

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱՊԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուջյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (սյառ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալրիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Ըճզհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ս. Կ. Գրիգորյան, Ջ. Ջ. Մելիքսերյան, Ն. Մ. Բեյլիբյան — Ամինների հետ հիզրոպերոքսիդների սեպտիկոսիսի կենսաբանական VI. Ջրային միջավայրում կուտակի հիզրոպերոքսիդի հետ զիեթիլամինի սեպտիկոսիսի կենսաբանական	333
Ն. Մ. Բեյլիբյան, Ա. Լ. Սամվելյան, Հ. Հ. Ջալիկյան, Լ. Ա. Վարդանյան — Պոլիպիներային սպիրտի ջրային լուծույթներում պերօքսիֆատի թերմիկ քայքայման կենսաբանական ուսումնասիրություն	338
Մ. Ա. Իճնիկյան — Pt + Ag սիտեմի կատալիտիկ հասկուլթյունների մասին . . .	349
Մ. Ա. Իճնիկյան — Pt + Cu սիտեմի կատալիտիկ հասկուլթյունների մասին . . .	353
Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Հ. Երզնկյան — Հալված վեճակում Li ₂ O—SiO ₂ սիտեմի ապակեների էլեկտրահաղորդականությունը	358

Օրգանական բիմիա

Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան, Է. Ե. Կապլանյան, Ա. Ա. Պազոսյան — Ձևազեցած ազդեցությունը պարունակող եթերների թիմին VIII. 2-Քլոր- և 2,3-դիքլորբուտեն-2-ներին քլորմեթիլալիլեթերների միացում: 1-Ալիլօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտեն-2-ների ստացում	366
Գ. Մ. Շահնազարյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Ց. Դանդաշյան — 2-Տեղակալված 7,7-դիքլորհեպտեն-8- և 2-տեղակալված 9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների սինթեզ	372
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Ա. Ռ. Մկրտչյան — Ձլորիպալիլի կառուցվածքը	376

Գիմիական սեխնուլոգիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Յա. Տարաթ, Մ. Ա. Սաֆարյան — Նատրիումի մետաքսիլիկատի լուծույթի կարբոնիլացիան փրփրման ապարատում: I. Նմանություն հիզրոպերոքսիդիկական պայմանները ուղղահաս փրփրման ապարատում	382
Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Յա. Տարաթ, Մ. Ա. Սաֆարյան — Նատրիումի մետաքսիլիկատի կարբոնիլացիան փրփրման ապարատում: II. Հիզրոպերոքսիդիկական սեպտիկ հիմնական ցուցանիշները և փրփուրի առաջացման վրա ազդող գործոնները	391
Մ. Ս. Եղիկյան, Հ. Ե. Հակոբյան — Կարագաթթվի մաքրման հարցի շուրջը	401
Ռ. Կ. Շահբազով, Վ. Գ. Կաշիրսկի — Սապրոպեիտների ջերմօքսիդիչ պիրոլիզի հարցի մասին	409

Քիմիական և օրգանական քիմիա

Ա. Ա. Գյուլգոթյան, Մ. Ա. Աղիկյան — Գ. Տ. Գալֆայանի քննադատական հոդվածի առթիվ	417
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян</i> — Кинетика реакций гидроперекисей с аминами. VI. Кинетика реакции гидроперекиси кумола с диэтиламиноом в водном растворе	333
<i>Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян</i> — Исследование кинетики термического распада персульфата в водных растворах поливинилового спирта	338
<i>М. А. Инджикян</i> — О каталитических свойствах системы Pt + Ag	349
<i>М. А. Инджикян</i> — О каталитических свойствах системы Pt + Cu	353
<i>К. А. Костянин, Е. А. Ерликян</i> — Электропроводность стекол системы Li ₂ O—SiO ₂ в расплавленном состоянии	358

Органическая химия

<i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Э. Е. Капелян, А. А. Погосян</i> — Химия простых эфиров с насыщенными радикалами. VIII. Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутенам-2. Получение 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2	366
<i>Г. М. Шахназарян, Л. В. Восканян, М. Т. Дангян</i> — Синтез 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот	372
<i>А. Л. Мнджоян, В. А. Минацаканян, А. Р. Мкртчян</i> — Строение флорипанина	376

Химическая технология

<i>М. Г. Манвелян, Э. Я. Тарат, М. А. Сафарян</i> — Карбонизация раствора метасиликата натрия в пенном аппарате. I. Гидродинамические условия подобия в прямоточном пенном аппарате	382
<i>М. Г. Манвелян, Э. Я. Тарат, М. А. Сафарян</i> — Карбонизация раствора метасиликата натрия в пенном аппарате. II. Основные показатели гидродинамического режима и факторы, влияющие на пенообразование	391
<i>М. С. Егикян, А. Е. Акопян</i> — К вопросу об очистке масляной кислоты	401
<i>Р. К. Шахбазов, В. Г. Каширский</i> — К вопросу о термоокислительном пиролизе сапропелитов	409

Критика и библиография

<i>А. А. Гюльзаян, М. А. Ащикян</i> — О критической статье Г. Ф. Галфаяна	417
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943.6+547.233

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ С АМИНАМИ

VI. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА
 С ДИЭТИЛАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН, З. З. МЕЛИКСЕТАН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Реакция между гидроперекисью кумола (ГПК) и диэтиламино (ДЭА) в водных растворах протекает с измеримой скоростью при температуре ниже температуры термического распада ГПК. Между ГПК и ДЭА протекает только одна реакция; ДЭА, подобно триэтилмину, не проявляет каталитического действия на распад гидроперекиси кумола. Скорость изученной реакции выражается дифференциальным уравнением:

$$dx/dt = K \left(A - \frac{x}{2} \right) (P - x).$$

Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением:

$$K = 8,71 \cdot 10^8 \exp(-17000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Наличие атома водорода у азота амина отрицательно отражается на реакционной способности ДЭА с гидроперекисью кумола.

Нами было показано [1, 2], что в присутствии аминспиртов гидроперекись кумола (ГПК) распадается двумя путями, а в присутствии триэтиламина—только по одному пути [2]. С целью выявления специфического влияния спиртовых групп в молекуле амина на каталитический распад ГПК интересно было исследовать кинетику реакции ГПК—диэтиламин. Последний, в отличие от триэтиламина, содержит водородный атом у азота.

Экспериментальная часть

Диэтиламин (ДЭА) перегонялся в токе азота. Чистота, определенная ацидиметрически, 99,6%. Чистота ГПК, определенная йодометрически, 99,8%. Очистка и методика определения остальных реагентов приведены в работе [1].

Описание и результаты опытов

Так как точка кипения ДЭА при нормальном давлении 56°, а ГПК ниже этой температуры не реагирует с ДЭА, опыты проводились в закрытых ампулах в интервале температур от 60 до 80°.

За ходом реакции следили как по убыли концентрации ГПК (йодометрически), так и по убыли концентрации ДЭА (ацидиметрически).

Выяснены следующие вопросы:

а. *Влияние кислорода.* Экспериментальные данные (при 80°), приведенные на рисунке 1, показывают, что кислород не влияет на скорость реакции ГПК—ДЭА.

б. *Определение стехиометрии и порядка реакции ГПК—ДЭА.* Для определения порядка реакции по ДЭА варьировали его начальную концентрацию в пределах 0,10—0,25 моль/л, оставляя концентрацию (ГПК)₀ = 0,025 моль/л постоянной. Порядок реакции по диэтиламину, рассчитанный по данным таблицы 1 методом Вант-Гоффа, оказался равным 1.

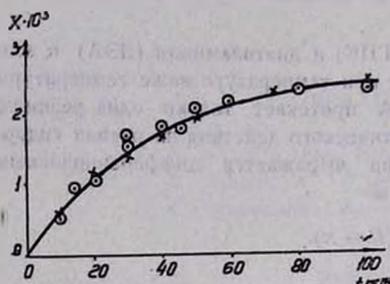


Рис. 1. Влияние кислорода на реакцию ГПК—ДЭА; ○ — в воздухе, X — в азоте.

Таблица 1

(ДЭА) ₀ моль/л	0,10	0,15	0,20	0,25
Время в минутах	X · 10 ³	X ₂ · 10 ³	X ₃ · 10 ³	X ₄ · 10 ³
5	0,14	0,20	0,30	0,40
10	0,30	0,42	0,54	0,76
15	0,50	0,62	0,82	1,16
20	0,64	0,82	1,10	1,44
25	0,80	1,50	1,40	1,64

Рисунок 2 показывает, что реакция первого порядка по ГПК.

Рисунок 3 показывает, что реакция первого порядка и по ДЭА. Константа скорости второго порядка, рассчитанная из рисунка 3, $K = 0,193$ л/моль·мин. (при 80°).

Из рисунка 4 следует, что с одним молем ДЭА вступают в реакцию два моля ГПК. Аналогичный результат получается при увеличении в два раза начальных концентраций как ДЭА, так и ГПК.

Следовательно, скорость реакции должна выражаться дифференциальным уравнением:

$$\frac{dX}{dt} = K \left(A - \frac{X}{2} \right) (P - X). \quad (1)$$

Рисунок 5 показывает, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (1).

Константа скорости $K = 0,192$ л/моль·мин (при 80°).

в) *Температурная зависимость скорости реакции.* Для этой цели опыты ставились при температурах 60, 65, 70, 75 и 80° с начальными концентрациями реагентов: (ГПК)₀ = 0,025 моль/л и (ДЭА)₀ = 0,20 м/л.

Рисунок 6 показывает, что данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Температурная зависимость константы скорости реакции ГПК—ДЭА выражается уравнением:

$$K = 8,71 \cdot 10^9 \exp(-17000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин.} \quad (2)$$

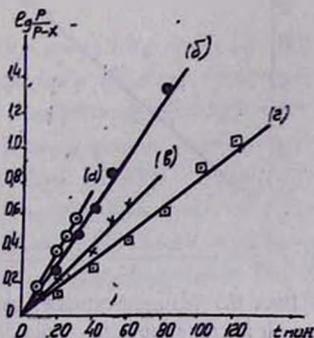


Рис. 2. Порядок реакции ГПК—ДЭА по ГПК, $t=80^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0=0,025 \text{ м/л}$, $[\text{ДЭА}]_0$ для (а) — 0,25 м/л; (б) — 0,20 м/л, (в) — 0,15 м/л; (г) — 0,10 м/л.

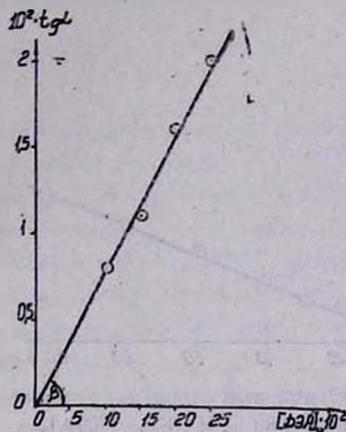


Рис. 3. Порядок реакции ГПК—ДЭА по отдельным компонентам.

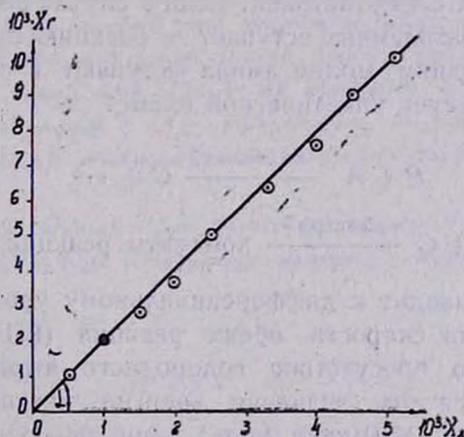


Рис. 4. Стехиометрия реакции ГПК—ДЭА $t=80^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭА}]_0 = 0,025 \text{ м/л}$.

Обсуждение результатов

Отсутствие влияния кислорода на скорость реакции говорит о том, что, по всей вероятности, реакция ГПК—ДЭА не радикального характера. В отличие от диэтанолamina и других аминоспиртов, в присутствии ДЭА протекает только одна непосредственная реакция

между ГПК и ДЭА (как и в случае триэтиламина [2]), так как значения константы скорости, рассчитанные по убыли концентрации ГПК, ДЭА, а также при $(\text{ДЭА})_0 \gg (\text{ГПК})_0$, получаются одни и те же (0,19 л/моль·мин).

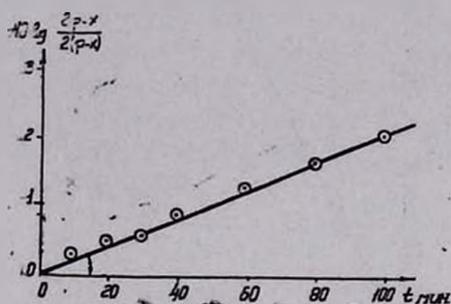


Рис. 5. Суммарный порядок реакции ГПК—ДЭА, $t=80^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭА}]_0 = 0,05 \text{ м/л}$.

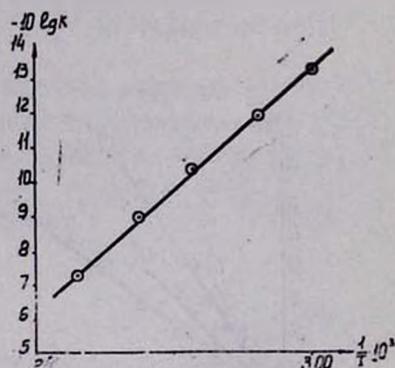
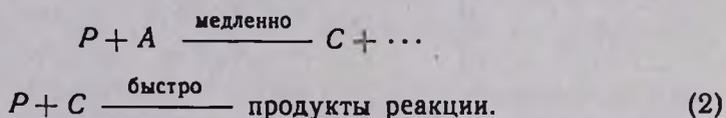


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости реакции ГПК—ДЭА.

Это еще раз говорит о роли спиртовых групп в молекулах аминоспиртов, вызывающих дополнительный (каталитический) распад ГПК [1—3]. В этом отношении поведение диэтиламина аналогично поведению триэтиламина [2]. Однако реакция ГПК—ДЭА отличается от реакции ГПК—ТЭА стехиометрией. Если в случае реакции ГПК—ТЭА с одним молем триэтиламина вступает в реакцию один моль ГПК, то в случае ДЭА с одним молем амина вступают в реакцию два моля ГПК, что соответствует кинетической схеме:



Эта схема приводит к дифференциальному уравнению (1).

Из сравнения скорости обеих реакций (ГПК—ТЭА и ГПК—ДЭА) следует, что присутствие водородного атома у азота амина сильнее сказывается на значении энергии активации (для ТЭА 14,7 ккал., для ДЭА 17,0 ккал./моль), чем на предэкспоненте (для ТЭА $5,4 \cdot 10^8$, для ДЭА $8,7 \cdot 10^9$), что приводит к уменьшению скорости реакции в случае диэтиламина.

За полезные указания при составлении статьи выражаем благодарность проф. О. А. Чалтыкяну.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии
и проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 11 XI 1965

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՄ ԿՈՒՄՈՒԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Չ. Չ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ և Ն. Մ. ՔՍԵԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մենք ցույց ենք տվել [1—2], որ ջրային միջավայրում ամինասպիրտների ներկայութիւնում կումոլի հիդրոպերօքսիդը (ԿՀՊ) քայքայվում է երկու ճանապարհով՝ ամինասպիրտների հետ անմիջական ռեակցիայով և ամինասպիրտի ազդեցութիւնում կատալիտիկ քայքայմամբ: Պարզված է, որ սպիրտային խումբ չպարունակող ամինի (տրիէթիլամին) ներկայութիւնում ԿՀՊ քայքայվում է միմիայն ամինի հետ նրա անմիջական ռեակցիայով: Նպատակ ունենալով ընդհանրացնելու ամինների ազդեցութիւնը ԿՀՊ քայքայման վրա, ուսումնասիրել ենք նաև դիէթիլամինի (ԴԷԱ) ազդեցութիւնը:

Պարզվել է, որ ԿՀՊ-ը ԴԷԱ-ի ներկայութիւնում ջրային միջավայրում և 60—80° միջակայքում քայքայվում է չափելի արագութիւնով, ընդ որում թթվածինն այդ ռեակցիայի արագութիւնն ընդ մի ազդեցութիւնն չի թողնում: Պարզված է նաև, որ դիէթիլամինը ԿՀՊ-ի քայքայման վրա կատալիտիկ ազդեցութիւնն չի թողնում: ԿՀՊ—ԴԷԱ ռեակցիայի գումարային կարգը հավասար է 2-ի (իսկ ըստ առանձին բաղադրիչների՝ 1-ի): Ռեակցիայի ստեխիոմետրիան չի արտահայտվում 1A:1P, ինչպես ԿՀՊ—ԴԷԱ ռեակցիայի դեպքում, այլ այն արտահայտվում է 1A:2P հարաբերութիւնով: Ռեակցիայի արագութիւնն հաստատունի արժեքը, հաշված ըստ հիդրոպերօքսիդի անալիզի, ըստ ամինի անալիզի և ամինի մեծ ավելցուկի դեպքի համար համընկնում են, այսինքն ԿՀՊ և ԴԷԱ միջև տեղի ունի միայն մի ռեակցիա: Տվյալ ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտվում է (1) դիֆերենցիալ հավասարումով, իսկ արագութիւնն հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածութիւնը—(2) հավասարումով:

Դիէթիլամինի ազոտի մոտ ջրածնի առկայութիւնը բացառաբար է անդրադառնում ԿՀՊ—ԴԷԱ ռեակցիայի արագութիւնն վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 245, 604 (1964).
2. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, 40, 165 (1965).
3. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 133 (1965).

УДК 541.127+542.921+661.494+678.744.72

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
ПЕРСУЛЬФАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, А. Л. САМВЕЛЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и Л. А. ВАРДАНЯН

Установлено, что в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) заметно увеличивается скорость термического распада персульфата калия. В начальном периоде реакция первого порядка по персульфату. Порядок реакции в этой же области по ПВС равен половине. Затем наблюдается самоторможение. Предполагается, что ПВС вызывает цепной распад персульфата. Самоторможение реакции объясняется пассивацией молекулы ПВС взаимодействием последней с ионом SO_4^{2-} , являющимся продуктом реакции. В результате реакции образуется ни в чем нерастворимый желтый осадок, по всей вероятности, сшитый ПВС. Кислород, а также pH среды, не влияют на скорость распада. Увеличение содержания ацетатных групп в ПВС отрицательно отражается на скорости распада персульфата.

Поливинилацетатная суспензия получается полимеризацией винилацетата в водной эмульсии. Эмульгатором служит поливиниловый спирт. В качестве инициатора полимеризации часто применяются персульфаты. Однако, до сих пор отсутствуют в литературе данные о влиянии ПВС на механизм распада персульфата, а также о взаимодействии ионов-радикалов $SO_4^{\cdot-}$ с молекулой ПВС.

Кинетика и механизм термического распада персульфата калия в водных растворах детально описаны в литературе [1—5]. Установлено [1], что скорость реакции описывается уравнением:

$$W = [k_1 + k_2 (H^+)] (S_2O_8^{2-}). \quad (1)$$

В сильно щелочной среде распад персульфата носит исключительно гомолитический характер и протекает с энергией активации 33,5 ккал/моль (константа скорости k_1 в $мин^{-1}$), а в сильно кислой среде он носит гетеролитический характер с константой скорости k_2 в $л/мол^{-1} \cdot мин^{-1}$. Последняя реакция катализируется ионами водорода. Энергия активации последней 26,0 ккал/моль. Значение k зависит от ионной силы среды.

В литературе имеется мало работ по кинетике распада персульфата калия в присутствии спиртов. Берглеттом и Котманом [4] установлено, что при температурах ниже температуры заметного термического распада персульфата последний не реагирует с метанолом. Предложен радикально-цепной механизм реакции. По данным Боуна и Мерджерисона [6], в отсутствие ионов Ag^+ и Cu^{++} персульфат не разлагается с заметной скоростью в водно-этанольных растворах при температурах ниже 45°C.

Левитт и Малиновский [7] предполагают, что персульфат разлагается гетеролитически в присутствии изопропилового спирта, однако эта точка зрения в последнее время подвергнута критике [8].

Экспериментальная часть

Персульфат калия очищался пятикратной кристаллизацией из бидистиллята и высушивался при 40° . Чистота, определенная йодометрически, $99,98\%$. ПВС пятикратно промывали холодным бидистиллятом, смесью вода-метанол и метанолом. Средний вискозиметрический молекулярный вес 22000. Содержание ацетатных групп 1% ; рН среды регулировался буферными смесями. За скоростью реакции следили йодометрически, определяя непрореагировавшее количество персульфата в пробах. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Растворитель — вода-бидистиллят.

