных растворах. Условия синтезов с применением разных пе-

рекисных, гидроперекисных, азо- и окислительно-восстановительных инициаторов и полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия и результаты синтеза привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен с применением разных инициаторов

Инициатор	Концентрация в бензоле (моль/л)			Температура полимеризации (°C)	Время поли- меризации (час.)	Содержание хлоропрена в нефракцион. полимере (% вес)	Содержание хлоропрена в привитой фракции (% вес)
	СКД	Хлоро- прен	Инициатор				
ПБ	0,310	0,486	$1,66 \cdot 10^{-3}$	50	8	18,1	10,9
ГПК	0,448	0,930	$2,61 \cdot 10^{-3}$	30	13	6,95	14,3
ГПК	0,413	1,272	$2,92 \cdot 10^{-3}$	30	13	30,0	10,5
ГПК	0,412	1,710	$2,82 \cdot 10^{-3}$	30	13	46,2	8,71
ГДФЭ	0,412	1,710	$2,08 \cdot 10^{-3}$	30	13	51,5	11,2
ДНАМК	0,412	1,710	$2,81 \cdot 10^{-3}$	30	13	61,0	27,8
ПБ:ДЭА, 10:1 ¹	0,412	1,710	$2,03 \cdot 10^{-3}$	30	13	61,2	20,2
ПБ:ДЭА, 20:1 ¹	0,412	1,710	$2,03 \cdot 10^{-3}$	30	13	33,3	7,7

ПБ — перекись бензоила; ГПК — гидроперекись кумола; ГДФЭ — гидроперекись 1,1-дифенилэтана; ДНАМК — динитрил азоизомасляной кислоты; ДЭА — диэтиланилин. ¹ Концентрации приведены относительно ПБ.

На рисунке приведена интегральная кривая осаждения реакционной смеси гомополимеров и сополимера, полученных в опыте № 6 таблицы 2.

Как видно, прививка протекает с разной эффективностью при использовании всех испытанных инициаторов, в том числе динитрила азоизомасляной кислоты. Интересно отметить, что при прививке метилметакрилата на натуральный каучук (*цис*-1,4-полиизопрен), в отличие от перекиси бензоила, ДНАМК оказался неэффективным [6]. Способность ДНАМК иницировать привитую сополимеризацию *цис*-1,4-полибутадиена указывает на возможное присоединение радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ к двойным связям *цис*-1,4-полибутадиена, тогда как *цис*-1,4-полиизопрен не способен к такому присоединению. Другим объяснением этого явления было бы уменьшение подвижности α -метиленового водорода *цис*-1,4-полиизопрена по сравнению с подвижностью того же водорода *цис*-1,4-полибутадиена. В таком случае прививка к *цис*-1,4-полибутадиену происходит только (или также) с отрывом α -водорода.

Снятые нами ИК-спектры привитых сополимеров качественно и количественно представляют наложение спектров смеси гомополимеров составляющих мономеров. Следовательно, не являясь доказательством присутствия привитого сополимера, ИК-спектроскопия может

служить методом структурного и количественного анализа графт-полимера.

Определенные нами характеристические вязкости $[\eta]$ средних фракций реакционных смесей полимеров, полученных в опытах таблицы 2, находятся в пределах $1,05 \div 2,2$, тогда как для исходного СКД $[\eta] = 2,65$. Уменьшение $[\eta]$ с увеличением молекулярного веса для гомополимеров и привитых сополимеров с совместимыми основной и боковыми цепями может служить доказательством наличия разветвления. Определенные по формуле $\eta_{уд}/C = [\eta] + K' [\eta]^2 C + \dots$ константы Хаггинса K' привитых фракций имеют значения от 0,230 до 0,638, тогда как для исходного СКД $K' = 0,351$. Однако, изменение K' не может быть однозначным доказательством наличия или отсутствия привитых цепей [7].

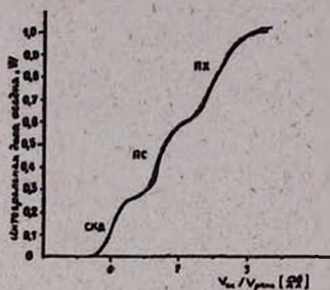


Рис. 1. Интегральная кривая фракционного осаждения смеси цис-1,4-полибутадиен (СКД) — привитый сополимер, цис-1,4-полибутадиен-хлоропрен, (ПС) — полихлоропрен (ПХ). Растворитель — бензол, осадитель — ацетон (температура 22°C).

Таким образом, самым достоверным признаком прививки в нашем случае нужно считать, в первую очередь, трехступенчатую интегральную кривую осаждения, а также заметное уменьшение характеристической вязкости средних фракций дробного осаждения.

Экспериментальная часть

Бензол и *n*-гептан очищены от тиофена согласно [8].

Хлоропрен, после сушки пятиокисью фосфора ректифицирован дважды, непосредственно перед полимеризацией ($t_{кип.} = 56,0 \div 56,5^\circ\text{C}$ при 680 мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4582$).

Цис-полибутадиен экстрагировался в течение 10–15 часов ацетоном в аппарате Сокслета и дважды растворен и переосажден бензолом и метанолом. Сушка исходных и синтезированных полимеров и сополимеров производилась в вакуум-сушилке под давлением $P \leq 20$ мм рт. ст. и при температуре не выше 50°C . Выделение осажденных фракций производилось в термостатированной центрифуге в поле ускорения $\approx 8000 g$.

Привитая полимеризация проводилась в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, в токе очищенного от кислорода сухого азота.

Фракционное осаждение проводилось в термостатированной конической колбе с магнитной мешалкой, при интенсивном перемешивании и медленном добавлении осадителя.