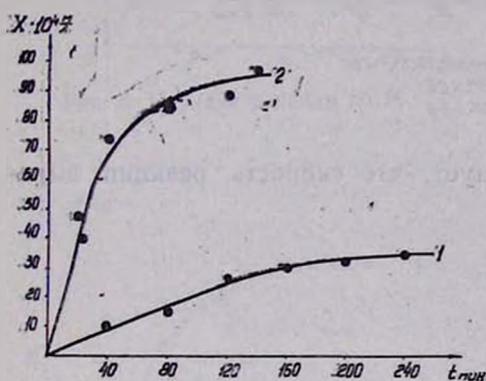


Рис. 1. Влияние ПВС на распад P .

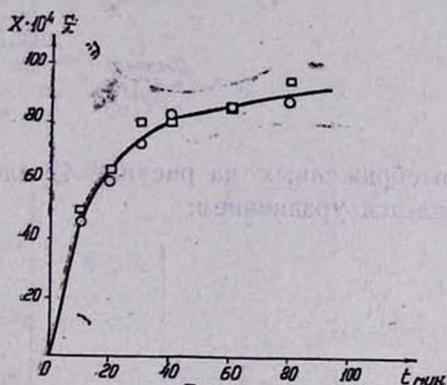


Рис. 2. Влияние кислорода. $T = 60^\circ$; \circ — в азоте, \square — в воздухе.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые расхода персульфата в присутствии и отсутствии ПВС при 60° и $(P)_0 = (PVC)_0 = 0,02$ м/л (кривая 2). В отсутствие ПВС начальная концентрация персульфата — $(P)_0 = 0,02$ м/л (кривая 1).

Из рисунка 1 видно, что в присутствии ПВС скорость расхода персульфата значительно больше скорости расхода в отсутствие первого. Кинетические данные, приведенные на рисунке 2, показывают, что кислород не влияет на скорость распада персульфата; поэтому дальнейшие исследования велись в атмосфере воздуха.

В интервале рН среды $0,8-9,8$ не наблюдается изменение в скорости распада персульфата (см. рис. 3). По этой причине дальнейшие опыты проводились в небуферированных водных растворах.

Для определения порядка реакции по персульфату и по ПВС проводились две серии опытов при 60° . В одной серии начальная концентрация персульфата оставалась постоянной, равной $(P)_0 = 0,02$ м/л = const и варьировались начальные концентрации ПВС $(PVC)_0 = 0,005-0,038$ м/л, рассчитанные на звено $(-CH_2-CHOH)$.

Кинетические кривые приведены на рисунке 4. В другой серии опытов оставялась постоянной начальная концентрация ПВС $(\text{ПВС})_0 = 0,02 \text{ м/л} = \text{const}$ и варьировалась начальная концентрация персульфата в интервале $(P)_0 = 0,01 - 0,038 \text{ м/л}$. Из кинетических данных,

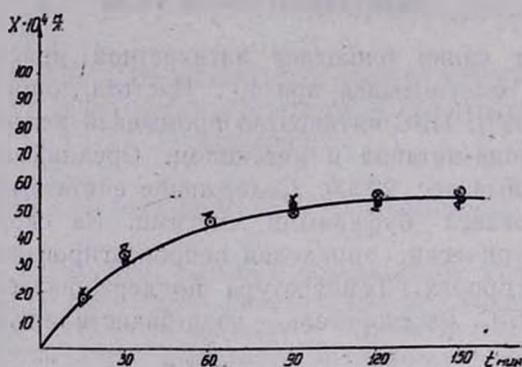


Рис. 3

Влияние P^0 на реакцию $P + \text{ПВС}$
 $\bullet P^0 = 7$
 $\circ P^0 = 195$
 $\Delta P^0 = 0,8$
 $\times P^0 = 2,8$

изображенных на рисунке 4, следует, что скорость реакции выражается уравнением:

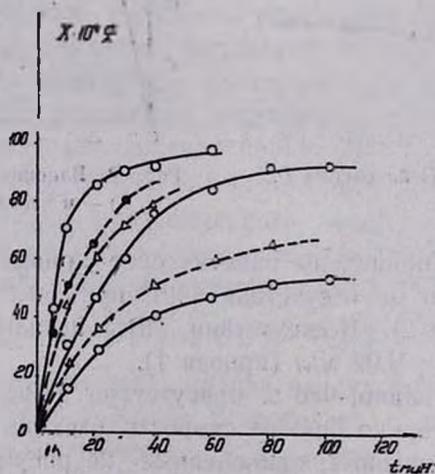


Рис. 4. Кинетические кривые реакции $P + \text{ПВС}$ для определения порядка по P и ПВС .

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф.}} (P) (\text{ПВС})^{1/2}. \quad (2)$$

При $(P)_0 = (\text{ПВС})_0$ уравнение (2) переходит в:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф.}} (P)^{1/2}. \quad (3)$$

Экспериментальные данные в начальной части кривой (рис. 7), в действительности, удовлетворяют уравнению (3).

Ввиду того, что в молекуле ПВС кроме групп ОН имеются также ацетатные группы $-\text{OCOCH}_3$ (1%), в принципе способные вступать в реакцию с ион-радикалами SO_4^- , необходимо было исследовать влияние количества ацетатных групп на скорость распада персульфата.

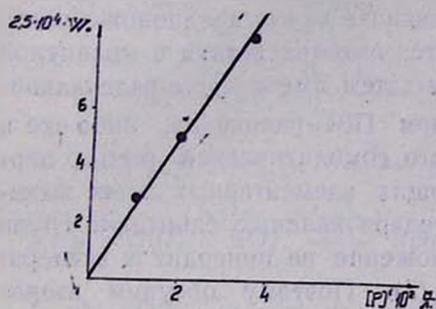


Рис. 5. Порядок реакции по Р.

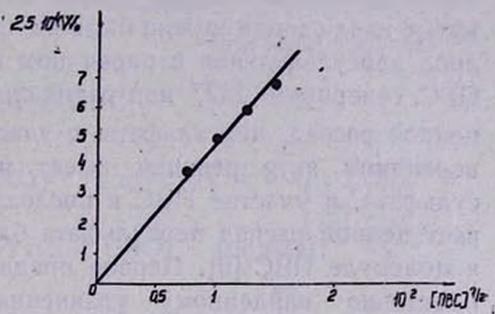


Рис. 6. Порядок реакции по ПВС.

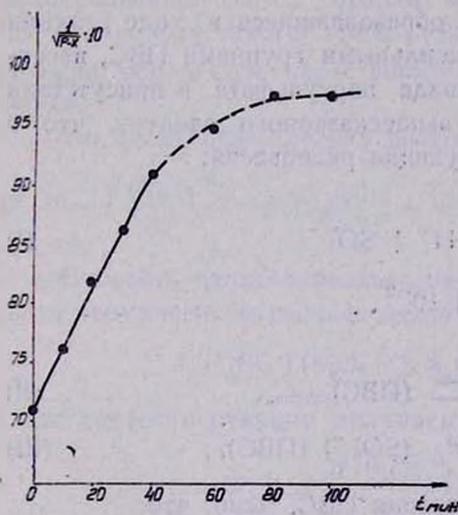
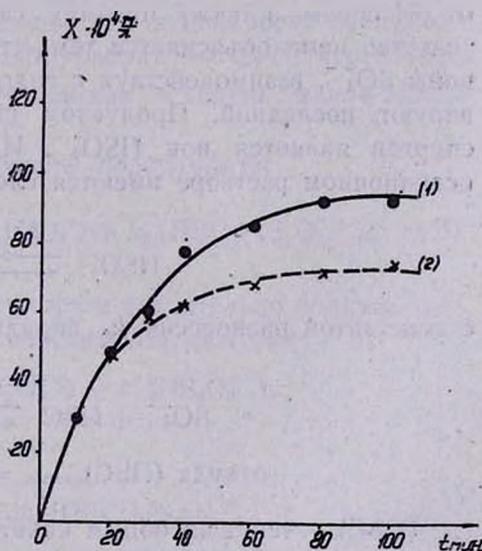
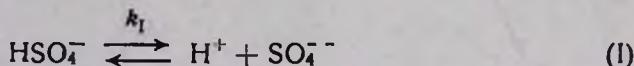
Рис. 7. Зависимость $1/\sqrt{P-X}$ от времени.

Рис. 8. Влияние содержания ацетатных групп в молекуле ПВС на скорость реакции.

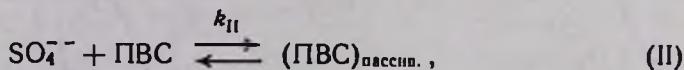
Как следует из рисунка 8, при замене ПВС, содержащего 1% ацетатных групп (кривая 1), ПВС-ом, содержащим 10% ацетатных групп (кривая 2), скорость распада персульфата при 60° в начальном периоде не меняется; однако с увеличением содержания ацетатных групп в ПВС самоторможение наступает раньше (т. е. при меньших расходах персульфата).

Обсуждение результатов

Дробный порядок реакции по поливинилловому спирту, а также способность системы персульфат + ПВС инициировать радикальную полимеризацию винилацетата при температурах выше 50° , указывают на радикальный характер распада персульфата в водных растворах ПВС. Как было отмечено (рис. 1), скорость распада персульфата значительно больше в присутствии ПВС, чем в его отсутствие. Упомянутые наблюдения можно было бы объяснить двумя предположениями; либо персульфат-ион в первичном акте, взаимодействуя с молекулой ПВС, генерирует SO_4^- ион-радикалы и затем имеет место радикально-цепной распад персульфата с участием ПВС-радикалов, либо же в первичном акте реакции имеет место гомолитический распад персульфата, а участие ПВС в последующих элементарных актах вызывает цепной распад персульфата благодаря наличию спиртовых групп в молекуле ПВС [6]. Первое предположение не приводит к экспериментально найденному уравнению (2). Поэтому обсудим второе предположение. Оно может быть приемлемым в том случае, если на его основе можно будет объяснить независимость скорости реакции от pH среды, а также причину самоторможения. Последнее обстоятельство нами объясняется тем, что образовавшиеся в ходе реакции ионы SO_4^- , взаимодействуя с гидроксильными группами ПВС, пассивируют последний. Продуктом распада персульфата в присутствии спиртов является ион HSO_4^- . Из вышесказанного следует, что в реакционном растворе имеются следующие равновесия:



с константой равновесия k_1 порядка 10^{-2} ,



$$\text{откуда } (\text{ПВС})_{\text{пассив.}} = k_{II} (\text{SO}_4^-) (\text{ПВС})_t, \quad (\text{III})$$

где $(\text{ПВС})_t$ — текущая общая концентрация ПВС. Ясно, что:

$$(\text{ПВС})_t = (\text{ПВС})_{\text{акт.}} + (\text{ПВС})_{\text{пассив.}}, \quad (\text{IV})$$

где $(\text{ПВС})_{\text{акт.}}$ — концентрация несвязанного с ионами SO_4^- ПВС.

Подставляя (III) в (IV), получаем:

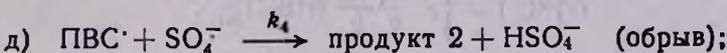
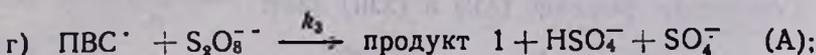
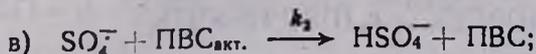
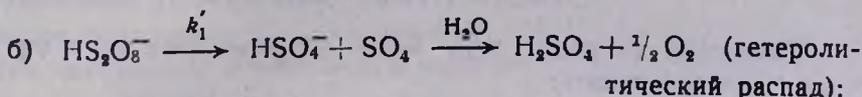
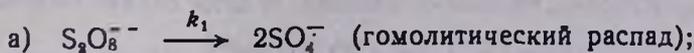
$$(\text{ПВС})_t = (\text{ПВС})_{\text{акт.}} + \bar{k}_{II} (\text{SO}_4^-) (\text{ПВС})_t, \quad (\text{V})$$

откуда

$$(\text{ПВС})_{\text{акт.}} = (\text{ПВС})_t \{1 - k_{II} (\text{SO}_4^-)\} = (\text{ПВС})_t \left\{1 - k \frac{(\text{HSO}_4^-)}{(\text{H}^+)}\right\}, \quad (\text{VI})$$

где $k = k_1 \cdot k_{II}$.

Ввиду того, что по литературным данным в средах от слабодиссоциированных до слабощелочных персульфат подвергается одновременно как гомолитическому, так и гетеролитическому распаду [1], можно написать следующую схему:



Акт (е) протекает в очень малой степени, так как подвижность макрорадикалов (ПВС) гораздо меньше, чем подвижность радикалов SO_4^- . В пользу такого предположения говорит тот факт, что в ходе реакции образуется нерастворимый полимер в очень малом количестве.

По схеме (А) скорость расходования персульфата:

$$W = -\frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = k_1(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + k_1'(\text{HS}_2\text{O}_8^-) + k_3(\text{ПВС}^\cdot)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}). \quad (\text{VII})$$

Скорость цепного распада персульфата значительно больше скорости термического распада одного персульфата, поэтому

$$k_3(\text{ПВС}^\cdot)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \gg k_1(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + k_1'(\text{HS}_2\text{O}_8^-),$$

и для скорости реакции получаем:

$$W = -\frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = k_3(\text{ПВС}^\cdot)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}). \quad (\text{VIII})$$

Для определения стационарной концентрации макрорадикалов поливинилового спирта используем метод стационарных концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{ПВС}^\cdot)}{dt} &= k_2(\text{SO}_4^-)(\text{ПВС})_{\text{акт.}} - k_3(\text{ПВС}^\cdot)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - k_4(\text{ПВС}^\cdot)(\text{SO}_4^-) - \\ &\quad - 2k_5(\text{ПВС}^\cdot)^2 = 0; \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{SO}_4^-)}{dt} &= 2k_1(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - k_2(\text{SO}_4^-)(\text{ПВС})_{\text{акт.}} + k_3(\text{ПВС}^\cdot)(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \\ &\quad - k_4(\text{ПВС}^\cdot)(\text{SO}_4^-) = 0. \end{aligned} \quad (\text{X})$$

Из уравнений (IX) и (X) получаем:

$$2k_1 (S_2O_8^{2-}) = 2k_4 (SO_4^{\cdot-}) (ПВС\cdot) + 2k_3 (ПВС\cdot)^2. \quad (XI)$$

По указанной выше причине в сумме правой части уравнения (XI) можно пренебречь вторым слагаемым. В этом случае получается:

$$k_1 (S_2O_8^{2-}) = k_4 (SO_4^{\cdot-}) (ПВС\cdot). \quad (XII)$$

Поскольку скорости двух актов развития цепи (в) и (г) почти равны, можно написать:

$$k_2 (SO_4^{\cdot-}) (ПВС)_{\text{акт.}} = k_3 (ПВС\cdot) (S_2O_8^{2-}). \quad (XIII)$$

Совместное решение (XII) и (XIII) дает:

$$(ПВС\cdot) = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}} (ПВС)_{\text{акт.}}^{1/2}. \quad (XIV)$$

Подставляя (XIV) в (VIII), получаем:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} (S_2O_8^{2-}) (ПВС)_{\text{акт.}}^{1/2} = \\ &= k_{\text{эфф.}} (S_2O_8^{2-}) (ПВС)_{\text{акт.}}^{1/2}. \end{aligned} \quad (XV)$$

Выражение (XV) идентично уравнению (2).

Если в уравнение (XV) подставить выражение (VI), получается:

$$W = k_{\text{эфф.}} \{1 - k_{II} (SO_4^{\cdot-})\}^{1/2} (ПВС)_t^{1/2} (S_2O_8^{2-}). \quad (XVI)$$

Из уравнения (XVI) следует, что при возрастании концентрации одного из продуктов реакции $SO_4^{\cdot-}$ скорость расходования персульфата должна уменьшаться. Ясно, что в начальном периоде реакции, когда еще можно пренебречь концентрацией ионов $SO_4^{\cdot-}$, скорость реакции будет описываться уравнением (XV). Из уравнения (XVI) вытекает два следствия. Во-первых, при добавлении в реакционную среду до начала реакции сульфата калия скорость реакции должна уменьшаться; кроме того, самоторможение должно наступать тем раньше, чем больше начальная концентрация сульфата калия. Во-вторых, при откладывании на оси ординат W_0^2 и на оси абсцисс $(K_2SO_4)_0$ должна получаться прямая линия с отрицательным тангенсом угла наклона, т. к. при

$$t = 0, \quad W = W_0, \quad (ПВС)_t = (ПВС)_0 \quad \text{и} \quad (S_2O_8^{2-}) = (S_2O_8^{2-})_0,$$

откуда

$$\begin{aligned} W_0 &= k_{\text{эфф.}} (ПВС)_0^{1/2} (S_2O_8^{2-})_0 \{1 - k_{II} (K_2SO_4)\}^{1/2} = \\ &= k' \{1 - k_{II} (K_2SO_4)\}^{1/2}; \quad W_0^2 = k'^2 - k'^2 \cdot k_{II} (K_2SO_4). \end{aligned} \quad (XVII)$$

Рисунки 9 и 10 указывают, что сделанное нами предположение о механизме реакции близко к истине.

Независимость скорости реакции от pH среды становится понятной, если написать уравнение скорости в виде:

$$W = k_{эфф.} \left\{ 1 - k \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \right\}^{1/2} (\text{ПВС})^{1/2} (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

(см. уравнение VI). При увеличении $[\text{H}^+]$ вырастает также $[\text{HSO}_4^-]$ благодаря равновесию (I), и отношение $[\text{HSO}_4^-]/[\text{H}^+]$ остается практически постоянным. Кроме того, в начальном периоде реакции, когда $[\text{HSO}_4^-] \approx 0$, $\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \approx 0$, что приводит к независимости скорости реакции от pH среды.

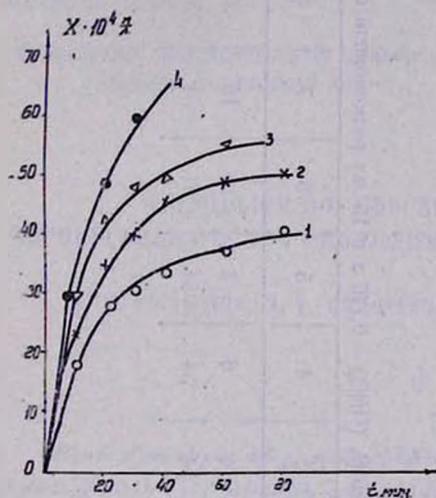


Рис. 9. Влияние K_2SO_4 на скорость реакции.

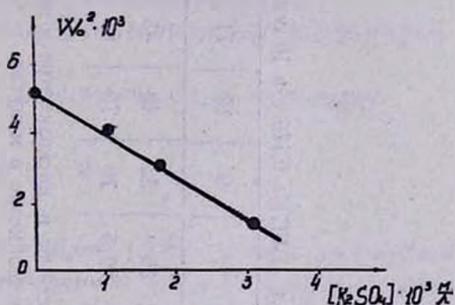


Рис. 10. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации K_2SO_4 .

Независимость скорости реакции от наличия кислорода можно было бы объяснить, предполагая, что свободные радикалы (ПВС·) не взаимодействуют с кислородом.

Влияние ацетатных групп, по-видимому, связано с действием одного из продуктов реакции—иона HSO_4^- . Если ион SO_4^{2-} может пассивировать молекулу ПВС, связываясь со спиртовыми группами последнего, то благодаря наличию карбонильной группы становится возможным взаимодействие иона HSO_4^- с группой $-\text{OCOCH}_3$.

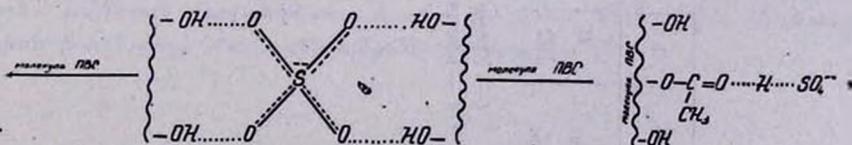


Таблица 1

(P) = 0,02 моль/л, (ПВС) = 0,176 г в 10 мл реакционной смеси

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$t_{\text{мин.}}^*$	0	3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100	110	120	150
$\tau_{\text{мин.}}^{**}$	102	85	80	76	74	72	71	70,5	70	70	69	68,5	68	68	68	68	68	68	68	68

* t — Время измерения текучести реакционного раствора в вискозиметре в минутах.** τ — Время истечения реакционного раствора в вискозиметре в минутах.

Таблица 2

(P) = 0,02 моль/л, T=80°C, (ПВС) = 0,176 г в 10 мл реакционной смеси

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_{\text{мин.}}$	0	2	4	6	8	10	16	20	25
$\tau_{\text{мин.}}$	77	58	54	54	54	54	54	54	54

что способствует увеличению концентрации ионов SO_4^- . Видимо, по этой причине самоторможение распада персульфата наступает быстрее при увеличении содержания ацетатных групп. Выше было указано, что в ходе реакции образуется ни в чем нерастворимый полимер. Для того, чтобы убедиться, что этот осадок образуется из ПВС, проведены опыты в вискозиметре Оствальда при температурах 60° и 80° . Определены времена истечения водных растворов ПВС в присутствии персульфата.

Как следует из таблиц 1 и 2, в действительности наблюдается изменение вязкости растворов, по всей вероятности, из-за уменьшения концентрации ПВС вследствие осаждения образовавшегося сшитого ПВС. В отсутствие персульфата KHSO_4 до 80° не изменяет вязкость раствора ПВС.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 29 VI 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱԱԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ և Լ. Ա. ՎԱՔԻԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք պոլիվինիլալին սպիրտի (ՊՎՍ) ջրային լուծույթում պերսուլֆատի (P) թերմիկ քայքայման ռեակցիան: Ցույց ենք տվել, որ պերսուլֆատի թերմիկ քայքայման սկզբնական արագությունը ՊՎՍ -ի լուծույթում ենթարկվում է հետևյալ հավասարման՝

$$W_0 = k_{\text{էֆ}} (P) (\text{ՊՎՍ})^{1/2}$$

Որոշ քանակով պերսուլֆատի քայքայումից հետո նկատվում է ինքն-արգելակում: Այդ երևույթը բացատրվում է ենթադրելով, որ ռեակցիայի պրոդուկտ SO_4^- իոնները փոխազդեցության մեջ են մտնում ՊՎՍ -ի սպիրտային խմբերի հետ, որը հանգեցնում է ՊՎՍ -ի մեջ սպիրտային խմբերի քանակի նվազման: Թթվածինը և միջավայրի pH -ը ՊՎՍ -ի ներկայությամբ չեն ազդում պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա:

Ցույց է տրված, որ ՊՎՍ -ի մեջ ացետատային խմբերի քանակի մեծացումը չի ազդում ռեակցիայի սկզբնական արագության վրա, բայց ինքնարգելակումն ավելի շուտ է սկսվում: Ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է չլուծվող միացություն, ամենայն հավանականությամբ կարված ՊՎՍ , որի հետևանքով ռեակցիոն խառնուրդի մածուցիկությունը փոքրանում է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *I. Kolthoff, I. Miller*, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
2. *H. Palme*, Z. anorg. allg. Chemie, 112, Heft 2—3, 97 (1920).
3. *P. Bartlett, K. Nozaki*, J. Pol. Sci., 3, 216 (1948).
4. *P. Bartlett, J. Cotman*, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
5. *А. Юрженко, О. Бражмикова, И. Лихолит*, Укр. хим. ж., 21, 586 (1955).
6. *C. Wain, D. Margerison*, Tr. Far. Soc., 51, 925 (1955).
7. *L. Levitt, E. Mallnowski*, J. Am. Chem. Soc., 77, 4517 (1955).
8. *K. Wiberg*, J. Am. Chem. Soc., 81, 252 (1959).

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ Pt+Ag

М. А. ИНДЖИКЯН

Исследована каталитическая активность платино-серебряных металлических катализаторов на примере гидрирования бензола. Показано, что по мере увеличения атомного процента серебра в системе Pt + Ag при постоянном количестве платины в испытуемых образцах активность катализатора уменьшается. При 25 ат. % серебра активность катализатора практически исчезает. Такое действие серебра на активность платины связано с заполнением *d*-уровней платины электронами серебра.

В серии статей опубликованы работы, выполненные в Ереванском политехническом институте по изучению каталитических свойств систем, состоящих из переходных металлов и металлов с законченными электронными оболочками: Pd + Ag, Pd + Cu [1], Pd + Pt [2], Pt + Au [3]; Pd + Ag на SiO₂ [4], Pd + Au [5] и т. д.

Все эти системы изучались на примере гидрирования бензола. Было установлено, что по мере увеличения содержания Ag и Cu в Pd каталитическая активность уменьшается симбатно уменьшению парамагнитной восприимчивости этих систем. То же самое наблюдается при введении золота в платину.

Представляло интерес изучить каталитическую активность системы Pt + Ag без носителя, т. к. и в этом случае парамагнитная восприимчивость системы по мере увеличения содержания Ag должна падать. Эта общая закономерность, наблюдаемая при растворении Pt, Pd, Ni в меди, серебре и золоте [1].

Относительно системы Pt + Ag, по-видимому, следует придерживаться взгляда Немилова и Курнакова [2]. Немилов и Курнаков, изучая систему Pt + Ag: твердость по Бринелю, микроструктуру, электросопротивление и его температурный коэффициент, установили, что платина и серебро образуют твердые растворы и, вопреки данным других авторов, образования химических соединений в этой системе не обнаружено.

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов были аналогичны описанным в работе [3]. Катализаторы получались восстановлением совместных растворов платинохлористоводородной кислоты—азотнокислого серебра, взятых в определенных соотношениях.

Восстановление производилось формалином в щелочной среде. Выпадавшая чернь промывалась дистиллированной водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до нейтральной реакции. Чернь высушивалась при $\sim 120^\circ$. Каталитическая активность и ее изменение во времени изучались при 200° в струе водорода и паров бензола при их объемном соотношении 4:1 и скорости струи 1,5 л/час. Каждый раз бралась навеска катализатора, содержащая 0,1 г платины. Испытание активности производилось без предварительной обработки катализатора водородом. Активность катализатора в процессе изучения менялась и затем устанавливалась на постоянном уровне; поэтому оценивалась конечная, установившаяся активность. Измерение активности производилось по проценту гидрирования бензола, определяемому измерением коэффициента преломления смеси бензол + циклогексан.

Полученные результаты и их обсуждение

Основные результаты исследования, т. е. изменение активности Pt + Ag металлических катализаторов в зависимости от их состава выражены кривой рисунка 1. Из кривой видно, что при введении серебра в платину уже первые небольшие порции серебра резко уменьшают активность катализаторов. При 25 ат. % серебра катализатор

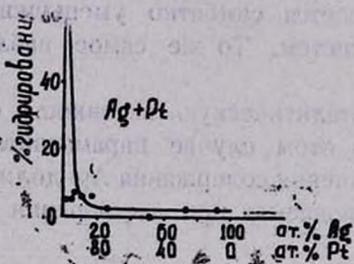


Рис. 1.

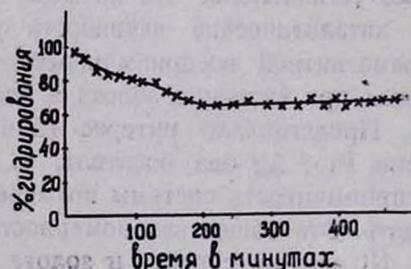


Рис. 2.

практически становится неактивным и остается таким при дальнейшем увеличении содержания серебра в катализаторе. По-видимому, это явление можно объяснить тем, что при введении в платину серебра электронные d -уровни платины заполняются S -электронами серебра, что, как и в других аналогичных случаях, приводит к снижению активности катализатора [1—4].

Такое же резкое снижение каталитической активности платины наблюдалось при нанесении платины и серебра на силикагель в виде разбавленных слоев [5].

На рисунке 2 приведена кривая изменения активности платинового катализатора в процессе его испытания. Аналогично меняются активности некоторых изученных нами Pt + Ag катализаторов. Интересно, что наблюдается резкая разница в начальных и установившихся

активностях Pt + Ag катализаторов. При больших содержаниях серебра, когда конечная активность катализатора практически равняется нулю, с самого начала катализатор оказывается малоактивным или неактивным. Это видно из таблицы 1.

Таблица 1

Начальные и установившиеся активности Pt + Ag металлических катализаторов

Ат. отношение Pt: Ag	Платина	98:2	95:5	90:10	75:25	50:50	25:75
Начальная активность	92	66	94	12	5	0	2
Конечная активность	66	5	7	5	2	0	2

Такое изменение активности Pt + Ag катализаторов, по-видимому, имеет много причин, но, как нам кажется, важную роль играет адсорбция компонентов реакции (бензол, циклогексан), что вытекает из работ по изучению влияния компонентов реакции на активность палладиевого [6] и никелевого [7] катализаторов. Если Pt + Ag катализаторы обладают высокой начальной активностью, то в процессе испытания происходит постепенная, более сильная, чем на платине, адсорбция бензола и циклогексана, что приводит к дезактивации катализатора.

По-видимому, это имеет место при определенных соотношениях Pt + Ag, когда катализатор не полностью теряет активность. При больших содержаниях серебра катализатор вообще становится неактивным и, по-видимому, вообще неспособным к прочной адсорбции бензола и циклогексана. Аналогичное явление наблюдалось при изучении Pt + Au катализаторов на SiO₂ [8].

Ереванский политехнический институт,
кафедра неорганической химии

Поступило 28 VI 1966

Pt+Ag ՍԻՍԵՄԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Pt + Ag մետաղական կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված կատալիզատորում պարունակվող արծաթի քանակից:

Կատալիզատորները պատրաստել ենք H₂[PtCl₆] և AgNO₃ համատեղ նստեցրելի լուծույթը հիմնային միջավայրում ֆորմալինով վերականգնելու միջոցով: Կատալիզատորների ակտիվությունն ուսումնասիրված է գոլորշի ֆազում 200°C-ում, բենզոլի հիդրման միջոցով, H₂:C₆H₆ = 4:1 հարաբերության պայմաններում:

Փորձարկվող կատալիզատորի նմուշը միշտ պարունակել է 0,1 գ Pt: Չարգված է, որ արծաթը խիստ նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվու-

թյունը, իսկ 25% արծաթ պարունակելիս կատալիզատորը գործնականորեն դառնում է ոչ ակտիվ: Արծաթի ալդպիսի ազդեցութիւնը բացատրված է նրանով, որ նրա S-էլեկտրոնները լրացնում են պլատինի d-մակարդակները. որի շնորհիվ պլատինի կատալիտիկ ակտիվութիւնը նվազում է, ինչպես այդ տեղի է ունենում Pd, Ni, Pt պարամագնիսականութիւն հետ, երբ նրանք լուծվում են Cu, Ag և Au մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Г. Лившиц, Физические свойства металлов и сплавов, Машгиз, Москва, 1956, стр. 68, В. К. Клемм, Магнетохимия, Москва, Госхимиздат, 1939 г., стр. 192.
2. В. А. Немилос, А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, № 23, 104 (1949).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ, 33, 983, 1467 (1959).
4. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов Ереванского политехнического института им. К. Маркса, 16, 137 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН, 10 333 (1957); А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
5. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 233 (1959).
6. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 243—247.
7. А. А. Алчуджан, ЖОХ, 16, 420 (1946); 18, 261, 267 (1948).
8. М. А. Мантикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1965, стр. 243.

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ Pt+Cu

М. А. ИНДЖИКЯН

Исследована каталитическая активность платино-медных металлических катализаторов на примере гидрирования бензола. Показано, что по мере увеличения атомного процента меди в системе Pt + Cu при постоянном количестве платины в испытуемых образцах катализаторов активность катализатора уменьшается. При 75 ат % меди активность катализатора практически достигает нуля. Высказано мнение, что такое действие меди на активность платины связано с заполнением *d*-уровней платины электронами меди.

В предыдущих статьях приведены результаты изучения каталитических свойств систем Pt + Au [1] и Pt + Ag [2], изученных в отношении гидрирования бензола. В настоящей статье приводятся материалы по аналогичному изучению системы Pt + Cu.

Согласно Немилову и Курнакову [3], закаленные системы Pt + Cu образуют непрерывный ряд твердых растворов. В случае отожженных сплавов кривые твердости и сопротивления имеют сингулярные точки-минимумы, а на кривой коэффициентов электросопротивления имеется максимум, соответствующий 50% платины, что указывает на наличие соединения Pt + Cu. По данным работы [4], Pt + Cu выше 800° образуют непрерывный ряд твердых растворов; превращения в этой системе при комнатной температуре можно предотвратить быстрой закалкой. Все сплавы имеют кубическую гранцентрированную решетку со статистическим распределением атомов. При длительном отжиге достигается определенное распределение атомов, что рентгенографически характеризуется появлением сверхструктуры. Ниже 645°, в области от 5 до 28% платины образуются упорядоченные твердые растворы с гранцентрированной кубической решеткой с максимумом при 20 ат. % Pt (тип Cu₃Pt). В области 30—90% Pt ниже 800° возникают три смешанные фазы с измененными решетками Cu Pt (50 ат. % Pt, ромбоэдрическая решетка (Cu, Pt)₂ 75 ат. % Pt, псевдокубическая решетка) и CuPt₂ (87,5 ат. % Pt, вероятно, опять кубическая—гранцентрированная решетка). При нагревании выше 645° и 800° соответственно вновь устанавливается статистическое распределение. Таким образом, состояние системы Pt + Cu является достаточно сложным и в значительной степени меняется в зависимости от условий.

В твердых растворах Pt+Cu платина теряет парамагнитную восприимчивость [5]. На это указывается и в работе [6]; при содержании до 30% (а может быть, и выше) сплав обладает даже более диамагнитными свойствами, чем чистая медь. Имеются данные, согласно которым при содержании в сплавах Pt + Cu 50% платины, *d*-полоса полностью заполняется, что должно означать потерю платиной парамагнитности [7]. О том же упоминается в других источниках [8].

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов были аналогичны описанным ранее [2]. Катализаторы получали восстановлением совместных растворов платинохлористоводородной кислоты—

азотнокислой меди, взятых в определенных соотношениях, формальном в щелочной среде. Платинохлористоводородная кислота получалась растворением платины в царской водке, а азотнокислая медь —

Таблица 1
Характеристика Pt + Cu систем, изученных как катализаторы*

	Состав Pt : Cu	Активн., % гидрирования бензола	Число фаз по рентгенографическим данным	Дисперсность
5	90 : 10	18	1. Тверд. раствор, не более 5% меди, $a = 3,901$; 2. Фаза меди, линии на рентгенограмме плохо заметны.	Малодисперсны. Размеры кристаллитов 1000—500 Å. Крупнозернисты. Размер зерен ~ 2000 Å.
3	75 : 25	13	Одна фаза, $a \approx 3,91$.	Менее дисперсен, по размерам кристаллитов, чем катализатор № 4. Размер зерен ~ 600 Å.
2	50 : 50	7,5	1. Фаза почти чистой платины, $a = 3,913^{**}$. 2. Тверд. раствор, $a = 3,75$ ~ соответствует PtCu ₃ (3,71)	По размерам кристаллитов менее дисперсен, чем катализатор № 3. Размер зерен ~ 650 Å.
1	100 : 0	—	Чистая платина, бывшая в работе.	Размер зерен ~ 500 Å.
4	10 : 90	3	1. Чистая фаза меди, $a = 3,6081$ 2. Тверд. раствор, $a = 3,662$ 82—84% меди.	По размерам кристаллитов более дисперсен, чем остальные катализаторы. Размер зерен ~ 400 Å.

Примечание: a — период кубической решетки в Å.

* Рентгенограммы выполнены в лаборатории химфака МГУ доц. Ю. П. Симановым и им же интерпретированы. Определение дисперсности не во всех случаях удалось из-за отсутствия соответствующего для этих случаев микрофотометра (Зикбана).

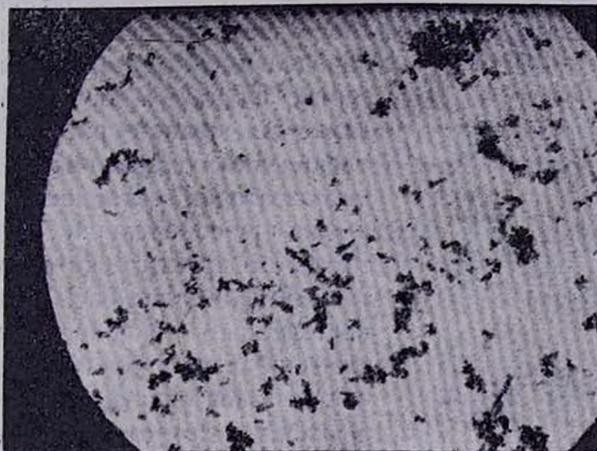
** Содержит 0,5% Cu, т. к. для чистой платины соответствующая величина равна 3,9161. (Орионт, Структура неорганических веществ, изд. 1950, стр. 311).

растворением химически чистой меди фирмы Мерк в перегнанной азотной кислоте. Выпадавшая чернь промывалась дистиллированной водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до нейтральной реакции. Чернь высушивалась при 120°C. Каталитическая активность и ее изменение во времени изучались при 200°, в струе водорода и паров бензола при их объемном соотношении 4 : 1, скорости струи 1,5 л/час. Каждый раз бралась навеска катализатора, содержащая 0,3 г платины. Испытание активности проводилось без предварительной обработки катализатора водородом. Активность катализатора в процессе изучения менялась и затем устанавливалась на постоянном уровне; поэтому оценку активности производили по конечной, установившейся активности. Измерение активности произво-

дилось по проценту гидрирования бензола, определяемому измерением коэффициента преломления смеси бензол — циклогексан.

Полученные результаты и их обсуждение

Было изучено семь образцов катализаторов различного состава. Катализаторы, бывшие в работе, подвергнуты рентгенографическому и электрономикроскопическому изучению. Полученные данные позволяют произвести качественную характеристику систем Pt + Cu, приведенную в таблице 1.



а :



б

Рис. 1. Электрономикроскопические снимки платиновых катализаторов: увеличение в 8000 раз.
а) не бывший в работе; б) обработанный.

Электрономикроскопическое изучение показывает, что свежий, не бывший в работе катализатор менее агрегирован, чем бывший в

работе. При этом размеры зерен существенно не меняются, что хорошо видно из рассмотрения электрономикроскопических снимков лупой. В качестве примера приводим электрономикроскопические снимки платинового катализатора—свежего (рис. 1а) и отработанного (рис. 1б). Таким образом, по уменьшению размеров кристаллитов катализаторы можно расположить в ряд: № 5 > № 4 > № 2 ≈ № 3, по уменьшению размеров зерен: № 5 > Pt № 2 ≈ № 3 > № 1 > № 4. Укажем, что в случае наличия двух фаз подавляющей по количеству фазой является фаза Pt + Cu (фаза на основе платины).

Рассмотрение всех этих данных и их сопоставление с активностью катализаторов приводят к заключению, что активность не определяется размерами кристаллитов, зерен, наличием двух фаз и т. п. Как видно из кривой рисунка 2, по мере увеличения содержания меди в Pt + Cu катализаторах активность уменьшается и уже при содержании 75 ат. % меди катализатор практически становится неактивным. По-видимому, это объясняется постепенным заполнением *d*-уровней платины *S*-электронами меди, чем также объясняется снижение парамагнитности платины и других платиновых металлов и никеля при растворении в меди, серебре и золоте. Аналогично Pt + Ag [2] катализаторам, если Pt + Cu катализаторы сохраняют значительную конечную активность, они обладают высокой начальной активностью. Наоборот, катализаторы, у которых конечная активность ничтожна, обладают ничтожной начальной активностью. Соответствующие данные приведены в таблице 2. Это означает, что если снижение активности во время испытания Pt и Pt + Cu катализаторов (см. кривую рис. 2 в работе [2] и ее интерпретацию) связано с адсорбцией C_6H_6 и C_6H_{12} , что установлено во многих случаях гидрирования бензола на Ni, Pd, Pt и их сплавах, то неактивные катализаторы вообще не способны к существенной адсорбции этих веществ и, следовательно, их активации.

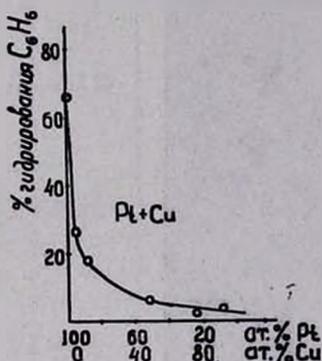


Рис. 2. Зависимость активности Pt + Cu катализаторов от состава.

Таблица 2

Начальные и установившиеся активности Pt + Cu катализаторов

Ат. отношение Pt : Cu	Платина	95:5	90:10	75:25	50:50	25:75	10:90
Начальная активность	92	88	50	56	13	2	5
Конечная активность	66	27	18	13	7,5	2	3

Pt+Cu ՍԻՍԵՄԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Pt + Cu մետաղական կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված կատալիզատորում պարունակվող պղնձի քանակից: Կատալիզատորները պատրաստել ենք $H_2(PtCl_6)$ և $Cu(NO_3)_2$ համատեղ խառնուրդի լուծույթը հիմնախին միջավայրում ֆորմալինով վերականգնելով: Կատալիզատորի ակտիվությունն ուսումնասիրված է գոլորշի ֆազում, $200^\circ C$ -ում բենզոլի հիդրման միջոցով, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ հարաբերության պայմաններում:

Փորձարկվող կատալիզատորի նմուշը միշտ պարունակել է 0,3 գ Pt: Պարզված է, որ պղինձը խիստ նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը, որը 75 ատ. % պղինձ պարունակելիս գործնականորեն դառնում է ոչ ակտիվ: Պղնձի այդպիսի ազդեցությունը բացատրված է նրանով, որ նրա S-էլեկտրոնները լրացնում են պլատինի d-մակարդակները, որի շնորհիվ պլատինի կատալիտիկ ակտիվությունը նվազում է, ինչպես այդ տեղի է ունենում Pd, Ni և Pt-ի պարամագնիսականության հետ, երբ նրանք լուծված են Cu, Ag և Au մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ, 23, 983 (1959).
2. М. А. Инджикян, Арм. хим. ж., 20, 349 (1967).
3. В. А. Немилов, Усп. хим., 5, 1120 (1936).
4. G. Rlenäcker, B. Sarry, Z. anorg. Chem., 257, 44 (1948).
5. Э. Фогт, Усп. хим., 5, 1287 (1936); Ang. Chem., 17, 739 (1935).
6. H. J. Seeman, Z. Metallkunde, 24, 12, 299 (1932).
7. G. Rlenäcker, Gaubatz, A.C.S. Abstr, 35, 3944 (1941)..
8. E. Vogt, Ann. Physik, 18, 771 (1933); В. Клемм, Магнетохимия. Госхимиздат, Москва, 1939 г., стр. 192.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ В
 РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

К. А. КОСТАНЫАН и Е. А. ЕРЗНКЯН

Исследована электропроводность расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в температурном интервале 1000—1400°C при содержании Li_2O от 24 до 41,5 мол. %. Показано, что в области составов, отвечающих бисиликату лития, изотермы $\lg \chi$ —состав показывают излом. Предложена эмпирическая формула для расчета удельного сопротивления исследованных расплавов.