Характеристические вязкости измерялись в вискозиметре типа Оствальда. Содержание полихлоропрена в полимерных фракциях определялось на основе элементарного анализа на Cl, путем пересчета

на полихлоропрен, а в отдельных случаях производился полный элементарный анализ для уточнения сомнительных данных.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов,
Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 31 VII 1965

ՊՍՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՍԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. ԳԻՍ-ՊՈԼԻԲՈՒՏԱՊԻՆԵՆ—ՔԼՈՐԱԿՐԵՆ պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Լ. Ս. ՍՈՒԽԵԼՅԱՆ և Է. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է ցիս-պոլիբուտադիենի բենզոլային լուծույթներում տարբեր ազատ ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ, քլորապրենի պոլիմերացման եղանակով ցիս-պոլիբուտադիեն—քլորապրեն պատվաստված սոպոլիմերի սինթեզը:

Որոշված է, որ օգտագործված բոլոր ինիցիատորների ներկայությամբ (բենզոիլի պերօքսիդ, կումոլի հիդրոպերօքսիդ, 1,1-դիֆենիլէթանի հիդրոպերօքսիդ, ազոբիզոկարաբաթթվի դինիտրիլ և բենզոիլի պերօքսիդ—դիէթիլանիլին սիստեմ) քլորապրենի պատվաստումն ընթանում է տարբեր չափերով:

Որոշված է նաև, որ պատվաստումը ցիս-պոլիբուտադիենի հետադադարային լուծույթներում տալիս է համարյա լրիվ անլուծելի պոլիմերներ, մինչդեռ բենզոլում ստացված համատեղ պոլիմերները լրիվ լուծելի են:

Պատվաստված համատեղ պոլիմերները միաժամանակ առաջացած համապոլիմերից (պոլիքլորապրենից) և ռեակցիայի մեջ չմտած ցիս-պոլիբուտադիենից անջատվել են կոտորակային նստեցմամբ, նրանց խառնուրդի բենզոլային լուծույթները ացետոնով տիտրելով: Այդ, ինչպես նաև վիսկոզիմետրական տվյալներից որոշված Հազինսի հաստատունի արժեքները և էլեմենտար անալիզի տվյալները հաստատել են պատվաստված համատեղ պոլիմերների առկայությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. L. Bolland, H. W. Melville, Proc. 1-st. Rubb. Technol. Conf., London, p. 239 (1938); H. W. Melville, J. Chem. Soc., 1941, 414; D. J. Angier, W. F. Watson, J. Pol. Sci., 18, 129 (1955). Англ. пат. 828895, 837334, 838996. Пат. США 2842518 (описание патентов см. Р. Цереза, Блок и привитые сополимеры, Мир, Москва, 1964, стр. 192, 199, 200, 210).
2. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплюс, Б. Л. Ерусалимский, ДАН СССР, 105, 298 (1955).

3. *J. Danon, M. Jobard, M. Lautout, M. Magat, M. Michel, M. Rlou, C. Whippler*, J. Pol. Sci., 34, 517 (1959).
4. *F. Danusso, G. Moraglio*, J. Pol. Sci., 51, 475 (1961).
5. *W. E. Mochel, J. B. Nichols*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2185 (1948).
6. *P. Allen, G. Ayrey, C. Moore*, J. Pol. Sci., 36, 55 (1959). *G. Ayrey, C. Moore*, J. Pol. Sci., 36, 41 (1959).
7. *J. M. Manson, L. Cragg*, Can. J. Chem., 36, 858 (1957); J. Pol. Sci., 33, 193 (1958).
8. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс*, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.

Синтез и исследование привитых эластомеров

II. Синтез привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен

В. А. Даниелян и К. М. Шагинян

Синтезирован в растворе и массе и отделен от гомополимеров привитый сополимер полиизобутилен—хлоропрен. Установлено, что процесс протекает в гетерогенных условиях и эффективность прививки повышается с увеличением вязкости реакционной среды. Найдено, что из трех исследованных инициаторов (гидроперекись кумола, перекись бензоила, динитрил азонизомасляной кислоты) при 40°C только первый способен инициировать прививку хлоропрена на полиизобутилен.

Гомополимерный полиизобутилен, как известно, из-за отсутствия двойных связей в цепи, не может вулканизироваться обычными для полидиеновых эластомеров вулканизирующими системами. Это достижимо лишь применением некоторых перекисных и гидроперекисных соединений при высоких температурах по механизму отрыва водорода. Сополимеризация изобутилена с 1—2% дивинила или изопрена (бутилкаучук) позволяет вести вулканизацию с небольшой скоростью, применением серных систем. Бромирование бутил-каучука и применение специальных ускорителей повышает скорость вулканизации.

Привитая сополимеризация полиизобутилена с диеновыми мономерами позволит провести вулканизацию за счет боковых цепей. Описанный в данной работе привитый сополимер полиизобутилен—хлоропрен способен вулканизироваться обычной для полихлоропрена системой $ZnO-MgO$. Полученный эластомер должен сочетать химические и физико-механические свойства составных сополимеров с преобладанием термо-механических свойств основной цепи, полиизобутилена.

В данной работе описывается синтез привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен методом полимеризации хлоропрена в толуольном растворе полиизобутилена и в массе, в присутствии свободно-радикальных инициаторов. При этом из трех применяемых инициаторов—гидроперекись кумола (ГПК), перекись бензоила (ПБ) и динитрил азонизомасляной кислоты (ДНАМК)—в наших экспериментальных условиях эффективным оказался только первый.