Силикаты лития в последнее время нашли применение в изготовлении различных материалов и поэтому привлекают внимание многих исследователей [1]. Среди щелочно-силикатных стекол литиевые занимают особое место, ввиду их склонности к микроликвации, что вызывает заглушение ряда составов. Это обстоятельство связывается с большой силой электрического поля иона лития.

Имеющиеся в литературе данные по удельной электропроводности расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ отличаются друг от друга [2, 3]. Для твердых стекол этой системы также наблюдается разница между значениями удельной электропроводности у разных исследователей [4, 5]. По данным Кузнецова [4], изотермы логарифма удельной электропроводности стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ показывают излом, отвечающий бисиликату лития, в то время как, по данным Мазурина [5], такой излом отсутствует.

В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности литиево-силикатных расплавов в области температур 1000—1400°C, составы которых даны в таблице 1.

Таблица 1

Стекло	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$				$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$			$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$				
	Li_2O		SiO_2		A	B	Na_2O мол. %	A	B	K_2O мол. %	A	B
	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %								
71	13,5	23,86	86,5	76,14	—	—	16,54	0,84	2180	12,18	0,72	2890
61	15	26,16	85	73,84	1,73	2720	20,24	0,93	1970	14,51	0,87	2780
72	18	30,59	82	69,41	1,44	2040	25,85	1,26	2190	17,00	0,96	2540
62	20	33,42	80	66,58	1,31	1810	29,73	1,12	1780	19,20	1,01	2390
73	22	36,16	78	63,84	1,15	1430	32,08	1,07	1470	21,48	1,00	2310
73a	23	37,49	77	62,51	1,20	1360	39,45	1,08	1420	24,66	1,23	2350
63	25	40,11	75	59,89	1,28	1630				26,00	1,06	2100
63a	26	41,43	74	58,57	—	—				27,08	1,25	2250
										29,00	0,90	1670

Варка стекол и методика измерения электропроводности приведены в работе [6].

На рисунке 1 приведены данные по удельной электропроводности некоторых из исследованных стекол в виде графика $\lg \kappa - 1/T$. Для этих стекол (также и для остальных, не показанных на рисунке) зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ прямолинейная, причем данные при режиме

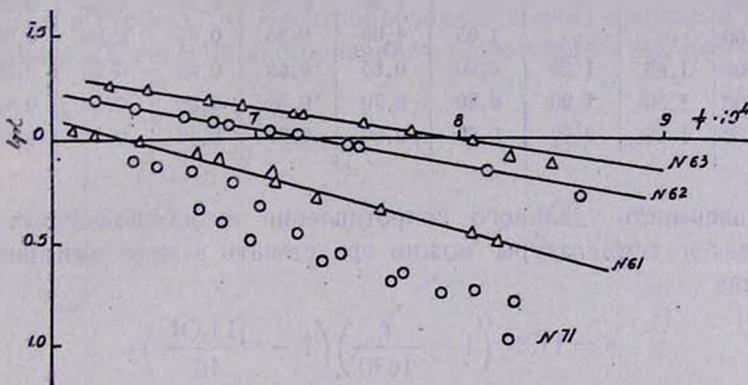


Рис. 1.

нагрева (темные точки) и охлаждения лежат на одной прямой. Исключение составляет стекло № 71, для которого имеет место отклонение от прямолинейной зависимости, а значения удельной электропроводности, полученные при режиме охлаждения, выше, чем при режиме нагревания. Соответствие этих данных достигается лишь при высоких температурах (1300—1400°C). Как выяснилось при измерении проводимости, стекло № 71 при температурах ниже 850°C кристаллизуется, что выражается в скачкообразном повышении сопротивления; поэтому следует полагать, что пониженная проводимость этого стекла является результатом происходящих предкристаллизационных процессов (в данном случае влияние самой кристаллизации исключается, так как наименьшая температура расплава при измерении была 950°C, то есть на 100° выше температуры кристаллизации). На существование предкристаллизационных процессов указывается в ряде работ [7].

В таблице 2 приведены значения удельного сопротивления измеренных стекол. Некоторый интерес представляет сопоставление постоянных A и B (табл. 1) уравнения

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

для литий-силикатных стекол с натрий-силикатными [8] и калий силикатными [6]. Из таблицы 1 видно, что постоянная A наибольшие значения имеет для литий-силикатных стекол, а наименьшие — для калий-силикатных. Четкой связи между содержанием щелочного оксида и величинами A и B нет, хотя и наблюдается снижение B с повышением концентрации щелочного оксида.

Таблица 2

t°С	Значения ρ в ом·см							
	С т е к л о							
	71	61	72	62	73	73а	63	63а
1000	—	—	—	1,30	0,90	0,75	1,00	0,75
1100	—	—	1,05	1,00	0,80	0,65	0,80	0,60
1200	1,45	1,20	0,90	0,85	0,65	0,55	0,70	0,50
1300	1,30	1,00	0,80	0,70	0,55	0,50	0,50	0,40
1400	1,25	0,90	0,60	0,60	0,50	0,40	0,45	0,40

Зависимость удельного сопротивления литий-силикатных стекол от состава и температуры можно представить в виде эмпирического уравнения

$$\rho = 11,37 \left(1 - \frac{t}{1630}\right) \left(1 - \frac{[Li_2O]}{46}\right), \quad (2)$$

где t — температура в °С, а $[Li_2O]$ — содержание окиси лития в стекле в мол. %. Это уравнение справедливо в температурном интервале 1100—1400°С при содержании Li_2O от 25 до 37 мол. %. Среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных по уравнению (2) не превышает 8%.

На рисунке 2 показана изотерма (при 1300°С) эквивалентной электропроводности в зависимости от концентрации щелочного иона для щелочно-силикатных стекол. Из рисунка видно, что данные для литиевых, натриевых и калиевых стекол составляют одну общую кривую с некоторым разбросом, увеличивающимся с повышением концентрации щелочных ионов. Для приведенной зависимости характерно повышение эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации щелочного иона. Аналогичное повышение λ для щелочно-боратных стекол Шартсис с сотрудниками объясняют наличием гротгусовского механизма проводимости, молчаливо допуская 100%-ную диссоциацию [9]. Не исключая возможности продвижения ионов в расплавленных стеклах по механизму Гротгуса, следует полагать, что в щелочно-силикатных стеклах повышение эквивалентной электропроводности с концентрацией щелочного иона происходит как за счет увеличения подвижности ионов, так и за счет возрастания степени диссоциации.

Исходя из имеющегося экспериментального материала по физико-химическому исследованию расплавленных силикатов и стекол, а также ряда теоретических воззрений на природу этих расплавов, можно представить три крайних случая состояния электропроводящей частицы в расплаве. 1) Связь электропроводящего атома с кислородом носит ковалентный характер — это эквивалентно образованию молекулярных групп. Для щелочно-силикатных расплавов молекулярные обра-

зования не являются характерными, хотя и не исключено наличие небольшого количества таких образований, которые увеличиваются с возрастанием температуры. 2) Связь электропроводящего атома с окружающими кислородными атомами носит ионный характер; при этом щелочной ион находится в глубокой энергетической яме. Это состояние электропроводящих частиц наиболее характерно для щелочных ионов в стеклах. 3) Электропроводящий ион находится в состоянии электролитической диссоциации, т. е. колебательная энергия иона

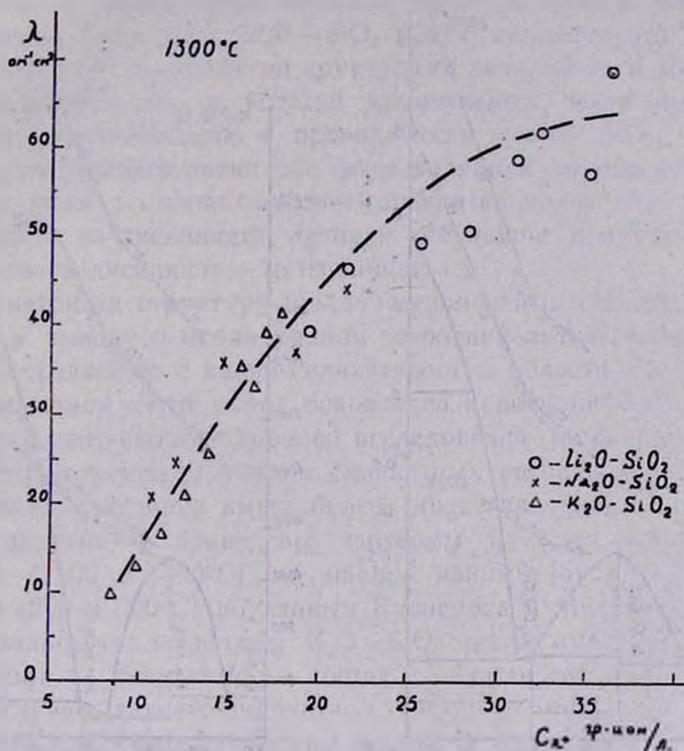


Рис. 2.

достаточна для преодоления сил взаимодействия с окружающими атомами. Это состояние, если исходить из наших представлений о механизме продвижения иона в твердом стекле, аналогично нахождению иона в междуузлии. Следует указать, что отсутствие четкого разграничения состояний электропроводящего иона иногда приводит к ошибочным представлениям о 100%-ной диссоциации расплавленных стекол. Кроме того, необходимо помнить, что понятие эквивалентной электропроводности взято из электрохимии водных растворов, где, имея в виду механизм электролитической диссоциации, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении имеет реальный физический смысл. Перенесение этого понятия из электрохимии водных растворов в электрохимию боратов и силикатов может привести к ошибочным выводам.

На рисунке 3 приведены изотермы $\lg \kappa$ для расплавленного состояния (1300°C) по нашим данным и для твердого состояния (200 и 300°) по данным Кузнецова [4]. Как видно из рисунка, общая закономерность изменения изотермы $\lg \kappa$ в зависимости от состава, выражающаяся в изломе прямых $\lg \kappa$ —состав в области дисиликата лития, сохраняется как для твердого, так и для расплавленного состояний.

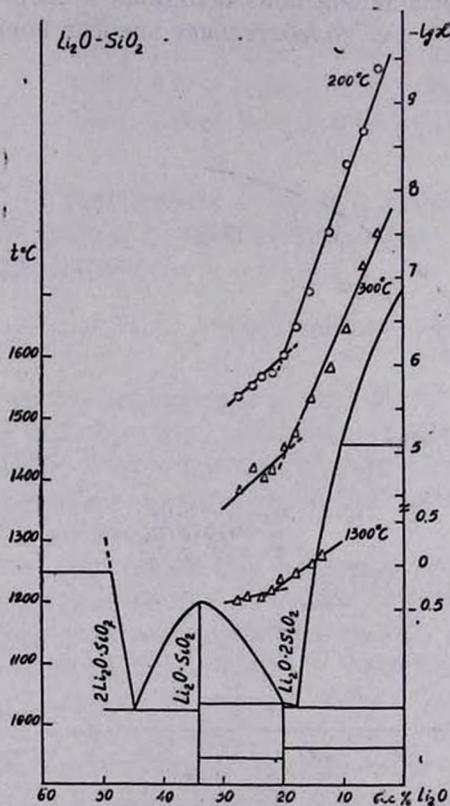


Рис. 3.

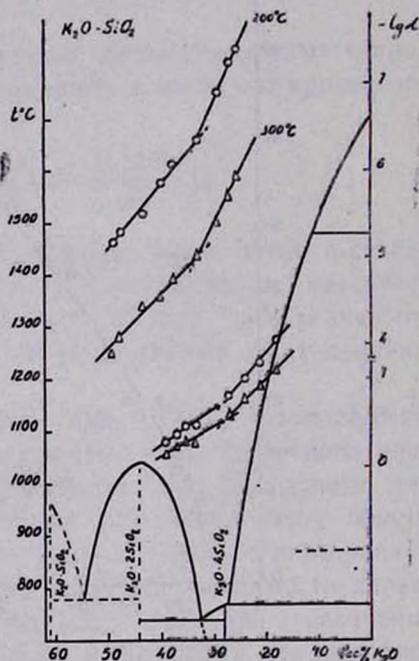


Рис. 4.

Таким образом, в рассматриваемом случае имеет место некоторое соответствие между диаграммой состояния и электропроводностью; при этом, в соответствии с правилом, выдвинутом Евстропьевым [10], излом изотерм $\lg \kappa$ для твердого состояния выражен отчетливее, чем для расплавленного. Наличие излома на изотермах $\lg \kappa$, согласно Евстропьеву [11], говорит о существовании в расплаве двух микрообластей составов. В рассматриваемом случае излом изотермы $\lg \kappa$ в области дисиликата лития указывает, что в этой точке происходит резкое изменение структуры литий-силикатных расплавов. В области составов, богатых кремнеземом, основным определяющим фактором движения электропроводящего иона является наличие кремне-кислородного каркаса, расслабленного ионогенными участками и переключением ковалентных связей. Повышение концентрации Li_2O ведет к увеличению количества ионогенных участков, к их сближению и сни-

жению энергии диссоциации. Фактически, в этой области составов (участок диаграммы от SiO_2 до $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) в расплаве имеется два микроучастка — солеобразный, богатый литием и близкий к структуре дисиликата лития, и стеклообразный, богатый кремнеземом и по структуре сходный с модификациями кремнезема. Дисиликат лития является той границей, где количество микрофазы, богатой кремнеземом, становится равным нулю, и при дальнейшем увеличении Li_2O образуется новая солеобразная фаза, сходная по структуре с метасиликатом лития. Таким образом, левее дисиликата лития (рис. 4) на диаграмме состояния $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ могут существовать две микрообласти структур, сходные со структурами дисиликата и метасиликата лития. Следовательно, в богатой кремнеземом части имеется одна „инертная“ по отношению к проводимости фаза — SiO_2 , в то время как левее дисиликата лития обе фазы являются переносчиками электричества. Этим и можно объяснить сравнительно быстрое увеличение проводимости до дисиликата лития и небольшое изменение ее в области составов дисиликат — метасиликат.

Рассматривая структуру щелочно-силикатных стекол, Урнес [12] приходит к выводу о неоднородном строении литий-силикатных расплавов по сравнению с калий-силикатными в области составов, богатых кремнеземом. Этот вывод основан на криоскопических данных и результатах рентгеноструктурного исследования щелочно-силикатных стекол. Рассмотрение структуры силикатных расплавов в зависимости от диаграммы состояния имеет более общее значение.

На рисунке 4 приведены изотермы $\lg \kappa$ для расплавленного состояния (1100 и 1300°C) по нашим данным [6] и для твердого состояния (200 и 300°C) по данным Кузнецова и Мельникова [13]. Из рисунка видно, что в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ также имеет место образование излома на прямых $\lg \kappa$ — состав в области тетрасиликата калия. Как и в случае литиево-силикатной системы, этот излом является результатом изменения структуры стекол (и расплавов) при увеличении содержания окиси калия.

Таблица 3

Стекло	$[M] \cdot 100$ г-ион $\text{Li}/\text{мл}$	λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кдж/моль	ΔS^* дж/моль $\cdot ^\circ\text{C}$	ΔZ^* кдж/моль
61	2,16	46,382	52,01	-10,51	68,54
72	2,57	48,657	38,94	-18,42	67,92
62	2,84	50,341	34,67	-20,85	67,47
73	3,11	58,551	27,33	-24,24	65,45
73а	3,24	61,690	25,96	-24,70	60,93
63	3,51	57,052	31,09	-22,10	65,85

В таблице 3 приведены значения эквивалентной электропроводности, теплосодержания (ΔH^*), энтропии (ΔS^*) и свободной энергии

(ΔZ^*) активации электропроводности при 1300°C , рассчитанные по формуле Бокриса с сотрудниками [2]. Как видно из таблицы, для исследованных расплавов характерны отрицательные значения ΔS^* и небольшое снижение свободной энергии активации при повышении концентрации иона лития. Величина ΔZ^* для литий-силикатных стекол близка к величине ΔZ^* для других щелочно-силикатных стекол. Например, для калий-силикатного стекла при концентрации иона калия 18 г-ион/л , $\Delta Z^* = 70,6 \text{ кДж/моль}$ [6].

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 30 V 1966

ՀԱՎԱՍԹ ՎԻՃԱԿՈՒՄ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ԵՐԶՆԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը $1000-1400^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում: Ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 աղյուսակում: Նույն աղյուսակում բերված են (1) հավասարման A և B գործակիցների արժեքները:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված սիստեմի $\lg x$ — բաղադրություն իզոթերմերը բեկվում են $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ քիմիական միացության մարզում, որը վկայում է այդ հալույթների միլրոանհամասեռության մասին: Նման բեկում նկատվում է և $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների $\lg x$ — բաղադրություն իզոթերմերի վրա: Վերջին դեպքում բեկումը համապատասխանում է $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ միացությանը:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված բաղադրությունների և ջերմաստիճանների դեպքում $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը կարելի է որոշել (2) բանաձևի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Дуброво, Стеклообразные силикаты лития, Наука, Москва—Ленинград, 1964.
2. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, I. W. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
3. S. Urnes, Class Ind., 40, 237 (1959).
4. А. Я. Кузнецова, ЖФХ, 33, 1492 (1959).
5. О. В. Мазурик, Тр. Ленинградского технолог. ин-та им. Ленсовета, 62 (1962).
6. К. А. Костянян, Е. А. Ерзникян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
7. А. И. Августинник, Тр. Ленинградского технолог. ин-та им. Ленсовета, 57, 5 (1959); В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, Сб. „Строение стекла“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1955.

8. *К. А. Костанян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 4 (1963).
9. *L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner*, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
10. *К. С. Евстропьев*, Сб. „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
11. *К. С. Евстропьев*, Изв. АН СССР (сер. физ.), 4, 616 (1940).
12. *S. Urnes*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 60, 85 (1961).
13. *А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова*, ЖФХ, 24, 1204 (1950).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.322+547.431.4

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРМЕТИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ К 2-ХЛОР-
 И 2,3-ДИХЛОРБУТЕНАМ-2. ПОЛУЧЕНИЕ 1-АЛКОКСИ-3-ХЛОР-2-
 МЕТИЛБУТЕНОВ-2

Г. М. МКРЯН, Ш. Л. МНДЖОЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и А. А. ПОГОСЯН

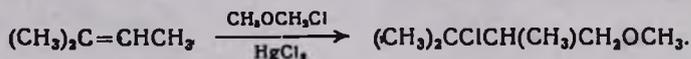
Осуществлено присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутенам-2. В результате получены 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутаны и 1-алкокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутаны. Из последних в чистом виде выделен только 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутан.

Дегидрохлорированием 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов получены 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2, из которых 1-метокси-3-хлор-2-метилбутен-2 получен также отщеплением молекулы хлора от 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. Омылением 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана получены метил-β-метоксиизопропилкетон и метилизопропенилкетон.

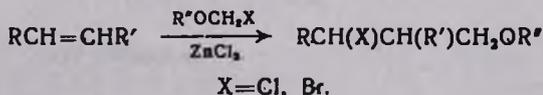
Все соединения, кроме 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2, получены впервые.

В литературе описаны многочисленные работы по присоединению хлорметилалкиловых эфиров к монозамещенным олефиновым углеводородам; сравнительно меньше имеется сообщений о присоединении к двузамещенным олефинам и их производным [1].

Эту реакцию с двузамещенным олефином (триметилэтиленом) осуществили впервые Штраус и Тилл, применяя в качестве катализатора сулему [2]:

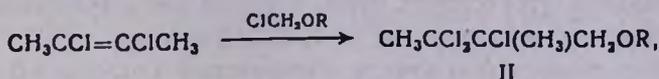
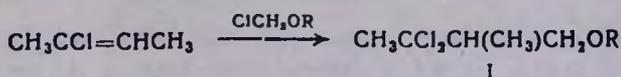


Позже в этой реакции в качестве катализатора вместо сулемы был использован хлористый цинк [3]:



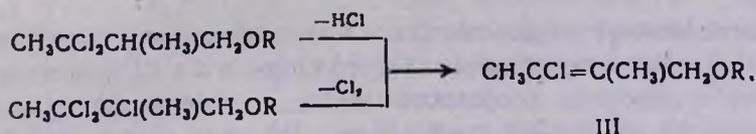
Проведено несколько работ по присоединению хлорметилалкиловых эфиров к некоторым галоидопроизводным этилена, например, к хлористому винилу [4], 1,2-дихлорэтилену и трихлорэтилену [5].

Нами впервые осуществлено присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутенам-2, приводящее к образованию 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов (I) и 1-алкокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутанов (II), соответственно:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$

и получение путем частичного дегидрохлорирования (I) и дегалондирования (II) соответствующих 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 (III)



Кроме 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2, полученного ранее Щегловой [6], все соединения (I—III) получены впервые.

Реакция хлорметилалкиловых эфиров с 2-хлорбутеном-2 (представляющим смесь двух геометрических изомеров [7]) проведена в присутствии хлористого цинка при 55—60° в течение 18 часов; соединения (I) получают с выходами 56—63,4%.

Реакцией омыления установлено положение атомов хлора в 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанах; омылением 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана 15%-ным водным раствором поташа получен метил-β-метоксизопропилкетон. Наряду с последним выделено также значительное количество продукта отщепления метилового спирта от метил-β-метоксизопропилкетона—метилизопропенилкетона. Физические константы полученных кетонов, а также температуры плавления семикарбазона метилизопропенилкетона и 3,4-диметил-N-(2,4-динитрофенил)пиразолина, полученного из метил-β-метоксизопропилкетона, совпали с литературными данными.

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2,3-дихлорбутену-2 (*транс*-изомер) осуществлялось в условиях, аналогичных присоединению к 2-хлорбутену-2. Из продуктов присоединения выделен только 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутан. Продукты конденсации хлорметилэтилового и высших алкилэфиров, из-за разложения при перегонке, даже при низких давлениях, выделить в свободном от примесей виде не удалось. Эти соединения при перегонке образуют низкокипящие продукты, которые ближе не исследовались.

Отщепление одной молекулы хлористого водорода от 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов осуществлялось действием спиртовых растворов едкого кали при нагревании на кипящей водяной бане в течение 10—12 часов. При этом получают 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2 с выходами 70,2—82,6%.

На примере окисления 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 водным раствором перманганата показано, что окисление 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 приводит к образованию уксусной кислоты и соответ-

ствующего алкоксихетона—метоксиацетона, что показывает положение-2 двойной связи; то же подтверждают данные ИК-спектра.

В продуктах отсутствует эфир, который мог образоваться отщеплением хлористого водорода из положений-3,4.

Показана также возможность образования 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 (с выходом 60%) из 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана при нагревании с цинковой пылью в этиловом спирте.

Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлорбутену-2. К смеси 0,5 моля хлорметилалкилового эфира и 2 г свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка в течение двух часов при перемешивании по каплям прибавлялось 0,5 моля смеси двух геометрически изомерных форм [7] 2-хлорбутена-2 (т. кип. 62—67° при 680 мм, n_D^{20} 1,4173). При этом наблюдается саморазогревание до 50°. После подачи всего количества хлорида реакционная смесь нагревалась при 55—60° в течение 7—8 часов, затем прибавлялся 1 г хлористого цинка, после чего нагревание и перемешивание продолжалось еще 10 часов. Реакционная смесь обрабатывалась водой (25 мл), масляный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки с масляным слоем сушились безводным хлористым кальцием. Фракционировкой выделялся соответствующий 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутан.

Выходы, физические константы и данные анализов полученных эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1

CH ₃ CCl ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OR									
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	63,4	67—69,5/20	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O	1,4460	1,0784	42,49	42,52	42,04	41,52
C ₂ H ₅	56,3	78—81/20	C ₇ H ₁₄ Cl ₂ O	1,4467	1,0683	46,24	45,903	38,42	38,38
C ₃ H ₇	53	90—94/17	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ O	1,4468	1,0500	50,61	50,521	36,15	35,67
C ₄ H ₉	56	100—103/14,5	C ₉ H ₁₈ Cl ₂ O	1,4485	1,0294	55,41	55,139	33,0	33,3

Омыление 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана. Смесь 68,4 г (0,4 моля) 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана, 110,4 г карбоната калия и 736 мл воды (15% раствор) перемешивалась и нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 14 часов (до прекращения выделения углекислого газа). К концу реакции масляный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром, масляный слой и эфирные вытяжки сушились сернокислым магнием. Фракционировкой выделен метилизопропенилкетон 11,42 г (34%), т. кип. 93—96° при

Таблица 2

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %					
						найдено	вычислено	C		H		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₁ H ₃	82,6	139—144/680	C ₈ H ₁₁ ClO	1,4495	1,0018	36,04	35,951	—	8,17	26,39	—	26,11	—
C ₂ H ₅	79,1	79—82/50	C ₇ H ₁₃ ClO	1,4465	0,9733	40,72	40,560	—	—	—	—	—	—
C ₃ H ₇	76	92—94/44	C ₆ H ₁₅ ClO	1,4443	0,9581	45,07	44,787	—	—	—	—	—	—
C ₄ H ₉	77,2	89—94/20	C ₅ H ₁₇ ClO	1,4440	0,9488	49,84	49,805	—	—	—	—	—	—

680 мм; n_D^{20} 1,4220, семикарбазон которого плавится при 173°. Полученные данные соответствуют литературным данным [8, 9].

Выделен также метил-β-метоксиизопропилкетон 16,7 г (36%), т. кип. 138—141° при 680 мм, n_D^{20} 1,4120; 3,4-диметил-N-(2,4-динитрофенил)пиразолин, полученный из него, плавится при 190°, что совпадает с литературными данными [8].

1-Алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2. К смеси 21 г (0,375 моля) едкого кали и 26 мл абсолютного этилового спирта прибавлялось 0,25 моля 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутана. После самопроизвольной реакции смесь нагревалась на водяной бане при перемешивании в течение 10—12 часов, затем обрабатывалась водой, после чего — эфиром. Эфирный слой отделялся, сушился безводным сернистым натрием. Фракционировкой выделялся соответствующий 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутен-2.

Выходы, физические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Окисление 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2. К 44,81 г (0,33 моля) 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 при охлаждении до 20° и перемешивании медленно прибавлялся раствор перманганата калия (164,2 г, 1,04 моля) и едкого кали (18,9 г, 0,33 моля) в 200 мл воды. После прибавления раствора смесь перемешивалась при комнатной температуре несколько часов, затем отфильтрована от выпавшей двуокиси марганца, последняя промыта несколько раз горячей водой.

Фильтрат экстрагирован эфиром. Водный слой выпарен досуха, сухой остаток промыт эфиром. Эфирные экстракты, соединенные вместе, высушены серноокислым натрием. Фракционировкой выделено 14,93 г метоксиацетона с т. кип. 110—112 при 680 мм, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 159—160°, что соответствует литературным данным [10].

Сухой остаток подкислялся концентрированной серной кислотой и экстрагировался эфиром. Отгонкой эфирного экстракта выделена уксусная кислота (15,3 г, 78,8%) с т. кип. 114—116° при 680 мм, n_D^{20} 1,370.

Присоединение хлорметилового эфира к 2,3-дихлорбутену-2. Реакция проведена в условиях, аналогичных присоединению хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлорбутену-2. Получено 31,4 г (30,8%) 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана (т. кип. 88—91° при 19 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,2631; M_{R_D} найдено 46,01, вычислено 46,15). Найдено %: Cl 51,3; $C_6H_{11}Cl_3O$. Вычислено %: Cl 51,9.

Аналогичным образом присоединены хлорметилэтиловый и -пропиловый эфиры, однако полученные продукты, из-за разложения при перегонке (4 мм), выделить в чистом виде не удалось.

Дехлорирование 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. К 7,84 г (0,12 моля) цинковой пыли и 35 мл абсолютного этилового спирта прибавлено 23,6 г (0,11 моля) 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов, после чего разбавлена водой, масляный слой отделен и высушен серноокислым натрием. Фракционировкой выделено 10,79 г фракции с т. кип. 139—143° при 680 мм, n_D^{20} 1,4500, соответствующей 1-метокси-2-хлор-3-метилбутену-2 (выход 70,1%).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 VI 1966

ՉՀԱՅԵՑԱՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿԱՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VIII. 2-ՔԼՈՐ- Ե 2,3-ԴԻՔԼՈՐՔՈՒՄԵՆ-2-ՆԵՐԻՆ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱԿԵԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ:
1-ԱԿԵՔՄԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼՔՈՒՄԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Շ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ, Է. Ե. ԿԱՊԼԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջին անգամ իրականացված է ըլորմեթիլալիլեթերների միացումը 2-քլոր- և 2,3-դիքլորքուտեն-2-ներին, որի հետևանքով ստացված են համապատասխանաբար 1-ակոքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլքուտաններ (56—63% ելքերով) և 1-ակոքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտաններ: 1-Ակոքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտաններից միայն 1-մեթոքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտանն է անշաղկապ մաքուր վիճակում, 30,8% ելքով:

1-Աալիօքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանների զեհիդրոքլորմամբ ստացված են 1-ալիօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտան-2-ներ (76,2—82,6% ելքերով), որոնցից 1-մեթօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտան-2-ը ստացված է նաև 1-մեթօքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլբուտանից, քլորի մեկ մոլեկուլ պոկելով:

1-Մեթօքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանի սապոնացմամբ ստացված են մեթիլ-β-մեթօքսիդոպրոպիլկետոն և մեթիլիդոպրոպենիլկետոն:

Բոլոր միացութիւնները, բացի 1-էթօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտանից, ստացված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Реакции и методы исследования орг. соед., т. 2, стр. 7. Госхимиздат, Москва, 1952 г.; С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 618 (1965).
2. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
3. Ш. Мамедов, Б. К. Зейналов, Изв. АН Азерб.ССР, 1950, № 8, 27; Б. К. Зейналов, там же, 1951, № 1, 47; Б. Ф. Пишнамаз-заде, Труды ин-та химии Груз.ССР, 1956, т. XII.
4. Германский патент 898.588 (1953); С. А., 52, 10143 (1958).
5. A. Balog, L. Bindacz, Stutta Univ. Babes-Bolyai Chem. 3, № 4, 165 (1958) [РЖХим 5Ж46 (1961)].
6. Н. Щеглова, Сборник статей „Синтез и полимеризация изопрена и хлоропрена“, Москва, 1938 г., стр. 37.
7. L. Navez, Bull. soc. chim. Belg., 39, 435 (1930); [С. А., 25, 2412' (1931)].
8. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацолян, ЖОХ, 25, 1111 (1955).
9. И. А. Фаворская, Н. Н. Копылов-Шахматов, ЖОХ, 27, 2406 (1957).
10. R. P. Marietta, J. L. Leech, J. Am. Chem. Soc., 71, 3558 (1949).

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 7,7-ДИХЛОРГЕПТЕН-6- И 9,9-ДИХЛОР-
 НОНЕН-8-ОВЫХ КИСЛОТ

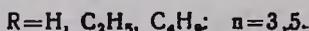
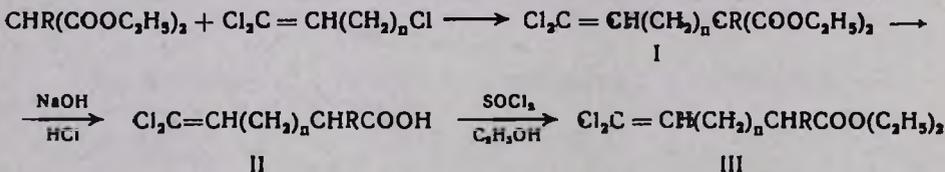
Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Взаимодействием 1,1,5-трихлорпентена-1 и 1,1,7-трихлоргептена-1 с алкилмалоновыми эфирами получены этиловые эфиры замещенных 2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6-, 2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот. Гидролизом и декарбоксилированием получены соответствующие замещенные 7,7-дихлоргептен-6- и 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты. Из них через хлорангидриды получены соответствующие этиловые эфиры.

В предыдущих работах [1] нами описывался синтез замещенных дихлораллилмалоновых эфиров и соответствующих уксусных кислот, для синтеза которых в качестве исходного вещества использовался один из продуктов теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом 1,1,1,3-тетрахлорпропан.

В данном сообщении описывается синтез этиловых эфиров 2-алкил-2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6-, 2-алкил-2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот, а также 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот и их этиловых эфиров. В качестве исходных веществ использовались 1,1,5-трихлорпентен-1 и 1,1,7-трихлоргептен-1, легко получаемые дегидрохлорированием продуктов теломеризации — 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 1,1,1,7-тетрахлоргептана.

Конденсацией 1,1,5-трихлорпентена-1 и 1,1,7-трихлоргептена-1 с замещенными малоновыми эфирами получены этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-2-карбэтокси-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот с выходами 55—60%.



Следует указать, что гидролиз эфиров I смесью уксусной и соляной кислот по прописи [3] протекает гладко только при R=H; в остальных случаях кислотный гидролиз не дает желательных результатов. Между тем, очень гладко протекает щелочной гидролиз.

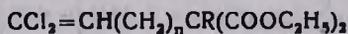
Экспериментальная часть

Этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овых кислот (I, n=3). К алкогoляту натрия, приготовленному из 200 мл абсолютного спирта и 11,5 г (0,5 г-атома) натрия, прибавляют 0,5 моля малонового или однозамещенного малонового эфира. Нагревают 30 минут, охлаждают и прибавляют 86,8 г (0,5 моля) 1,1,5-трихлорпентена-1. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (8—10 часов). После отгонки спирта остаток растворяют в возможно малом количестве воды, маслянистый слой отделяют от водного, водный — экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и высушивают над серноокислым магнием. После отгонки эфира этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овых кислот перегоняют в вакууме.

Аналогично из 0,5 моля малонового или алкилмалонового эфира и 100,8 г (0,5 моля) 1,1,7-трихлоргептена-1 получают этиловые эфиры 2-алкил-2-карбэтоксн-9,9-днхлорнонен-8-овых кислот (I, n=5).

Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	n	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H*	3	59,4	146—148/4	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ O ₄	1,1688	1,4647	70,20	69,95	23,83	23,90
C ₂ H ₅	3	54,6	161—163/5	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₂ O ₄	1,1292	1,4664	79,74	79,15	21,90	21,84
C ₄ H ₉	3	58,0	175—178/5	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ O ₄	1,1022	1,4663	88,72	88,35	20,62	20,11
H**	5	63,2	152—154/2,5	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₂ O ₄	1,1403	1,4659	78,92	79,15	21,92	21,84
C ₂ H ₅	5	56,8	169—171/3	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ O ₄	1,1090	1,4682	88,48	88,35	20,44	20,11
C ₄ H ₉	5	58,5	175—177/5	C ₁₈ H ₃₀ Cl ₂ O ₄	1,0763	1,4665	98,09	97,55	19,10	18,64

* По литературным данным [3] т. к. 122—123°/1,5 мм, n_D²⁰ 1,4650, d₄²⁰ 1,1693.

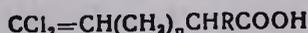
** По литературным данным [3] т. к. 142—143°/1 мм, n_D²⁰ 1,4603, d₄²⁰ 1,1341.

2-Замещенные 7,7-днхлоргептен-6-овые кислоты (II, n=3). К 40%-ному раствору 8,4 г (0,21 моля) едкого натра прибавляют 0,07 моля этилового эфира 2-алкил-2-карбэтоксн-7,7-днхлоргептен-6-овой кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане в продолжение 3—4 часов. Затем при охлаждении растворяют в воде, непрореагировавшую часть вещества извлекают эфиром, а водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой. Полученный маслянистый слой отделяют, а водный — экстрагируют эфиром. Из соединен-

ных экстрактов отгоняют эфир, а остаток нагревают под уменьшенным давлением до прекращения выделения углекислого газа. После охлаждения растворяют в разбавленном растворе едкого натра. Щелочной раствор экстрагируют эфиром, а затем подкисляют соляной кислотой. Выделившееся масло отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, и соединенные экстракты промывают водой и сушат над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Аналогично получены 2-замещенные 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты (II, $p=5$), константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	n	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H*	3	86,4	146—148/5	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂	1,2455	1,4866	45,15	45,18	35,24	35,00
C ₂ H ₅	3	74,0	165—168/6	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	1,1741	1,4806	54,40	54,38	31,91	31,55
C ₄ H ₉	3	85,5	165—168/3	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₂	1,1290	1,4808	63,62	63,58	28,50	28,06
H**	5	80,0	152—153/5	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	1,1759	1,4842	54,71	54,38	31,66	31,55
C ₂ H ₅	5	75,0	166—168/4	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₂	1,1226	1,4780	63,75	63,58	28,14	28,06
C ₄ H ₉	5	71,2	178—180/4	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₂	1,0903	1,4772	72,82	72,78	25,32	25,26

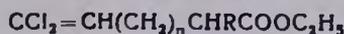
* По литературным данным [3] т. к. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,4872, d_4^{20} 1,2479.

** По литературным данным [3] т. к. 132—133°/1 мм, n_D^{20} 1,4848, d_4^{20} 1,1806.

Этиловые эфиры 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- и 2-алкил-9,9-дихлорнонен-8-овых кислот (III). Смесь 0,05 моля 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6- или 2-алкил-9,9-дихлорнонен-7-овой кислоты и 10—15 мл хлористого тионила нагревают на водяной бане 20—30 минут. Затем избыток хлористого тионила отгоняют и к остатку прибавляют 20—30 мл безводного спирта. Смесь нагревают на водяной бане около 3 часов. После отгонки избытка спирта остаток перегоняют в вакууме.

Константы приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	n	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	3	98,0	98—100/4	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	1,1515	1,4664	54,11	54,50	31,83	31,55
C ₂ H ₅	3	97,0	108—110/4	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ O ₂	1,0832	1,4612	63,90	63,70	28,11	28,06
C ₄ H ₉	3	96,5	125—128/3	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₂	1,05337	1,4630	73,42	72,90	25,32	25,26
H	5	98,5	121—122/4	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ O ₂	1,1008	1,4672	63,76	63,70	28,18	28,06
C ₂ H ₅	5	98,0	143—144/6	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₂	1,0648	1,4652	72,94	72,90	25,38	25,26
C ₄ H ₉	5	97,5	160—162/4	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂ O ₂	1,0346	1,4640	82,08	82,10	22,15	22,99

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 19 V 1966

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ 7,7-ԴԻՔԼՈՐԶԵՊՏԵՆ-6- եվ 2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ
9,9-ԴԻՔԼՈՐՆՈՆԵՆ-8-ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Յ. ԴԱՂՅԱՆ

Ա մ փ ր փ ր փ ր փ

1,1,5-Տրիքլորպենտեն-1-ը և 1,1,7-տրիքլորհեպտեն-1-ը տեղակալված մալոնաթթուների դիէթիլային էսթերների հետ կոնդենսելով սինթեզել ենք 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-7,7-դիքլորհեպտեն-6- և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների էթիլային էսթերները, որոնց հիդրոլիզով և դեկարբօքսիլմամբ ստացել ենք համապատասխան քացախաթթուները, իսկ սրանց էսթերացումով՝ համապատասխան էթիլային էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966).
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 988.
3. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. А. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 44.

СТРОЕНИЕ ФЛОРИПАВИНА

А. Л. МНДЖОЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН и А. Р. МКРТЧЯН

Переходом к тебаину доказана принадлежность флорипавина к морфинановым алкалоидам, а также возможная идентичность его с салутаридином.

Алкалоид флорипавин $C_{19}H_{21}NO_4$ — правовращающее фенольное основание, содержащее третичный азот с метильной группой и две метоксильные группы. Впервые он был выделен из закавказского вида мака *Papaver floribundum* Коноваловой, Юнусовым и Ореховым [1] и ими же охарактеризован.

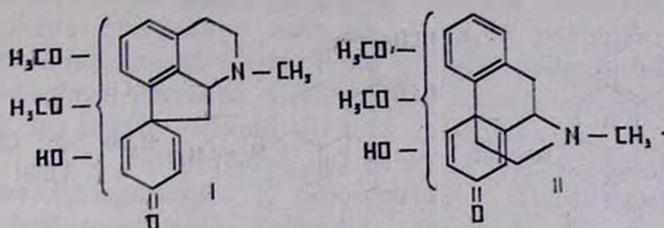
Впоследствии этот алкалоид был обнаружен также в маке *Papaver fugax* [2], относящемся к той же секции *Miltanthe*.