Общей особенностью этого синтеза является несовместимость полиизобутилена с полихлоропреном в молекулярном и макромасштабах. Следует указать, что малополярная углеводородная цепь полиизобутилена делает её несовместимой не только с полихлоропреном, но также со многими другими полимерами, в том числе: с полистиролом. Последний случай был подробно изучен [1] при прививке стирола на

полиизобутилен. Как и в нашем случае, несовместимость привела к протеканию процесса в гетерогенных условиях с расслоением реакционной среды и образованию микро- и макрофаз. Это приводит к понижению эффективности прививки вследствие вытеснения части мономера из прививаемой зоны реакции и участия этой доли только в реакции гомополимеризации. Хотя и в зоне прививки создаются благоприятные условия для эффективной реакции прививки (большая концентрация основного полимера), значительная гомополимеризация в области, где отсутствует основной полимер, уменьшает эффективность прививки δ ($\delta = \frac{G_{пр.}}{G_{об.}}$, где $G_{пр.}$ — вес мономера, вступающего в реакцию прививки, $G_{об.}$ — общий вес заполимеризованного мономера [2]).

Так как несовместимость существует и на молекулярном уровне, проведение реакции в очень вязких растворах или в массе, при больших концентрациях основного гомополимера увеличивает δ в большей степени, чем интенсивное перемешивание менее вязких растворов. В вязких средах, затруднение диффузии и, следовательно, расслоение приводит к максимальному контакту мономера с полимером и к увеличению зоны реакции прививки.

Прививка в толуоле при концентрациях полиизобутилена [PIB] = 0,536 моль/л, хлоропрена [C_4H_5Cl] = 2,58 моль/л, гидроперекиси кумола [ГПК] = 1% к хлоропрену, при интенсивном перемешивании (10 час, 30°C) приводит к расслоению на два слоя, верхний — мутный, нижний — прозрачно-желтый.

Разделение слоев и их отдельное фракционное осаждение показало, что верхний слой состоит из полиизобутилена (PIB), привитого сополимера (ПС) и полихлоропрена (ПХ), тогда как в нижнем слое содержатся только два последних полимера.

Элементарные анализы выделенных из слоев гомополимеров (%): PIB — С 85,9, Н 14,00 (вычислено С 85,71, Н 14,3); ПХ — С 54,3, Н 5,9, Cl 40,0 (вычислено С 54,2, Н 5,66, Cl 40,1). Средние результаты элементарных анализов привитого сополимера из верхнего и нижнего слоев (%): С 79,2, Н 12,6, Cl 9,41. В пересчете на полихлоропрен, содержание последнего в привитом сополимере 23,5%. Приведенные данные указывают на почти полную чистоту выделенных фракций гомополимеров.

Для изучения эффекта вязкости реакционной среды при одинаковых концентрациях основного полимера была проведена прививка в массе и в толуольном растворе (табл. 1).

Вычисленные нами эффективности прививки: в растворе $\delta = 0,183$, в массе $\delta = 0,352$. В условиях опыта в массе, где вследствие большей конверсии мономера вязкость больше чем в растворе, наблюдается увеличение δ , хотя и согласно Вексу [3] и Мори и сотр. [2], увеличение концентраций мономера и инициатора должно было привести

Таблица 1

Результаты синтеза привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен в толуоле и в массе ([ПИБ] = 0,536 моль/л, $[C_4H_5Cl]$: в массе 10,8 моль/л, в толуоле 2,58 моль/л, [ГПК] = 1% вес. от хлоропрена, 40°C, 15 час)

Среда реакции	Вес. % фрак- ции			Элементарный состав (%) фракций									Содержание ПХ в ПС (% вес.)	Степень кон- версии хлор- прена (% вес.)
	I (ПИБ)	II (ПС)	III (ПХ)	I			II			III				
				С	Н	Cl	С	Н	Cl	С	Н	Cl		
Масса	нет	42,0	58,0	—	—	—	60,4	8,8	30,2	53,4	5,6	40,1	75,0	20,6
Раствор	67,1	8,9	24,0	85,2	13,8	сл.	64,9	11,0	24,3	54,1	5,9	40,0	60,5	8,55

к уменьшению δ . Таким образом, при несовместимости составных гомополимеров проведение прививки в массе увеличивает ее эффективность в значительной степени, по сравнению с прививкой в растворе, вследствие увеличения общей вязкости реакционной среды.

В условиях, указанных в таблице 1, прививка в *n*-гептане привела к нерастворимому в ароматических, алифатических и хлорированных растворителях сшитому продукту (степень конверсии хлоропрена 4,55%).

Для изучения эффекта инициатора была проведена прививка в массе, возбужденная инициаторами разных классов (ГПК, ПБ и ДНАМК) с использованием ПИБ с $[\eta] = 1,85$, $\overline{M}_v = 832000$ и $K' = 0,794$. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты синтеза привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен в массе в присутствии разных инициаторов ($[C_4H_5Cl] = 10,8$, [ПИБ] = 0,536, [ГПК] = 0,066, [ПБ] = [ДНАМК] = 0,033 моль/л, 40°C, 8 час)

Инициатор	Степень конверсии хлоропрена (% вес.)	Вес. % фракций			Содержание ПХ в ПС (% вес.)	Эффект прививки δ
		I (ПИБ)	II (ПС)	III (ПХ)		
ГПК	10,3	21,8	18,0	60,2	88,7 (35,5% Cl)	0,21
ПБ	13,0	18,3	3,9	77,8	13,4 (5,4% Cl)	—
ДНАМК	16,8	13,2	5,9	80,9	66,0 (26,5% Cl)	—

С ПБ в качестве инициатора, в условиях, указанных в таблице 2, в отсутствие ПИБ была поставлена также гомополимеризация хлоропрена. С конверсией 25,5% был получен полихлоропрен с $[\eta] = 1,53$, $\overline{M}_v = 464000$ и $K' = 0,33$.