Сравнивая развернутые формулы флорипавина, $C_{19}H_{21}O(NCH_3)(OCH_3)_2(OH)$, и тебаина, $C_{19}H_{21}O(NCH_3)(OCH_3)_2$ и принимая во внимание образование оптически активного вещества при кипячении флорипавина с укусным ангидридом, Юнусов [3] пришел к выводу о близости скелетов этих алкалоидов.

С целью выяснения структуры флорипавина мы исследовали первым делом ИК- и УФ-спектры основания. ИК-спектр флорипавина содержит интенсивные полосы поглощения (при 1678, 1646, 1620 cm^{-1}), характерные для *n*-циклогексадиеновой группировки [4]. Кривая УФ-спектра указывает на принадлежность алкалоида к изохинолиновым основаниям [5] и подтверждает существование в структуре флорипавина *n*-циклогексадиенового кольца (абсорбция при 240 $m\mu$) [4].

Присутствие кетонной группы было окончательно доказано получением оксима флорипавина, а наличие еще и двух двойных связей — присоединением шести атомов водорода при гидрировании флорипавина над платиновой чернью, приводящем к гексагидрофлорипавину (VIII).

Известно два типа алкалоидов, производных изохинолина, содержащих циклогексадиеновую группировку — тип проапорфина и тип проморфинана, и, согласно приведенным данным, для флорипавина возможны две структуры (I и II):



Окисление флорипавина перманганатом калия как в кислой, так и в нейтральной среде не дало положительного результата, в то время как при окислении *o*-метилфлорипавина (III), полученного метилированием флорипавина диазومتаном, из реакционной смеси была выделена гемипиновая кислота (IV). Образование последней показало, что фенольный гидроксил и одна метоксильная группа флорипавина находятся при ароматическом ядре, а другая метоксильная группа связана с циклогексадиеноновым кольцом.

В спектре ЯМР флорипавина обнаруживаются (рис. 1) сигналы двух циклогексадиеноновых протонов. Для структуры I следовало бы ожидать сигналы трех циклогексадиеноновых протонов, выраженных из-за спин-спиновых взаимодействий в виде мультиплетных пиков при 6,79; 6,33; 5,92 м. д. [6].

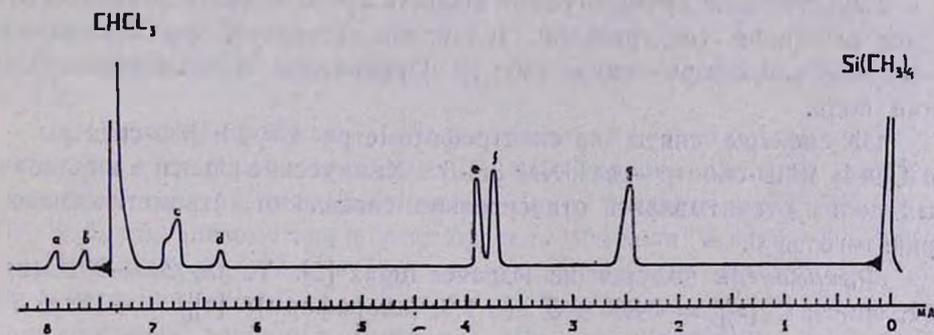
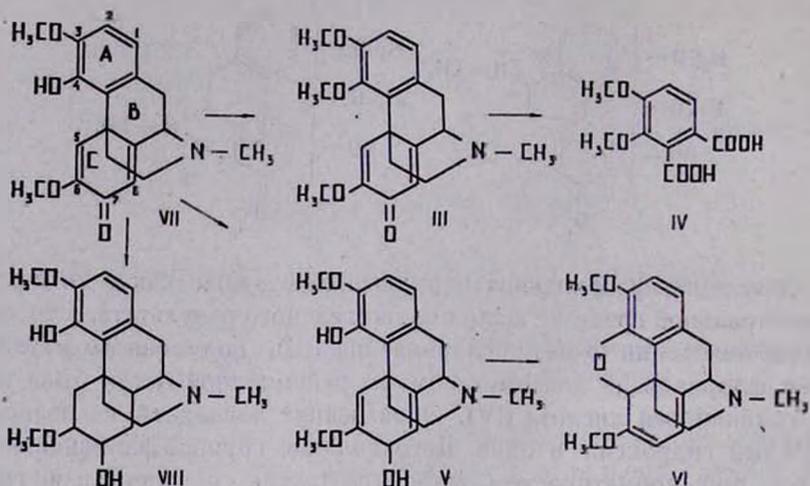


Рис. 1. ЯМР спектр флорипавина в хлороформе. а — OH; б — H₅; в — H₁ и H₂; д — H₆; е — CH₂ (C); ф — CH₂ (A); г — N—CH₃.

При восстановлении флорипавина боргидридом натрия получается спирт флорипавинол (V), который в водно-кислой среде легко подвергается циклизации с образованием тебаина (VI).

Для флорипавина, следовательно, будет единственно правильной формула (VII), хорошо объясняющая все его превращения и свойства.

Структурная формула VII отражает также строение алкалонда салутаридина, выделенного из растений *Croton salutaris* и *Papaver somniferum*, а также синтезированного Бартоном с сотрудниками из тебаина [7]:



Совпадение физико-химических характеристик флорипавина и салутаридина, а также сходное превращение обоих алкалоидов в тебаин, свидетельствуют об их идентичности.

Экспериментальная часть

Качественная хроматография веществ проводилась в тонком слое окиси алюминия (нейтральной, II степени активности по Брокману) в системе хлороформ—спирт (30:1). Проявление производилось парами йода.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10; УФ-спектры — на СФ-4; ЯМР-спектр — на JNM-3H-60. Химические сдвиги в миллионных долях отсчитывались относительно сигнала от тетраметилсилана, принятого за 0.

Флорипавин получен из *Paraver fugax* [2]. Т. пл. 200—201° (из абс. спирта). $[\alpha]_D^{18} = +88 \pm 5^\circ$ (с 1,9; хлороформ); $[\alpha]_D^{18} = +110 \pm 5^\circ$ (1,66, спирт). R_f 0,49.

УФ-спектр (спиртовый раствор): λ_{\max} 240, 277 $m\mu$ ($\lg \epsilon$ 4,23, 3,78), λ_{\min} 226, 270 $m\mu$ ($\lg \epsilon$ 4,04; 3,68). ИК-спектр (в брикетах с KBr): 3580 (ОН), 1678 (C=O), 1646, 1620 (двойные связи, сопряженные с карбонилом), 1492, 1288, 1215 cm^{-1} .

Найдено %: С 69,75; 69,90; Н 6,45; 6,31; N 4,58; 4,50; OCH₃ 18,11; 18,69; ОН 5,41; М 326,5; 326,9 (потенциметрия). C₁₉H₂₁NO₄. Вычислено %: С 69,71; Н 6,46; N 4,28; 2OCH₃ 18,86; ОН 5,19; М 327,39.

Йодметилат флорипавина, игловидные кристаллы с т. пл. 215—216° (из абс. спирта). По [1] т. пл. 220—221°. Найдено %: J 27,41; 27,58; C₁₉H₂₁NO₄·CH₃J. Вычислено %: J 27,04.

Оксим флорипавина. 0,1 г солянокислого гидроксилamina прибавили к раствору 0,2 г флорипавина и 3 мл пиридина. Смесь нагрели

вали 1 час при 80°, оставили стоять 24 часа при комнатной температуре, и пиридин отогнали в вакууме. Остаток растворили в 30 мл воды, подщелочили водным аммиаком и экстрагировали эфиром. При сгущении эфирного раствора выпало 0,1 г кристаллического оксима, с т. пл. 222° (из спирта—эфира). R_f 0,13. Найдено %: С 67,00; Н 6,43; N 8,51; $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: С 66,65; Н 6,47; N 8,18.

О-Ацетилфлорипавин. К раствору 0,3 г флорипавина в 3 мл пиридина прибавили 3 мл уксусного ангидрида. Смесь оставили стоять 48 часов при комнатной температуре, пиридин и уксусный ангидрид отогнали в вакууме. Оставшееся бесцветное масло растворили в 10 мл воды и подщелочили водным аммиаком. Выпавшие белые игольчатые кристаллы отделили. После перекристаллизации из смеси ацетон—эфир получили 0,23 г кристаллического О-ацетилфлорипавина с т. пл. 171—172°.

$[\alpha]_D^{18} = +129^\circ \pm 5^\circ$ (С 0,66; этанол). R_f 0,58. Найдено %: С 68,48; 68,55; Н 6,71; 6,49; N 4,05; $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено %: С 68,31; Н 6,33; N 3,82.

Гексагидрофлорипавин. 0,3 г флорипавина растворили в 25 мл этанола и гидрировали в присутствии платиновой черни. По истечении 30 минут поглощение водорода полностью закончилось. Всего поглощено 68,3 мл H_2 , что соответствует 6 атомам водорода на молекулу флорипавина. Гексагидрофлорипавин легко растворим в спиртах, трудно — в ацетоне и эфире. Т. пл. 218° (из смеси ацетон—этанол). Выход 0,22 г, $[\alpha]_D^{18} = +49^\circ \pm 5^\circ$ (с 0,91; этанол). R_f 0,23. Найдено %: С 68,17; Н 8,44; N 4,22; $C_{19}H_{27}NO_4$. Вычислено %: С 68,44; Н 8,13; N 4,2.

О-Метилфлорипавин. 1,8 г флорипавина суспендировали в 20 мл метанола, к суспензии прибавили 50 мл эфирного раствора диазометана (из 7 г нитрозометилмочевины). Смесь оставили на 20 часов при 10°, избыток диазометана и растворитель удалили в вакууме. Оставшееся масло растворили в 100 мл эфира, эфирный раствор промыли 5%-ным едким натром и высушили над безводным сульфатом натрия. При сгущении эфирного раствора выпала светложелтая кристаллическая масса О-метилфлорипавина. Выход 1,72 г. После трехкратной перекристаллизации из смеси метанол—эфир получены бесцветные призматические кристаллы с т. пл. 147—148°. $[\alpha]_D^{21} = +79^\circ \pm 5^\circ$ (с 1,21; хлороформ); легко растворим в хлороформе, ацетоне, спиртах, трудно — в эфире. R_f 0,55.

УФ-спектр (спиртовый раствор) λ_{max} 238,278 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 4,31; 3,79); λ_{min} 230,273 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 4,27; 3,76). ИК-спектр (в брикетах с KBr) 1672, 1644, 1625 (циклогексадиеноновое кольцо), 1487, 1285, 1210 cm^{-1} .

Найдено %: С 70,59; 70,71; Н 6,46; 6,88; N 4,22; OSN_2 27,01 М 339,2; 340,6 (потенциометрия). $C_{20}H_{23}NO_4$. Вычислено %: С 70,36; Н 6,79; N 4,10; 3 OSN_2 27,27; М 341,4.

Пикрат О-метилфлорипавина иглы с т. пл. 206—208° (из этанола).

Окисление *O*-метилфлорипавина. 0,9 г *O*-метилфлорипавина растворили в 50 мл ацетона и при перемешивании и кипячении окислили 5,9 г перманганата калия, растворенного в 300 мл воды, в течение 3,5 часов. Смесь оставили стоять 14 часов при комнатной температуре, обесцветили несколькими каплями формалина и отфильтровали. Осадок двуокиси марганца прокипятили с 2%-ным едким кали и отфильтровали. Фильтраты объединили, упарили до объема 30 мл, подкислили концентрированной соляной кислотой и многократно экстрагировали эфиром. Эфир упарили, остаток, светлокориичневую кристаллическую кашу, растворили в 2 мл горячей воды. При охлаждении выпали бледнорозовые игольчатые кристаллы, которые после перекристаллизации из ацетона имели т. пл. 176—178°. Выход 0,13 г. 0,1 г полученной кислоты растворили в 5 мл этанола и смешали с 10 мл спиртового раствора этиламина. Смесь оставили стоять 18 часов, затем кипятили 2 часа, и растворитель упарили досуха. Остаток дважды перекристаллизовали из метанола. Выход 0,05 г этилимида с т. пл. 86—87°. Найдено %: N 6,29; $C_{11}H_{13}NO_4$. Вычислено %: N 5,95.

Смешанные пробы кислоты и этилимида с гемипиновой кислотой и ее этилимидом, полученными при окислении наркотина, не дали депрессии при плавлении.

Восстановление флорипавина $NaBH_4$. Флорипавинол. 0,5 г флорипавина растворили в 20 мл метанола, к раствору добавили небольшими порциями в течение 2 часов 1,5 г боргидрида натрия. Смесь оставили стоять 20 часов при комнатной температуре, упарили досуха, остаток смешали с 50 мл воды и экстрагировали хлороформом. Оставшееся после удаления хлороформа бесцветное масло закристаллизовали растиранием с 10 мл ацетона. Получили 0,38 г белых призматических кристаллов с т. пл. 198—214°. После трехкратной перекристаллизации в метаноле получили 0,23 г бесцветных кристаллов флорипавинола с т. пл. 228—229° (разложение). $[\alpha]_D^{18} = +61 \pm 5^\circ$ (с 0,89; этанол). R_f 0,37. Найдено %: C 69,49; H 6,82; N 4,22; OH 10,89. $C_{11}H_{13}NO_4$. Вычислено %: C 69,28; H 7,03; N 4,25; OH 10,38.

Циклизация флорипавинола. Тебаин. 0,15 г флорипавинола растворили в 8 мл 2 н HCl и после стояния 1 час при комнатной температуре подщелачили 20%-ным едким натром. Щелочной раствор трижды промыли хлороформом, порциями по 50 мл. Хлороформный раствор сгустили до объема 27 мл и хроматографировали на колонке с 50 г окиси алюминия (нейтральной, степ. акт. II по Брокману). Колонку промывали хлороформом, собирая фракции по 5 мл. Из фракций 5—11 получили 0,056 г основания с т. пл. 191—192° (из метанола). R_f 0,63. Основание идентифицировали с тебаином плавлением смешанных проб, хроматографически и сравнением ИК-спектров.

ՃՆՈՐԻՊԱՎԻՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՐԸ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ և Ա. Ռ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պարզված է կակաչի հայկական տեսակներից (*Papaver floribundum*)
և (*Papaver fugax*) անջատված ֆլորիպավին ալկալոիդի կառուցվածքը:

Ֆլորիպավինի ԻԿ, ՈՒՄ և ԿՄՌ սպեկտրների ուսումնասիրությունը,
ինչպես և նրա օքսիդացման ու վերականգման պրոդուկտների կառուցվածք-
ները ցույց են տվել, որ ֆլորիպավինը պատկանում է մորֆինանային ալկա-
լոիդների շարքին:

Թեթյալինին անցումը վերջնականապես ապացուցում է ֆլորիպավինի
կառուցվածքը և, հետևաբար, սալուտարիդին ալկալոիդի հետ նրա հնարավոր
նույնությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Коновалова, С. Ю. Юнусов, А. П. Орехов, ЖОХ, 7, 1797 (1937).
2. С. Ю. Юнусов, В. А. Мнацаканян, С. Т. Акрамов, ДАН Уз. ССР, 8, 43 (1961).
3. С. Ю. Юнусов, „Об алкалоидах ряда тетрагидроизохинолина и фенантридина“. Диссертация, Ташкент, 1949.
4. R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. Herzog, W. Phillipsborn, C. Planta, A. Fürst, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 48, 94 (1965).
5. A. W. Sangster, K. L. Stuart, Chem. Rev., 65, 69 (1965).
6. A. R. Battersby, T. H. Brown, J. H. Clements, J. Chem. Soc., 1965, 4550.
7. D. H. R. Barton, G. W. Kirby, W. Steglich, G. M. Thomas, A. R. Battersby, T. A. Dobson, H. Ramuz, J. Chem. Soc., 1965, 2423.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 532.5+66.023+661.683+677.044.312

КАРБОНИЗАЦИЯ РАСТВОРА МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ
 В ПЕННОМ АППАРАТЕ

1. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ В ПРЯМОТОЧНОМ
 ПЕННОМ АППАРАТЕ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Я. ТАРАТ и М. А. САФАРЯН

Выяснена закономерность гидродинамического взаимодействия между газом и жидкостью в прямоточном пенном аппарате, зависящая от многих факторов: скорости газа, интенсивности потока жидкости, физических параметров газа и жидкости, давления газа и их влияния на характер двухфазного слоя. Выведены критериальные уравнения гидродинамики и гидравлического сопротивления газожидкостной системы в прямоточном пенном аппарате.

Исходным сырьем для исследования служил девятиводный метасиликат натрия — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Нефелиновый сиенит подвергается химическому обогащению обработкой в автоклавах равновесными концентрированными растворами едкого натра и кали. При этом часть кремнезема породы переходит в раствор. После фильтрации пульпы выделяется щелочнокремнеземистый раствор, из которого кристаллизуется девятиводный метасиликат натрия. При карбонизации раствора последнего углекислым газом скорость поглощения определяется скоростью диффузии в жидкой и газовой пленках; следовательно, при выборе аппарата нужно ориентироваться на возможность создания максимальной поверхности соприкосновения жидкости с газом и интенсивного перемешивания раствора.

Из различных способов интенсификации процесса взаимодействия газожидкостных систем наиболее эффективными являются те, которые основываются на значительном увеличении межфазной поверхности, на резком уменьшении диффузионного сопротивления и на непрерывном обновлении поверхности контакта фаз. Таким способом является значительная турбулизация газожидкостной системы. Следовательно, применяя значительные скорости газа, можно создать на ситчатой тарелке качественно новый режим, при котором слой барботажа полностью отсутствует, а вся жидкость находится на решетке в виде подвижной пены, обладающей динамической устойчивостью. Этот режим называется пенным, а аппарат, в котором он осуществляется, пенным аппаратом. Пенные аппараты для обработки газов и жидкостей, разработанные в ЛТИ им. Ленсовета под руководством профессора Позина, имеют ряд преимуществ над аппаратами барботажного и других типов [1].

Для карбонизации раствора метасиликата натрия разработан прямоточный пенный аппарат, исключаящий накопление силикагеля на стенках. Такой аппарат целесообразен ввиду возможности иметь в нем заполненные пеной полки в достаточно широком диапазоне колебаний скорости газа и производительности. Прямоточные пенные аппараты идентичны аппаратам провального типа, только подача раствора в них производится на первую снизу полку, а отводится он с верхней полки.

Гидродинамические условия подобия. Общие закономерности гидродинамического взаимодействия между газом и жидкостью в прямоточном пенном аппарате зависят от многих факторов, таких, как скорость газа, интенсивность потока жидкости, физические параметры газа и жидкости, давление газа и др. Их влияние на характер двухфазного слоя можно установить на основе анализа условий и характера взаимодействия сред в этом слое посредством описания его известными дифференциальными уравнениями гидродинамики [2, 3].

В двухфазовом слое, кроме поступательных движений потоков, имеют место интенсивные турбулентные пульсации фаз различного направления и величины. Поэтому можно описать отдельно потоки газа и жидкости в этой системе [3].

Вывод уравнений для условий двухфазного слоя можно произвести на основе законов для однофазной среды [4]. Однако в этом случае вывод уравнений должен отличаться, как это рекомендует Мухленов, введением множителей, отражающих состав двухфазного слоя φ_r и $\varphi_{ж}$. Для удобства практического применения объемную долю газа φ_r и жидкости $\varphi_{ж}$ можно выразить в уравнении через удельную высоту пены $\frac{H}{h_0}$ или обратную ей величину $\frac{h_0}{H}$, зная что:

$$H_{уд.} = \frac{H_n}{h_0} = \frac{V_n}{V_{ж}}, \quad (1)$$

где $H_{уд.}$ — удельная высота пены, H_n — высота слоя пены, h_0 — высота исходного слоя жидкости, $V_{ж}$ — объем жидкости, из которой образуется пена, V_n — объем пены.

$$\varphi_r = \frac{H - h_0}{H} = 1 - \frac{h_0}{H}, \quad (2)$$

$$\varphi_{ж} = \frac{h_0}{H}.$$

Уравнение непрерывности потока газа и жидкости отражает закон сохранения массы в пенном слое при неразрывности потока в период пуска или изменения режима пенного аппарата; в векторной форме имеем уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \left[\rho_r \left(1 - \frac{h_0}{H} \right) \right]}{\partial \tau} + \operatorname{div} \left[\rho_r \cdot \omega_r \cdot \left(1 - \frac{h_0}{H} \right) \right] = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{h_0}{H} \right)}{\partial \tau} + \frac{h_0}{H} \cdot dtv(\omega_{ж}) = 0. \quad (4)$$

При установившемся движении потоков из уравнений (3) и (4) выпадает временной член; оно приобретает следующий вид:

$$\rho_{г} \cdot \varphi_{г} \frac{\partial (\omega_{гy})}{\partial y} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial (\omega_{гy})}{\partial y} = 0, \quad (5)$$

$$\varphi_{ж} \cdot \frac{\partial (\omega_{жy})}{\partial y} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial (\omega_{жy})}{\partial y} = 0. \quad (6)$$

Уравнение движения основано на законе количества движения массы газа и жидкости относительно элементарного объема двухфазного слоя. Согласно этому закону, изменение количества движения массы газа или жидкости, находящихся в элементарном объеме, за единицу времени равно геометрической сумме внешних сил, действующих на эту массу.

Движение газа и жидкости в проточном пенном аппарате, взаимодействие фаз в параллельном потоке газа и жидкостей происходит под напором снизу вверх. Равнодействующая сила тяжести давления и трения равна произведению массы, находящейся в элементарном объеме параллелепипеда, на ее ускорение, которое выражается субстациональной производной $\frac{D\omega_{ж}}{d\tau}$, согласно закону количества движения равнодействующих сил; тогда уравнения движения для жидкостей в проекции на оси X , Y , Z будут следующими:

$$\begin{aligned} \rho_{ж} \frac{D \cdot \omega_{жx}}{d\tau} &= \mu_{ж} \nabla^2 \cdot \omega_{жx} - \frac{dp_{ж}}{dx}, \\ \rho_{ж} \frac{D \cdot \omega_{жy}}{d\tau} &= \mu_{ж} \nabla^2 \cdot \omega_{жy} - \frac{dp_{ж}}{dy} - \rho_{ж} \cdot g, \\ \rho_{ж} \frac{D \cdot \omega_{жz}}{d\tau} &= \mu_{ж} \nabla^2 \cdot \omega_{жz} - \frac{dp_{ж}}{dz} \end{aligned} \quad (7)$$

для неустановившегося режима работы проточного пенного аппарата.

При установившемся режиме можно считать, что скорости жидкости постоянны во времени и в пространстве, поэтому, пренебрегая конвективной частью субстациональной производной, уравнения движения можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{ж}}{\partial x} &= \mu_{ж} \nabla^2 \cdot \omega_{жx}, \\ \rho_{ж} g + \frac{\partial p_{ж}}{\partial y} &= \mu_{ж} \cdot \nabla^2 \cdot \omega_{жy}, \\ \frac{\partial p_{ж}}{\partial z} &= \mu_{ж} \cdot \nabla^2 \cdot \omega_{жz}. \end{aligned} \quad (8)$$

Из этих уравнений видно, что силы трения компенсируются за счет перепада давления. Максимальное трение имеет место в вертикальном направлении; это не что иное, как существующие по оси силы трения, вызванные параллельным потоком газа и жидкости.

Уравнение движения по осям X и Z однотипное. По этим осям перепада давления фактически нет, так как в аппарате имеет место массовое поступательное движение. Поэтому сила трения по осям X и Z возникает только за счет турбулентной пульсации.

Для анализа процесса можно принять движение жидкости одномерным, соответствующим поступательному движению, параллельному оси Y . Тогда $\omega_{xz} = \omega_{zx} = 0$, и уравнения (8) принимают соответствующий вид:

$$\frac{\partial p_{ж}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p_{ж}}{\partial z} = 0. \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что давление в жидкости по направлению осей X и Z является постоянным, следовательно, члены $\mu_{ж} \cdot \nabla^2 \cdot \omega_{жx}$ и $\mu_{ж} \cdot \nabla^2 \cdot \omega_{жz}$ в уравнениях можно исключить, что не вызывает значительной погрешности в численных расчетах.

Уравнения (8) по оси Y выражают равенство сил давления, вызывающих ускорение жидкости в пенной среде и противодействующих трению. Взаимодействие сил в движущемся газе выражается следующим образом: принимая движение газа одномерным и параллельным оси Y , получаем систему уравнений, приближенно отражающих взаимодействующие силы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{г}}{\partial x} &= 0, \\ \rho_{г} \cdot \omega_{гy} \frac{\partial \omega_{гy}}{\partial y} &= \rho_{г} \frac{\partial^2 \omega_{гy}}{\partial y^2} - \frac{\partial p_{г}}{\partial y} - \rho_{г} \cdot g, \\ \frac{\partial p_{г}}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Можно отметить также, что для напорного течения газа снизу вверх (по оси Y) перепад давления в горизонтальной плоскости слоя пены (по осям X и Z) должен быть незначительным, что и доказывает приближенной формулой (10), отражающей тот факт, что при прохождении газа в слое снизу вверх (по оси Y) в пенном слое, по существу, происходит работа силы давления против силы трения, так как остальные силы незначительны.

Составленных уравнений и краевых условий недостаточно для аналитического решения задачи, но эти уравнения позволяют установить функциональные зависимости между определяемыми и определяющими параметрами с помощью теории подобия.

Для вывода уравнений движения и вычисления физического смысла их членов в различных условиях удобно использовать декар-

товую координатную форму. В дальнейшем, для удобства применения уравнений движения Навье-Стокса, выразим их и в более компактной векторной форме:

$$\frac{\partial \omega_r}{\partial \tau} + (\omega_r \cdot \text{grad}) \cdot \omega_r = \nu_r \nabla^2 \cdot \omega_r + \frac{1}{3} \nu_r \cdot \text{grad} \cdot \text{div} \omega_r - \frac{1}{\rho_r} g \cdot \text{grad} p - g. \quad (11)$$

Для несжимаемой жидкости при установившемся режиме уравнение упрощается, так как в данном случае отпадает временный член и $\frac{\partial \omega_{ж}}{\partial \tau}$.

В выражении для сил внутреннего трения опущено $1/3 g \text{ grad}$, так как этой частью можно практически пренебречь:

$$(\omega_r \cdot g \text{ grad}) \cdot \omega_r = \nu_r \cdot \Delta^2 \cdot \omega_r - \frac{1}{\rho} \cdot g \text{ grad} \cdot p - g \quad (12)$$

или

$$\rho_r \frac{d\omega_r}{d\tau} = \nu_r \cdot \nabla^2 \cdot \omega_r + \rho g - g \text{ grad} p_r.$$

Для жидкости получаем:

$$(\omega_{ж} \cdot g \text{ grad}) \cdot \omega_{ж} = \nu_{ж} \cdot \nabla^2 \omega_{ж} - \frac{1}{\rho_{ж}} \cdot g \text{ grad} p_{ж} - g. \quad (13)$$

Члены уравнений (12) и (13) имеют размерность $кг/см^3$ и, следовательно, их можно отнести к силам, выраженным единицами объема. Движущие силы ρg , сила тяжести и $g \text{ grad} p$, перепад давления находятся в равновесии с силами инерции $-\rho \frac{d\omega}{d\tau}$ и силами трения

$\mu \left(\nabla^2 \cdot \omega + \frac{1}{3} g \text{ grad} \cdot \text{div} \cdot \omega \right)$; значит

$$\rho \frac{d\omega}{d\tau} - \mu \nabla^2 \cdot \omega = \rho g - g \text{ grad} p. \quad (14)$$

На основании изложенных соображений можно дать следующую математическую формулировку начальных и краевых условий, содержание которых было выяснено. Так как движение возникает из состояния покоя, то начальные условия будут приняты следующим образом: при $\tau = 0$, $\omega_r = 0$, $\omega_{ж} = 0$. Эти граничные условия одинаковы как для неустановившегося, так и для стационарного течения.

Для каждой точки на границе раздела газа и жидкости должны существовать следующие равенства:

1. $\omega_r = \omega_{ж}$ — равенство скоростей;
2. $\mu_r \cdot g \text{ grad} \cdot \omega_r = \mu_{ж} \cdot g \text{ grad} \omega_{ж}$ — равенство силы трения;

3. $p_r = p_{ж} + \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ — равенство давления и поверхностного натяжения;

σ — коэффициент поверхностного натяжения; r_1 и r_2 — радиусы кривизины.

Для осуществления движения имеет решающее значение не абсолютное значение давления, а так называемый перепад давления. Поэтому, для определения условия подобия (11) в поля давлений удобно ввести постоянный множитель P_0 :

$$P_r = P_0 \cdot P_r', \quad P_{ж} = P_0 \cdot P_{ж}'.$$

Для физических констант имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} T &= \frac{\tau}{\tau_0}, & R_{ж} &= \frac{\rho_{ж}}{\rho_0}, & \Sigma &= \frac{\sigma}{\sigma_0}, \\ G &= \frac{g}{g_0}, & N_r &= \frac{\nu_r}{\nu_0}, & & \\ R_r &= \frac{\rho_r}{\rho_0}, & N_{ж} &= \frac{\nu_{ж}}{\nu_0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Все величины в уравнениях приводим к безразмерным при помощи относительных единиц измерения для одноименных величин. Кроме того, в общее критериальное уравнение можно включить без масштабных преобразований следующие члены:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_r}{\omega_{ж}} \text{ и } \frac{\nu_{ж}}{\nu_r} & \quad \frac{H}{h_0} \text{ и } \frac{H_{пл}}{D_a} \\ \frac{H}{h_0} \text{ и } \frac{h_0}{D_a} & \quad \frac{\omega_0}{\omega_n} \text{ и } \frac{S_1}{S_2} \quad \varphi_{ж} = \frac{h_0}{H}, \quad (16) \\ \frac{H}{h_0} \text{ и } \frac{m}{d_0} & \quad \varphi_r = 1 - \frac{h_0}{H} \end{aligned}$$

так как все они являются безразмерными симплексами или комплексами.

Из уравнения непрерывности следует:

$$\frac{\rho_0 \cdot \omega_0}{l_0} \cdot \operatorname{div} (\rho_r \cdot W_r) = 0, \quad \frac{\rho_0 \cdot \omega_0}{l_0} = \frac{0}{0},$$

а из уравнения движения:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_0}{\tau_0} \cdot \frac{\partial W_r}{\partial T} + \frac{\omega_0^2}{l_0} (W_r \cdot g \operatorname{rad}) \cdot W_r &= \frac{\nu_0 \cdot \omega_0}{l_0^2} (\nabla^2 W_r + \\ + \frac{1}{3} g \operatorname{rad} \cdot \operatorname{div} W_r) - \frac{\rho_0}{\rho_0 \cdot l_0} g \operatorname{rad} - g_0 G. \end{aligned} \quad (17)$$

Если эти системы уравнений тождественны, то числовые множители в соответствующих уравнениях должны быть равны:

$$\frac{\omega_0}{\tau_0} = \frac{\omega_0^2}{l_0} = \frac{v_0 \cdot \omega_0}{l_0^2} = \frac{P_0}{\rho_0 \cdot l_0} = g_0. \quad (18)$$

Во всех уравнениях (15) имеется 12 переменных величин ($N=12$), в том числе с неодинаковыми размерностями ($n=8$) и с независимыми размерностями ($K=3$). Следовательно, в критериальном уравнении, полученном из равенства (15), должно быть $C = N - n = 12 - 8 = 5$ симплексов и $K = n - k = 8 - 3 = 5$ комплексов [5, 3].

Преобразуя инварианты уравнения (15), получаем уравнение гидродинамического подобия пенного слоя для параллельных потоков газа и жидкости при установившемся движении:

$$F\left(Re_r, Re_{ж}, We_{ж}, Eu, \frac{H}{h_0}, \frac{v_r}{v_{ж}}, \frac{H_{пл.}}{h_0}, \frac{m}{d_0} \frac{S_1}{S_2}\right) = 0. \quad (19)$$

Если пенный слой изучается с точки зрения развития поверхности соприкосновения фаз, F , интенсивности процесса массо- и теплопередачи (отношение в единицах объема или поверхности решеток), то определяющим критерием будет симплекс:

$$\frac{H}{H_{пл.}} = AF, \quad (19')$$

и уравнение (19') принимает вид:

$$\frac{H}{H_{пл.}} = F\left(Re_r, Re_{ж}, We_{ж}, \frac{v_r}{v_{ж}}, \Gamma_1, \Gamma_2\right). \quad (20)$$

При изучении гидравлического сопротивления пены пенного аппарата определяющим является критерий Eu . В этом случае уравнение (19) примет вид:

$$Eu = F\left(Re_r, Re_{ж}, We_{ж}, \frac{v_r}{v_{ж}}, \frac{H_{пл.}}{H}, \Gamma_1, \Gamma_2\right),$$

где $Re_r = \frac{\omega \cdot D}{v_r}$ и $Re_{ж} = \frac{L \cdot D}{v_{ж}}$ — критерий Рейнольдса; $We = \frac{\sigma}{\gamma \cdot d_0^2}$ — критерий Вебера, $\frac{v_r}{v_{ж}}$ — симплекс вязкости, $\Gamma_1 = \frac{m}{d_0}$ — симплекс геометрического подобия, $\Gamma_2 = \frac{S_1}{S_2}$ — симплекс геометрического подобия,

L — интенсивность подачи раствора m^3/m^2 час, D — диаметр аппарата, равен 1,13 м.

Полученные критериальные уравнения можно преобразовать, вводя некоторые критерии в коэффициент пропорциональности и пред-

ставив зависимость между определяемым и определяющим критерием в виде степенной функции:

$$\frac{H}{H_{\text{пл.}}} = A [Re_r^n \cdot Re_{\text{ж}}^m \cdot We^k \cdot \Gamma_1^a \cdot \Gamma_2^b \cdot \Gamma_3^c], \quad (22)$$

$$\frac{\Delta p}{\rho_r \cdot \omega^2} = A_1 \left[Re_r^{n_1} \cdot Re_{\text{ж}}^{m_1} \cdot We^{k_1} \cdot \left(\frac{H}{H_{\text{пл.}}} \right)^g \cdot \Gamma_1^{a_1} \cdot \Gamma_2^{b_1} \cdot \Gamma_3^{c_1} \right], \quad (23)$$

Полученные критериальные уравнения гидродинамики и гидравлического сопротивления двухфазного слоя позволяют рассчитать процессы пенообразования в двухфазных газо-жидкостных системах.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 II 1967

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑԻԱՆ ՓՐՓՐՄԱՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

ՆՄԱՆՈՒԹՅԱՆ ՀԻՊՐՈՒԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ ՈՒՂՂԱՀՈՍ ՓՐՓՐՄԱՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. ԳԱ. ՏԱՐԱՏ Ե Մ. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրության համար ելանյութ է հանդիսացել 9 մոլեկուլ շուր պարունակող նատրիումի մետասիլիկատը ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$), որը կթողարկվի ՀՄՍՀ Հրազդանի Լեոնաքիմիական կոմբինատում թեփասարի նեֆելինային սինեիտների մշակման պրոցեսում՝ Մ. Գ. Մանվելյանի մեթոդով:

Նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթի կարբոնիզացիայի համար մշակվել է ուղղահոս փրփրման ապարատ, որը հնարավորություն է տալիս գազի արագությունը փոփոխել մեծ միջակայքում և ապահովել ապարատի բարձր արտադրողականությունը: Գազի և հեղուկի փոխադրեցության հիդրոդինամիկական օրինաչափությունները կախած են շատ գործոններից՝ գազի արագությունից, հեղուկի հոսքի ինտենսիվությունից, հեղուկի և գազի ֆիզիկական պարամետրերից, երկֆազ շերտի բնույթից:

Փրփուրի առաջացման պրոցեսի հիդրոդինամիկական կախված է նաև ապարատի երկրաչափական պարամետրերից:

Հիդրոդինամիկական պայմանների ազդեցությունը պրոցեսի վրա արտահայտվում է հետևյալ վեկտորային հավասարումով՝

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + (\omega \text{ grad}) \omega + \nu \nabla^2 \omega + \frac{1}{3} \nu \text{ grad} \cdot \text{div} \cdot \omega - \frac{1}{\rho} \cdot g \cdot \text{grad} p - g:$$

Այս հիմնական հավասարումից ղուրս են ընրվել գազի և հեղուկի սիստեմի հիդրոդինամիկայի և հիդրավիկական դիմադրության չափանիշային հավասարումներ (22, 23) ուղղահոս փրփրման ապարատի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Е. С. Тумаркина, Э. Я. Тарат, Пенный способ обработки газов и жидкостей, Госхимиздат, Ленинград, 1955 г.; М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат; Пенные газоочистители—теплообменники и абсорберы, Госхимиздат, Ленинград, 1959 г.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматиздат, Москва, 1959 г.; А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, Москва, 1960 г.
3. Л. С. Эйгенсон, Моделирование, „Советская наука“, Москва, 1952 г.
4. И. П. Мухленов, Докторская диссертация, 1964 г.; Э. Я. Тарат, Докторская диссертация, Ленинград, 1964 г.
5. М. В. Кирпичев, Теория подобия, АН СССР, Москва, 1953 г.
6. А. А. Гухман, Введение в теорию подобия, „Высшая школа“, Москва, 1963 г.

КАРБОНИЗАЦИЯ РАСТВОРА МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ В ПЕННОМ АППАРАТЕ

II. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПЕНООБРАЗОВАНИЕ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Я. ТАРАТ и М. А. САФАРЯН

Исследована гидродинамика двухфазного слоя в системе углекислый газ—раствор метасиликата натрия для прямоточного пенного аппарата, и после обработки экспериментальных данных получено уравнение (9) гидродинамики двухфазной системы, позволяющее рассчитать процесс пенообразования при регулируемой высоте полок (в производственных условиях) в зависимости от высоты пены, скорости газа, интенсивности подачи раствора, поверхностного натяжения и вязкости газа и раствора.

Высота двухфазного слоя пены, как было показано в сообщении I, характеризует интенсивность работы контактных аппаратов вообще и процессов тепло- и массообмена в частности. Поэтому основной задачей при изучении гидродинамического взаимодействия углекислого газа с раствором метасиликата натрия в пенных аппаратах является исследование условий образования и развития двухфазного слоя.

Высота двухфазного слоя зависит от многих факторов, в частности таких, как скорость газа, количество подаваемой жидкости, физические параметры газа и жидкости, давление газа и др. [1, 2]. Их влияние на удельную высоту двухфазного слоя пены можно установить на основе анализа условий и характера взаимодействия сред непосредственно в пенном слое, описанном приведенными в сообщении I критериальными уравнениями гидродинамики.

Требования к гидродинамическому режиму работы пенного аппарата обусловлены необходимостью создания наиболее развитой поверхности подвижной пены, обеспечивающей наивысшую интенсивность взаимодействия углекислого газа с раствором метасиликата натрия.

Экспериментальная часть

Описание технологической схемы. Аппарат (рис. 1) для карбонизации раствора натрия состоит из вертикальной трубки диаметром 60 мм с горизонтальной решеткой. Весь аппарат изготовлен из винипласта. Опыты в этом аппарате проводились с использованием решеток разного живого сечения от 3,64% до 18% по технологической схеме, представленной на рисунке 1. Раствор метасиликата натрия из бачка (1) постоянного уровня через подогреватель (2) и расходомер

раствора (3) поступает в пенный аппарат (4). Карбонизированный раствор метасиликата натрия собирается в баке (5). Воздух из РМК-2 через расходомер (6) подается в смеситель. Туда же через редуктор и расходомер подается углекислый газ из баллона. Получаемый в смесителе разбавленный газ через определенные промежутки времени анализировался для определения концентрации в нем CO_2 газоанализатором ОРС-а. Газ насыщался паром через вентиль (7); температуру газа и раствора метасиликата натрия измеряли термометрами (8) и (9).

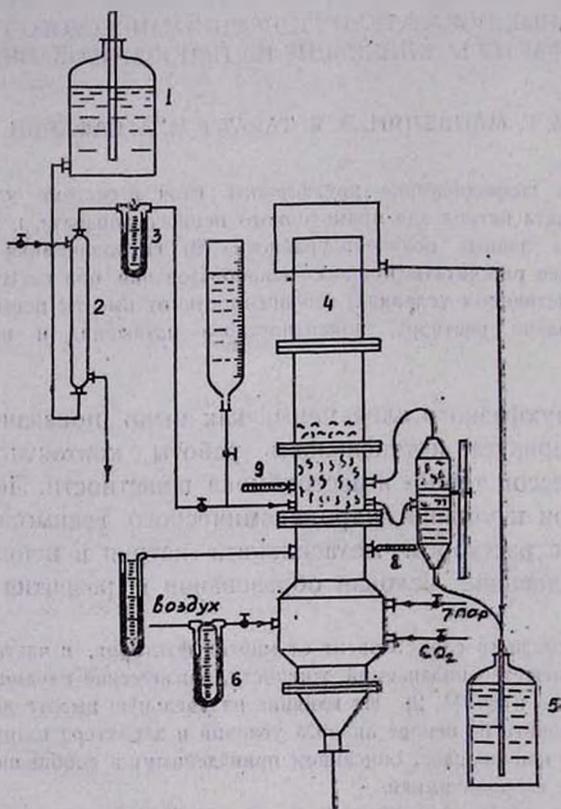


Рис. 1.

Установление гидродинамических параметров процесса взаимодействия углекислого газа с раствором метасиликата натрия проводилось при разных скоростях газа в полном сечении и разной температуре концентрации газа и раствора метасиликата натрия.