Смеси полимеров, полученных из опытов таблицы 2, были расфракционированы, и для фракций были определены $[\eta]$, константы

Хэггинса K' (по формуле $\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C + \dots$), а также молекулярные веса гомополимерных фракций. Молекулярные веса ПИБ и ПХ были вычислены соответственно по формулам $[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,67}$ (толуол, 20°C) [4] и $[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,615}$ (толуол, 20°C) [5]. Вискозиметрические данные фракций и молекулярные веса гомополимеров приведены в таблице 3. Прямые зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$ приведены на рисунке 1.

Таблица 3

Вискозиметрические данные и молекулярные веса фракций реакционной смеси ПИБ—хлоропрен (разные инициаторы)

Инициатор	Ф р а к ц и и							
	I			II		III		
	$[\eta]$	k'	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	k'	$[\eta]$	k'	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
ГПК	1,94	0,675	890	3,46	0,308	1,215	0,33	319
ПБ	2,22	0,625	1087	1,00	0,175	0,78	0,33	155,4
ДНАМК	2,42	0,495	1248	1,04	0,241	1,15	0,25	293

Меньшее значение δ в серии опытов с разными инициаторами, по сравнению с предыдущим опытом в массе ($\delta = 0,21$ и $\delta = 0,325$) в одинаковых концентрационных и температурных условиях, можно объяснить лучшим контактом мономер—полимер во втором случае.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что во всех случаях скорость полимеризации хлоропрена уменьшается в присутствии полиизобутилена. Это можно объяснить тем, что радикалы инициатора участвуют не только в иницировании гомополимеризации, но и взаимодействуют с макромолекулами основного полимера (ПИБ), причем с деградацией иницирующей способности. Подобное уменьшение скорости полимеризации было отмечено и другими авторами [2, 6].

Молекулярные веса гомополимерных ПХ фракций при применении указанных выше инициаторов значительно ниже молекулярного веса полихлоропрена, полученного в отсутствии основного полимера. Это указывает,

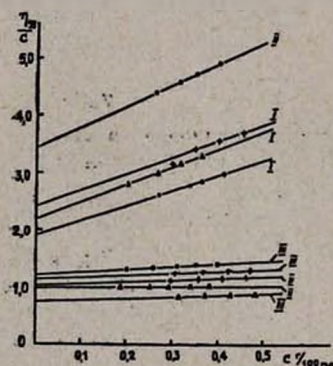


Рис. 1. Зависимости приведенных вязкостей $\eta_{уд}/C$ фракций (I — ПИБ, II — ПС, III — ПХ) от их концентрации C при синтезе с разными инициаторами: $\bullet$ — гидроперекись кумола, Δ — перекись бензоила, $+$ динитрил азоизомасляной кислоты.

по всей вероятности, на протекание реакции деградационной передачи цепи от растущих макрорадикалов полихлоропрена к основному полимеру.

Сравнение вискозиметрических данных средних фракций и, прежде всего, наблюдаемый нами вид осадков при фракционировании доказывают, что прививка инициируется только гидроперекисью купола, тогда как остальные два инициатора приводят лишь к гомополимеризации хлоропрена. Действительно, для второй фракции первого опыта таблицы 3 $[\eta] = 3,46$ (намного выше характеристической вязкости составных гомополимеров). Такое увеличение $[\eta]$ вполне объяснимо образованием звездообразной структуры привитых макромолекул при сильно отличающихся полярностях и несовместимости составных гомополимеров. В случае остальных двух инициаторов, для средних фракций $[\eta] = 1,00$ (ПБ) и $[\eta] = 1,04$ (ДНАМК) меньше тех же параметров гомополимеров. Видимо, эти фракции состоят из осколков деструктированного или частично сольватированного ПИБ [7] и из высокомолекулярной части ПХ, перешедшего частично из третьей фракции во вторую. K' первого опыта (0,308) также больше двух остальных, хотя этот параметр однозначно не доказывает прививку [8].

Суммируя приведенные данные, мы предлагаем механизм прививки, согласно которому из трех изученных инициаторов только ГПК инициирует прививку отрывом метильного водородного атома ПИБ. Этот труднопротекающий акт отрыва метильного водорода нужно приписать очень активным CH_3 радикалам, образующимся по реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{CH}_3^\cdot$ [9]. Менее активные бензоатные, фенильные и $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ радикалы, а также аллильные концы полихлоропреновых макрорадикалов отрывают только более подвижные метиленовые водороды, которые приводят к астабилизации основной цепи, и скорее—к вторичным реакциям (разрыв цепи), чем к прививке. Увеличение молекулярного веса основного полимера после реакции, по-видимому, нужно объяснить именно этими вторичными реакциями [10].

Экспериментальная часть

Полиизобутилен, подвергаемый прививке, промышленный образец марки П-80, экстрагирован ацетоном в аппарате Сокслета, растворен в толуоле и переосажден ацетоном. Хлоропрен дважды ректифицирован, причем, после первой ректификации высушен CaCl_2 или MgSO_4 ($t_{\text{кип.}}$ 56,2°C при 682 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4582, d_4^{20} 0,9583).

Прививку в растворе проводили в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной термометром и мешалкой, под непрерывным током чистого азота. В массе прививка проводилась в ампулах со шлифом, в атмосфере азота. Фракционное осаждение проводилось в

термостатированной ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) трехгорлой грушевидной колбе, снабженной мешалкой, термометром и бюреткой для добавления осадителя. Фракции были высушены до постоянного веса, при температуре не выше 50°C .

Разделение ПС от гомополимеров было осуществлено фракционным осаждением смеси полимеров ацетоном из 1%-ного толуольного

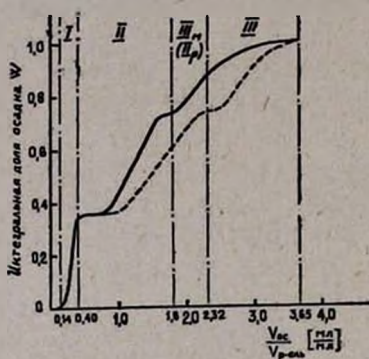


Рис. 2. Кривая фракционного осаждения системы ПИБ (I) + ПС (II) + ПХ (III) при синтезе: — в массе, --- в растворе.

раствора при 22°C . В первой фракции осаждали ПИБ от $\gamma_1 = 0,14$ до $\gamma_2 = 0,40$ ($\gamma = \frac{V_{\text{ос}}}{V_{\text{р-ель}}}$, где $V_{\text{ос}}$ и $V_{\text{р-ель}}$ — соответственно объемы осадителя и растворителя). В третьей фракции

осаждали ПХ в интервалах $\gamma_1 = 2,32$ до $\gamma_2 = 3,65$ (прививка в растворе) и $\gamma_1 = 1,80$ до $\gamma_2 = 3,65$ (прививка в массе). Привитый сополимер, обладающий средней растворимостью, осаждался между указанными областями гомополимеров. Кривая фракционного осаждения изученной системы приведена на рисунке 2.

Для вискозиметрирования был использован вискозиметр типа Уббелюде, позволяющий производить разбавления непосредственно в нем.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 31 VII 1965.

ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՍԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՇԵՍԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. Պոլիիզոբուտիլեն—քլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ

Վ. Հ. Դանիելյան և Կ. Մ. Շահինյան

Ա Մ Ի Ն Ֆ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է ազատ-ռադիկալային հաբուցման եղանակով, պոլիիզոբուտիլենի ներկայությամբ, տոլուոլային լուծույթում և զանգվածում 40°C -ում քլորապրենի պոլիմերացմամբ պոլիիզոբուտիլեն—քլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերների սինթեզը:

Տոլուոլ—ացետոն զուգորդ կոտորակային նստեցմամբ և վիսկոզիմետրական ավալների հիման վրա որոշված է, որ օգտագործված երեք հաբուցիչներից (կումոլի հիդրոպերօքսիդ, բենզոլի պերօքսիդ և ադոլիզոկարազաթիլի դինիտրիլ), միայն առաջինն է ընդունակ հաբուցելու պատվաստումը:

Որոշված է նաև, որ պատվաստման ռեակցիան ընթանում է հետերոգեն պայմաններում, ռեակցիոն խառնուրդի շերտավորմամբ, և որ պատվաստման էֆեկտիվությունը մեծանում է ռեակցիոն խառնուրդի սկզբնական մածուցիկության մեծացմամբ: Բերված տվյալների, ինչպես նաև կոտորակային նոսեցմամբ ռեակցիոն խառնուրդից անջատված, ռեակցիայի մեջ չմտած պոլիիզոբուտիլենի և առաջացած պոլիբլորապրենի վիսկոզիմետրական եղանակով որոշված մոլեկուլային կշիռների հիման վրա առաջարկված է պատվաստման ռեակցիայի մեխանիզմ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Sebban-Danon, J. chim. phys., 58, 246, 263 (1961).
2. I. Mori, I. Minoura, M. Imoto, Makromol. Chem., 24, 205 (1957).
3. J. F. Voeks, J. Pol. Sci., 18, 123 (1955).
4. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197 (1949).
5. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 71, 220 (1949); *Rubber, Chem. and Technol.*, 22, 660 (1949).
6. M. Lazâr, J. Pavlinec, J. Pol. Sci., A2, № 7, 3197 (1964).
7. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплюск, Б. А. Ерусалимский, ДАН СССР, 105, 298 (1955); Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомол. соед., 3, 1277 (1961).
8. J. M. Manson, L. H. Cragg, Can. J. Chem., 36, 858 (1957); J. Pol. Sci., 33, 193 (1958).
9. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
10. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Усп. хим., 32, 305 (1963).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.6+541.8

Диаграмма растворимости четверной взаимной системы
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C

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

В ранее проведенных исследованиях [1] нами были даны сведения по растворимости вышеуказанной системы при 15°C . Для выявления температурной зависимости полей кристаллизации была исследована растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C . Полученные данные были пересчитаны на солевой состав сделанный по принципу преимущественного связывания ионов в менее растворимые соли и носящий поэтому условный характер и состав в ионных процентах.

Были установлены ветви кристаллизации, отвечающие сосуществованию $\text{Na}_2\text{HSiO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (от т. 1 до т. 2), ветвь $\text{Na}_2\text{HSiO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (от т. 2 до т. 3), ветвь $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (от т. 2 до т. 4).

Было установлено образование двух двойных солей составов $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации первой соли ограничено с одной стороны ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (от т. 5 до т. 6), с другой стороны ветвью совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами между двойными солями Na и K — силикатов T_1 (от т. 5 до т. 7) и ветвью совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot \text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (от т. 6 до т. 8). Поле кристаллизации второй двойной соли — $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ограничено ветвью совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ с одной стороны, с другой стороны $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами между двойными солями Na и K — силикатов — T_1 .

Ниже 55% ионных OH^- происходит обрыв первой ветви, ниже 60% — второй ветви в связи с прекращением кристаллизации этих солей при больших концентрациях K_2SiO_3 . Поэтому поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ в нижней части не ограничено. При высоких содержаниях ионов OH^- (выше 98% ионов) наблюдается поле кристаллизации $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$, которое ограничено ветвью совместной кристаллизации $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов T, и очень узкой ветвью совместной кристаллизации $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами между $\text{NaOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ — T_1 .

Имеется очень узкое поле выделения твердых растворов Т ограниченной ветвью совместной кристаллизации T_1 и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и поле выделения $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ограниченное с одной стороны ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами T_1 , с другой стороны ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, поле кристаллизации $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ограниченное ветвью совместной кристаллизации $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с твердыми растворами T_1 . Данная ветвь при достижении 53% ионных OH^- и 93% ионных K^+ также обрывается вследствие высоких концентраций метасиликата калия; поэтому поле в нижней части не ограничено.

Таким образом, диаграмма растворимости взаимной четверной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C имеет девять полей кристаллизации, ограниченных 12-ю линиями одновременной кристаллизации двух соединений, восемью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации трех соединений и пятью эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации двух соединений.

Точки совместной кристаллизации:

1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 2. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HSiO}_4 + T_1$;
 3. $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 4. $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1$;
 5. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + T_1$;
 6. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
 7. $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} + T_1$;
- $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T$
 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1 + T$
 $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1 + T$
 $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + T_1$
 $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + T_1$
 $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В отличие от диаграммы при 15°C , поля кристаллизации диаграммы при 0°C значительно сократились. Так например, если в случае 15°C ветвь $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ обрывается при 35% ионных OH^- , то при 0°C та же ветвь обрывается уже при 55% ионных OH^- . Точно такая же картина наблюдается для ветви $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} + T_1$ и для ветви $T_1 + \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вообще все области кристаллизации суживаются. Это объясняется тем, что количество выделившегося осадка при 0°C больше, и соответственно содержание кремнезема в растворе ниже.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Госхимкомитета СССР

Поступило 17 XII 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян, Арм. хим. ж., 19 175 (1966).

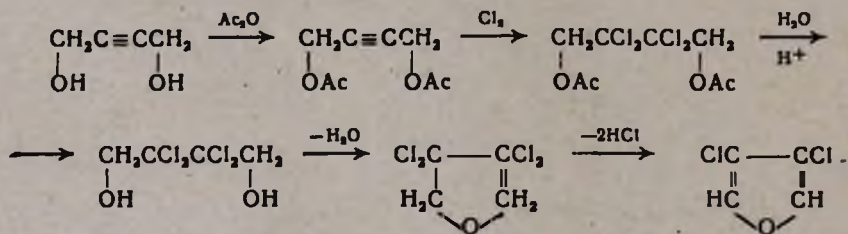
Синтез 3,4-дихлорфурана

Г. М. Мкрян, С. Э. Зурабян, А. В. Арутюнян и Р. А. Казарян

Известно, что введение галоида в β -положение и особенно двух галоидных атомов в 2,3-положение сопряженных диенов приводит к соединениям, полимеризующимся значительно быстрее соответствующих углеводородов; в частности, 2,3-дихлорбутадиен-1,3 полимеризуется примерно в 2000 раз быстрее бутадиена [1]. В связи с этим можно было ожидать, что в 3,4-дихлорфуран, имеющий структуру, родственную 2,3-дихлорбутадиену-1,3, в отличие от фурана, окажется соединением, способным самопроизвольно полимеризоваться.

Непосредственное хлорирование фурана элементарным хлором, как известно, приводит к смеси 2-, 2,5-, и 2,3,5-галоидопроизводных. Единственное упоминание в литературе о 3,4-дихлорфуране относится к 1930 году, где синтез его был осуществлен декарбоксилированием 3,4-дихлорпироксизево́й кислоты [2]. В работе не указывалось о способности 3,4-дихлорфурана к полимеризации.

Синтез 3,4-дихлорфурана был осуществлен нами, исходя из бутин-2-диола-1,4 по следующей схеме:



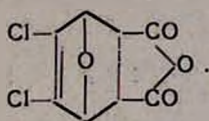
Получение 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола путем хлорирования ди-ацетата бутиндиола и его омыления давало более высокий суммарный выход продукта, чем при непосредственном хлорировании бутиндиола. Наши попытки получить тетрачлорбутандиол с удовлетворительными выходами хлорированием бутиндиола по известным в литературе потентным данным [3,4] не увенчались успехом.

Попытки провести циклизацию тетрачлорбутандиола в тетрачлор-тетрагидрофуран были безуспешными в случае применения таких дегидратирующих агентов, как серная и фосфорная кислоты. Либо исходное вещество возвращалось неизменным, либо реакционная масса значительно осмолялась (конц. серная кислота при температуре $\sim 150^\circ$). Твердые водоотнимающие агенты, применяемые для циклизации γ -гликолей [5], оказались более подходящими. Выяснилось, что во всех

случаях наряду с циклодегидратацией при температуре $\sim 200^\circ$ происходит также и отщепление хлористого водорода.

Из испытанных отщепляющих агентов — безводный хлористый цинк, фосфат алюминия и окись алюминия — наилучшим оказалась прокаленная при $300\text{--}400^\circ$ окись алюминия. В среде дифенилового эфира при температуре $190\text{--}220^\circ$ с одновременной отгонкой продуктов из зоны реакции был получен 3,4-дихлорфуран с выходом 54%. При использовании хлористого цинка и фосфата алюминия выход дихлорфурана колебался в пределах 16—20%.

3,4-Дихлорфуран легко вступает в реакцию с малеиновым ангидридом, давая неизвестный до сих пор 3,6-эндоксо-4,5-дихлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид:



Полученный 3,4-дихлорфуран при стоянии без стабилизатора в течение 1,5—2 месяцев превращается в вязкий полимерный продукт. Об исследовании по полимеризации 3,4-дихлорфурана будет сообщено позднее.

Экспериментальная часть

Диацетат бутин-2-диола-1,4 получен с выходом 91,2% нагреванием бутиндиола с уксусным ангидридом [6]. Хлорирование диацетата с выходом диацетата 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола 60,5% осуществлено при 20° в четыреххлористом углероде [7].

2,2,3,3-Тетрахлорбутандиол. Смесь 78 г диацетата 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола, 40 мл воды, 80 мл концентрированной соляной кислоты и 150 мл спирта перемешивали 6 часов при $50\text{--}60^\circ$. Реакционную смесь упаривали в вакууме почти досуха. Кристаллический остаток отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из водного спирта. Выход 52,0 г (91,2%) 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола с т. пл. $254\text{--}255^\circ$ (лит. [7] т. пл. 250°).

3,4-Дихлорфуран. В трехтубусную колбу помещали смесь 114 г 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола, 100 г прокаленной при $300\text{--}400^\circ$ окиси алюминия и 200 мл дифенилового эфира, нагревали до температуры $190\text{--}220^\circ$ при перемешивании. Отгоняющиеся продукты конденсировали в нисходящем холодильнике и собирали в приемнике. Реакцию считали законченной, когда прекращался отгон продуктов из реакционной колбы (~ 2 часа). Отгон промывался водой, раствором соды, снова водой, затем сушили сульфатом магния. После перегонки получили 37,2 г (54,3%) 3,4-дихлорфурана, кипящего при $117\text{--}119^\circ/680$ мм, $55\text{--}56^\circ/70$ мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,4119 (лит. [2] т. кип. $122,8\text{--}123,1^\circ$, n_D^{20} 1,4861, d_4^{20} 1,4136). Найдено %: Cl 51,8. $C_4H_2Cl_2O$. Вычислено %: Cl 51,75.

При стоянии в течение 1,5—2 месяцев дихлорфуран превращается в вязкий полимерный продукт.

3,6-Эндоксо-4,5-дихлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид.
Смесь 4,1 г 3,4-дихлорфурна и 3,0 г малеинового ангидрида в 8 мл бензола слегка нагрета и оставлена на 2 часа при комнатной температуре. Выпавший аддукт (5,9 г) отфильтрован; из маточника выделен еще 1,0 г вещества. После перекристаллизации из бензола т. пл. 147—147,5°. Найдено %: С 40,72, Н 1,69, Cl 30,01. $C_8H_4Cl_2O_4$. Вычислено %: С 40,86, Н 1,71, Cl 30,21.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 18 I 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, Усп. хим., 13, 203 (1944).
2. A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 52, 2083 (1930).
3. Брит. пат., 803058 (1958) [С. А., 53, 7992 (1959)].
4. A. Echte, H. Günster, Пат. ФРГ, 1152395 (1964) [РЖХим., 1965, 6Н27].
5. Брит. пат. 508548 (1939) [С. А., 34, 779 (1940)].
6. G. F. Hennion, F. D. Kuppleckl, J. Org. Chem., 18, 1601 (1953).
7. T. Haga, M. Sato, Японск. пат., 18270 (1960) [С. А., 55, 22136 (1961)].

Азат Акопович Алчуджан

Азат Акопович Алчуджан родился в 1906 г. в г. Ахалцихе, Груз.ССР. Начальное образование получил в Баку. В 1932 г. окончил Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. В 1936 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: „К вопросу о гидрогенизационном катализе“. С 1938 г. по сей день он бессменно руководит кафедрой общей и аналитической химии (ныне — общей и неорганической химии) Ереванского политехнического института им. К. Маркса.

С 1943 по 1957 гг., будучи зав. кафедрой, являлся также деканом химико-технологического факультета института.

Наряду с плодотворной педагогической деятельностью А. А. Алчуджан постоянно и интенсивно ведет научно-исследовательскую работу. Основным направлением его научно-исследовательской деятельности является область гетерогенного катализа. В 1952 г. защитил докторскую диссертацию на тему: „Изучение металлических палладия, кобальта, никеля и никеля на окиси алюминия, как катализаторов гидрирования“. Вскоре же он был утвержден в ученом звании профессора.

В 1932—1935 годах им обнаружено влияние скорости пропускания водорода на активность никелевого катализатора при его формировании. На основании этих работ удалось повысить активность катализаторов синтеза аммиака, что нашло широкое промышленное применение. Большой теоретический и практический интерес представляют также работы Азата Акоповича в области комплексной переработки минерального сырья Армянской ССР. В настоящее время он руководит работами по теме, связанной с комплексным использованием сваранцской железо-оливинитовой руды, а также шоржинских ультраосновных пород.

А. А. Алчуджан автор более шестидесяти научных трудов. Кроме многих статей в специальных периодических изданиях, им написаны



книги и учебно-методические пособия. Впервые им составлен практикум по химии на армянском языке, которым широко пользуются студенты политехнического института и других вузов республики. На армянском языке им написано учебное пособие „Высокомолекулярные соединения“. Он является редактором книг на армянском языке: „Качественный анализ“, „Основы металлургии“ и др.

А. А. Алчуджан непрерывно воспитывает и растит молодых научных работников. Под его руководством выполнено несколько диссертационных работ. В настоящее время он является научным руководителем ряда аспирантов и соискателей. Он является членом многих ученых Советов, активно участвует в партийной и общественной работе института, является председателем первичной организации Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, членом редакционной коллегии Армянского химического журнала. А. А. Алчуджан удостоен почетных грамот Армянской ССР и награжден медалями. В 1965 г. ему было присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки Армянской ССР.

Отмечая большие заслуги Азата Акоповича Алчуджана в деле подготовки молодых специалистов республики, а также в деле развития химии в республике, коллектив Ереванского политехнического института и редакция Армянского химического журнала желают юбиляру долгих лет плодотворной научной и общественной деятельности и новых творческих успехов.

Ըճճեանցու և ֆիզիկական բնութիւն

Մ. Դ. Մուսաբեկձե, Ա. Հ. Մանքաշյան, Ա. Ռ. Նալբանդյան — Մեթանի՝ ռեզինի զուրջիններով զգայունացված օքսիդացման ընթացքում մեթիլային ալկանոլի դոմացում	821
Ն. Մ. Ռեյերյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան, Հ. Հ. Զալիկյան — Մի քանի թթուների ազդեցութեանը բենզոլային լուծույթներում բենզոլի պերօքսիդ-բենզիլամին եւնիցիայի կենսաիւկային վրա	828
Լ. Ն. Սալոյան, Ա. Ա. Ալեքսիւի — Նիկելի ենթօքսիդի հիդրատի էլեկտրահաղորդականութեան ուսումնասիրութիւն	834
Գ. Ա. Զուխաշյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Յու. Կ. Կաբայան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Յու. Ա. Կատիկյան — Հիւսկոբահաղորդականութեան մեթոդի օգտագործումը ածխաւ-դեհիդի պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրման համար	840

Սօցալազանական և անալիտիկ բնութիւն

Ա. Վ. Ռաժիկովսկայա, Վ. Խ. Հովնաթեհիսյան — Քրոմի սեպիկիւնուլֆիդի ռապտումը և ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները	844
Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան, Ա. Ա. Քոչարյան — $KMnO_4$ -ի ջերմային քայքայման պրոպուկտը որպէս այրման կառավարող և ունիվերսալ կլանիչ օրդանական նյութերի մեջ C և H որոշելիս	849
Ա. Ա. Աբրահամյան, Ա. Գ. Կարապետյան — Ֆոսֆորական կապիտիւններում ածխածնի և ջրածնի միջնորոշման նոր եղանակ	855
Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան, Ռ. Ս. Սարգսյան, Գ. Հ. Դալաթյան — Օրգանական միացութիւններում ածխածնի, ջրածնի և ֆոսֆորի համատեղ օրոշման նոր եղանակ	859

Օրգանական բնութիւն

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — Վինիլացեալիւնի քիմիան: LXXV. Ացետիլեն-ալկեն-կումուլէնային վերամիջապարում՝ վինիլացեալիւնային քլորիդներում քլորը ամիններով տեղակայելիս	864
Ա. Հ. Վարդանյան, Լ. Վ. Օգանովա, Շ. Հ. Բաղդանյան — Զհագեցած միացութիւնների քիմիան: IV. Վինիլիզացեալիւնային սպիրտների և գիվինիլիզացեալիւնային ածխաջրածինների սինթէզ	871
Ա. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Վինիլացեալիւնի քիմիան: LXIV. Արոմատիկ կորիդի ալկիլումը ալկոքսիվինիլ- և գիվինիլիւնտոններով	876
Վ. Հ. Դանիելյան, Լ. Ա. Սոխիկյան, Է. Գ. Գրիգորյան — Պատկաստված էլաստոմերների սինթէզ և հետազոտութիւն: I. Միս-Պոլիբուտադիէն-քլորապրեն պատկաստված համատեղ պոլիմերի սինթէզ	882
Վ. Հ. Դանիելյան, Կ. Մ. Շահինյան — Պատկաստված էլաստոմերների սինթէզ և հետազոտութիւն: II. Պոլիիզոպրոպիլէն-քլորապրեն պատկաստված համատեղ պոլիմերի սինթէզ	889

Կարճ հաղորդումներ

Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Սայամյան, Է. Բ. Հովնաթեհիսյան, Ա. Գ. Գյուլնաշյան — $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-NaOH-KOH-H_2O$ փոխադարձ չորրորդային սխառմի լուծելիութեան դիագրամը $0^\circ C$ -ում	896
Գ. Մ. Մկրյան, Ա. Է. Զուրաբյան, Ա. Վ. Հարութչանյան, Ռ. Ա. Ղազարյան — 3,4-Դի-քլորֆուորանի սինթէզ	898

Խորոհիկա

Ա. Հ. Ալշուշյան (Մենդան 80-ամակի տարի)	901
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян — Образование метилового спирта при фотохимическом, сенсипблизированном парамн ртути окислении метана	821
Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян — Влияние некоторых кислот на кинетику реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах	828
Л. Н. Сагоян, С. А. Алешкевич — Исследование электропроводности гидрата закиси никеля	834
Г. А. Чухаджян, Л. Г. Мелкоян. Ю. К. Кабалян, С. М. Восканян, Ю. И. Котикян — Использование метода электропроводности при изучении кинетики полимеризации ацетальдегида	840

Неорганическая и аналитическая химия

С. В. Радзиковская, В. Х. Оганесян — Получение и физико-химические свойства полуторного сульфида хрома	844
А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян — Продукт термического разложения перманганата калия как катализатор сжигания и универсальный поглотитель при определении углерода и водорода в органических соединениях	849
А. А. Абромян, А. Г. Карапетян — Новый вариант микроопределения углерода и водорода в фторорганических соединениях	855
А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Г. А. Галстян — Новый метод совместного определения углерода, водорода и фтора в органических соединениях	859

Органическая химия

С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян — Химия винилацетилена. LXXV. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при замещении хлора аминами в винилацетиленовых хлоридах	864
С. А. Вартамян, Л. В. Оганова. Ш. О. Баданян — Химия непредельных соединений. IV. Синтез винилдиациетиленовых спиртов и дивинилдиациетиленовых углеводов	871
С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян — Химия винилацетилена. LXIV. Алкилирование ароматического ядра алкоксивинил- и дивинилкетонами	876
В. А. Даниелян, Л. А. Сохикян, Э. Д. Григорян — Синтез и исследование привитых эластомеров. I. Синтез привитого сополимера цис-1,4-полибутадиен-хлоропрен	882
В. А. Даниелян, К. М. Шагинян — Синтез и исследование привитых эластомеров. II. Синтез привитого сополимера полиизобутилен-хлоропрен	889

Краткие сообщения

Г. Г. Бабалян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян — Диаграмма растворимости четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C	896
Г. М. Мкрян, С. Э. Зурабян, А. В. Арутюнян, Р. А. Казарян — Синтез 3,4-дихлорфурана	898

Хроника

А. А. Алчужжан (к 60-летию со дня рождения)	901
---	-----