Гидродинамический режим пенного аппарата. Высота пены (H), определяемая расстоянием от решетки до среднего уровня верхнего края пены, является одним из основных показателей пенообразования, позволяющих судить о развитии поверхности контакта фаз. Коэффициент массопередачи, отношение к одному м^2 площади решетки, зависит от высоты пены, определяющей интенсивность работы

пенных аппаратов [3]. Теоретически и экспериментально доказано, что скорость тепло- и массопередачи между газом и жидкостью относительно площади сечения аппарата определяется, в основном, высотой слоя пены и степенью ее подвижности. Поэтому основным критерием при оценке эффективности пенного слоя является удельная высота пены $\frac{H}{h_0}$ [3], представляющая собой отношение:

$$H_{уд.} = \frac{H}{h_0} = \frac{V_{п}}{V_{ж}} = \frac{\gamma_{ж}}{\gamma_{п}} = \frac{1}{\varphi_{ж}},$$

где H — высота пены в м, h_0 — высота исходного слоя жидкости в м, $\gamma_{ж}$ — удельный вес раствора $H/м^3$, $\gamma_{п}$ — удельный вес пены $H/м^3$, $\varphi_{ж}$ — объемная доля раствора в пене.



Рис. 2.

В условиях работы пенных аппаратов $H_{уд.}$ колеблется от 2 до 10.

Для исследования влияния скорости газа на пенообразование опыты проводились при скоростях газа в полном сечении аппарата $\omega = 0,5 \div 2,0$ м/сек и концентрации раствора метасиликата натрия от 200 до 600 г/л. Опыты проводились при высоте слоя исходного раствора метасиликата натрия $0,02 \div 0,10$ м.

Из рисунка 2 видно, что зависимость высоты слоя пены H от ω при различных значениях высоты (h_0) исходного раствора метасиликата натрия выражается семейством прямых линий.

На основе опытных данных эту закономерность можно выразить эмпирическим уравнением:

$$H = \frac{h_0 \cdot \omega}{10,5 h_0 + 0,54} + 16,3 h_0 + 0,032 \text{ м.} \quad (1)$$

Полученное эмпирическое уравнение может быть применено в достаточно больших пределах: для скоростей газа (ω) от 0,5 до 2,0 м/сек и для высоты исходного раствора (h_0) от 0,02 до 0,1 м. Экспериментальные данные показывают, что высота пены возрастает с увеличением слоя исходного раствора метасиликата натрия, что согласуется с литературными данными. Увеличение высоты слоя исходного раствора до определенного предела сначала улучшает качество пены, а затем ухудшает его вследствие возникновения барботажа у решетки. Удельный вес пены с возрастанием h_0 немного увеличивается.

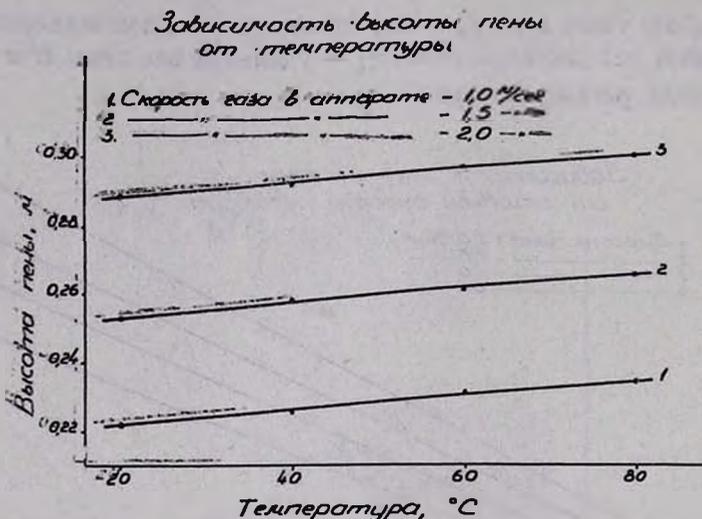


Рис. 3.

С повышением температуры газожидкостной системы при прочих равных условиях немного увеличивается высота пены (рис. 3), что объясняется изменением физических свойств раствора, а именно вязкости и поверхностного натяжения [4].

При повышении концентрации раствора метасиликата натрия от 200 до 600 г/л пенообразование ухудшается и высота несколько уменьшается (рис. 4) в связи с изменением физических свойств раствора с возрастанием удельного веса, вязкости и поверхностного натяжения. Связь между высотой пены, скоростью газа в аппарате и концентрацией раствора метасиликата натрия выражается прямыми, и уравнение для расчета H от ω и K имеет следующий вид:

$$H = (2,68 \cdot 10^5 \cdot K + 0,0512) \cdot \omega - 10^{-4} \cdot K + 0,222 \text{ м}, \quad (2)$$

где K — концентрация раствора в г/л.

При изучении зависимости высоты пены от интенсивности подаваемого раствора, т. е. его количества, отнесенного к одному квадратному метру решетки, выяснилось, что для создания пенного режима необходима определенная интенсивность подачи раствора,

различная для различных условий. При поступлении жидкости на решетку часть ее стекает через отверстия решетки, часть уносится газом, а основная часть распределяется по решетке, превращаясь в пену. Как показали наши опыты, с увеличением интенсивности подачи

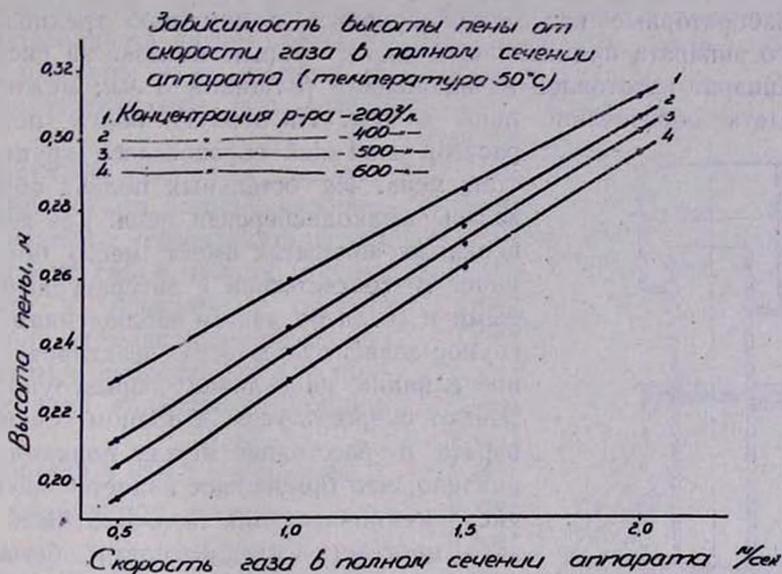


Рис. 4.

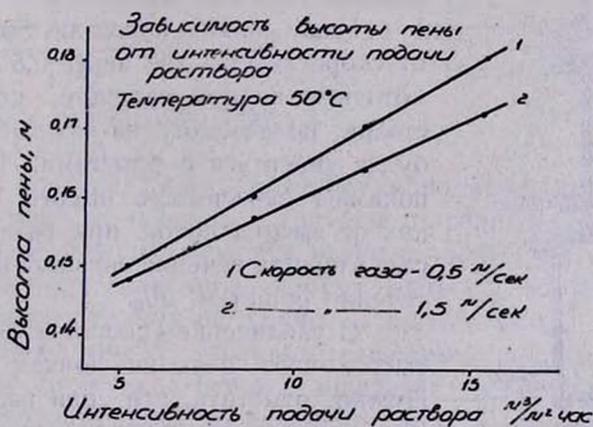


Рис. 5.

раствора высота пены возрастает (рис. 5) так как увеличивается высота слоя исходной жидкости. Минимальное значение высоты слоя исходного раствора, которое определяется нижним пределом возможного существования подвижного пенного слоя, согласно данным, равно 5 мм [1].

Для исследования карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом мы применяли, как было выше указано, аппараты прямоточного типа, ввиду

возможности получения в них заполненных пеной полок и достаточной надежности в работе при изменении значений в широком диапазоне скорости газа и производительности. Устройство проточного пенного аппарата идентично аппаратам провального типа с той лишь разницей, что в них подача раствора производится снизу на первую полку, а отводится раствор с верхней полки.

Лабораторные исследования велись с помощью трехполочного пенного аппарата проточного типа, который показан на рисунке 6.

Аппарат изготовлен из винипласта толщиной 3 мм; можно было наблюдать образование пены в нем. На первую полку подавался раствор и на ней образовалась крупночешуйчатая пена. На остальных полках образовывалась мелкодисперсная пена. Как известно, в пенных аппаратах имеет место брызговой унос. В соответствии с литературными данными и согласно нашим наблюдениям, брызгоунос зависит от многих факторов; основное влияние на величину брызгоуноса оказывают скорость газа в полном сечении аппарата и расстояние между полками. Установлено, что брызгоунос является функцией числа Рейнольдса для газа. Как было показано многими исследователями, брызгоунос быстро увеличивается с ростом скорости газа, а с увеличением межполочного расстояния уменьшается [1—3].

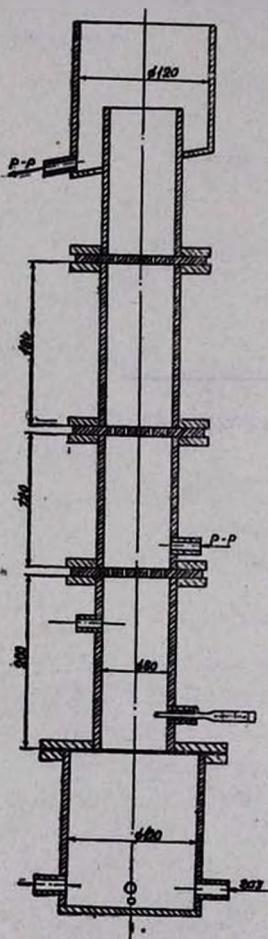


Рис. 6.

Наши опыты показали, что независимо от скорости газа (не менее 0,5 м/сек) в проточном пенном аппарате, количество раствора, подаваемого на каждый м² решетки, будет уноситься с брызгами. На рисунке 7 показана зависимость высоты пены на полках от высоты полок при разных скоростях газа в полном сечении аппарата при свободном сечении решетки, 90%.

С увеличением скорости газа в аппарате высота слоя пены на полках уменьшается. Нужно отметить, что при разных высотах полок при увеличении скорости газа получаются разные высоты пены, выраженные в процентном отношении к высоте полок.

На основе обработки опытных данных, высоту слоя пены на полках аппарата при разных скоростях газа в аппарате можно рассчитать с помощью полученной эмпирической формулы.

Для скорости газа $\omega = 0,5$ до 1,0 м/сек эта формула имеет следующий вид:

$$H = (0,78 \cdot \omega^{-0,233}) \cdot H_{пл} + 0,01 - 0,0054 \omega \text{ м}; \quad (3)$$

для скорости газа $\omega = 1,0 + 1,5$ м/сек.

$$H = (0,79 \omega^{-0,233}) H_{пл.} + 0,002 \omega + 0,008 \text{ м}; \quad (4)$$

для скорости газа $\omega = 1,5 \div 2,0 \text{ м/сек.}$

$$H = (0,79 \omega^{-0,233}) H_{пл.} + 0,006 + 0,002 \omega \text{ м.} \quad (5)$$

Увеличение высоты пены при абсорбции углекислого газа раствором метасиликата натрия положительно влияет на степень карбонизации раствора и на степень абсорбции углекислого газа (рис. 8 и 9).

Получены уравнения для расчета зависимости степени карбонизации раствора метасиликата натрия от скорости газа в полном сечении аппарата и зависимости степени абсорбции углекислого газа от высоты пены и скорости газа в полном сечении аппарата (уравнения 6 и 7):

для скорости $\omega = 0,5 \div 2,0 \text{ м/сек.}$

$$\Delta K = \{0,024 \cdot \omega^{0,35}\} H + 13,7 \cdot \omega^{0,412}, \quad (6)$$

где ΔK —повышенная степень карбонизации.

$$\eta = \frac{9,2 H + 5,5}{V \omega}, \quad (7)$$

где η —степень абсорбции углекислого газа.

В общем критериальном уравнении гидродинамики пенного слоя прямооточного пенного аппарата в качестве определяемого параметра применительно к пенному аппарату выбрана высота слоя пены, в качестве характерного линейного размера—высота полок, потому что свободное сечение решеток не влияет на высоту пены.

Как отмечают многие исследователи, при турбулентном режиме газожидкостной системы в пенных аппаратах из гидродинамических параметров преобладающим по влиянию является высота пены и потому уравнение, приведенное в сообщении I, можно упростить, вводя некоторые критерии в коэффициент пропорциональности:

$$\frac{H}{H_{пл.}} = K \cdot Re_r^n \cdot Re_{ж}^m \cdot We^k. \quad (8)$$

Для установления различных зависимостей уравнения (8) изучали пенообразование в системе углекислый газ — раствор метасиликата натрия.

Зависимость высоты пены от высоты полки

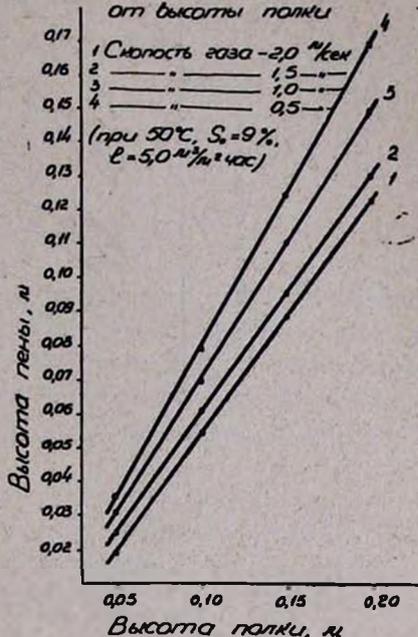


Рис. 7.

Было проведено много опытов на трехполочных аппаратах с диаметром от 60 до 120 мм, с разными свободными сечениями решеток, разными высотами полок, при различных гидродинамических ре-

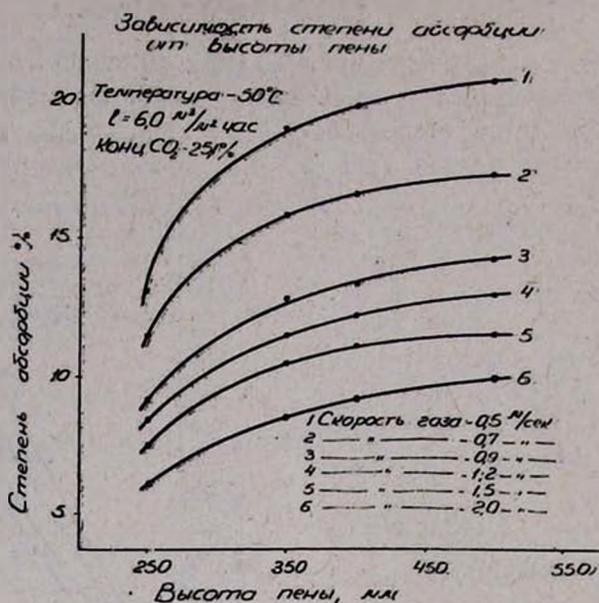


Рис. 8.

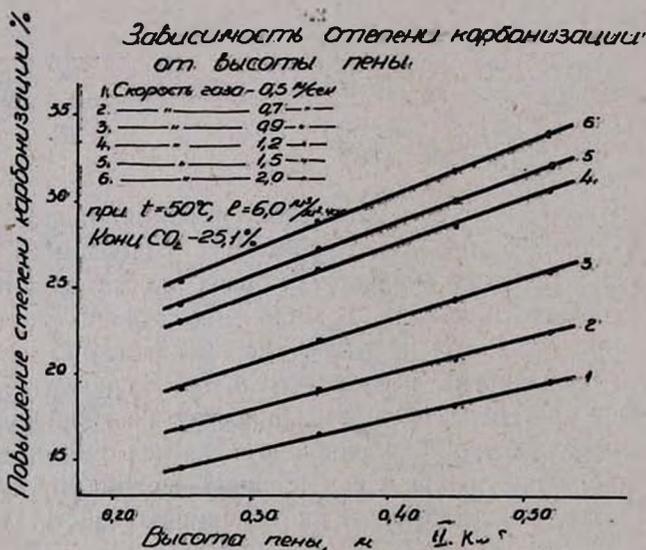


Рис. 9.

шениях, при изменении скорости газа в полном сечении аппарата от 0,5 до 2,0 м/сек и интенсивности подачи жидкости от 5 до 25 м³/м² в час.

Построив зависимость $\frac{H}{H_{пл.}} = K_1 \cdot Re_r^n$, получаем несколько уравнений, из которых выводим значение величины показателя степени Re_r , где $n = -0,322$.

Графическим методом определяем и степенное значение для $Re_{ж}$, $We_{ж}$ и коэффициент пропорциональности, после чего расчетные критериальные уравнения можно представить следующим образом:

$$\frac{H}{H_{пл.}} = 3,76 \cdot Re_r^{-0,322} \cdot Re_{ж}^{0,26} \cdot We^{0,02} \quad (9)$$

или

$$\frac{H}{H_{пл.}} = 3,76 \left(\frac{\omega \cdot D}{\nu_r} \right)^{-0,322} \cdot \left(\frac{L \cdot D}{\nu_{ж}} \right)^{0,26} \cdot \left(\frac{\sigma}{\gamma_{ж} \cdot d_0^2} \right)^{0,02}, \quad (10)$$

где L — интенсивность подачи раствора, $м^3/м^2$ час.

D — диаметр аппарата, равен 1,13 м.

Отношение опытных точек к расчетной линии лежит в обычных пределах до $\pm 5\%$. Полученное уравнение гидродинамики двухфазного слоя в системе углекислый газ—раствор метасиликата натрия позволяет рассчитать процесс пенообразования при регулируемой высоте полок в производственных условиях в зависимости от высоты пены.

Полученные уравнения позволяют рассчитать необходимые геометрические параметры прамоточных пенных аппаратов при их проектировании, а также упростить процесс наладки аппаратов при пуске в эксплуатацию в промышленных условиях.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 II 1967

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆԱԶԱՑՅԱՆ ՓՐՓՐՄԱՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

II. ՀԻՄՆՈՒԿԵՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՌԵՃԻՄԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՑՈՒՑԱՆԻՇՆԵՐԸ ԵՎ ՓՐՓՐՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՎՐԱ ԱԶԻՈՂ ԳՈՐԾՈՆԵՆԵՐԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. ՅԱ. ՏԱՐՍԱՏ և Մ. Ա. ՍԱՋԱՐՅԱՆ.

Ա մ փ ա փ ու մ

Երկֆազ փրփրաշերտի բարձրությունը բնութագրում է ապարատի աշխատանքի ինտենսիվությունն ընդհանրապես և շերտա- ու մասսափոխանակության պրոցեսի ինտենսիվությունը՝ մասնավորապես: Այդ պատճառով ածխաթթվական գազի և նատրումի մետասիլիկատի լուծույթի հիդրոդինամիկական փոխազդեցության ուսումնասիրության ժամանակ հիմնական խնդիրն է ուսումնասիրել երկֆազ շերտի առաջացումը և զարգացումը:

Ածխածնի քիմիական գաղ — նատրիումի մետաքսիդի կատի լուծույթ սխտեմի երկֆազ շերտի հիդրոդինամիկայի ուսումնասիրությունից (ուղղահոս փրփուրման ապարատում) և փորձնական տվյալներից ստացվել է երկֆազ սխտեմի հիդրոդինամիկայի հավասարումը (9), որը հնարավորություն է տալիս հաշվել փրփուրի առաջացման պրոցեսը՝ կախված փրփուրի բարձրությունից, գազի արագությունից, լուծույթի մատակարարման ինտենսիվությունից, լուծույթի և գազի մակերևույթի լարվածությունից և մածուցիկությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ե. Փոզին, Ի. Ս. Մուխլենով, Ե. Տ. Կուրաչևա, Յ. Կ. Կարապետյան, Пенный способ обработки газов и жидкостей. Госхимиздат, Ленинград, 1955 г.
2. Մ. Ե. Փոզին, Ի. Ս. Մուխլենով, Յ. Կ. Կարապետյան, Пенные газоочистители—теплообменники и абсорберы. Госхимиздат, Ленинград, 1959 г.
3. Ի. Ս. Մուխլենով, Докторская диссертация, Ленинград, 1954 г.; Յ. Կ. Կարապետյան, Докторская диссертация, Ленинград, 1964 г.
4. Գ. Կ. Դյակոնով, Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов, АН СССР, Москва, 1956 г.
5. Վ. Գ. Լեվիչ, Физико-химическая гидродинамика. Физ. мат. изд., Москва, 1959 г.
6. Տ. Ա. Բոգատых, Комплексная переработка воздуха в пенных аппаратах, „Судо-строение“, Ленинград, 1964 г.
7. Լ. Տ. Էյгенсон, Моделирование, „Советская наука“, Москва, 1952 г.

К ВОПРОСУ ОБ ОЧИСТКЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

М. С. ЕГИКЯН и А. Е. АКОПЯН

Изучено влияние степени очистки масляного альдегида на качественные показатели и выход получаемой из него масляной кислоты. Установлено, что высококачественную масляную кислоту с удовлетворительным выходом можно получить при использовании масляного альдегида с концентрацией не ниже 98—99% и безводного катализатора. Перегонку оксидата следует вести без применения вакуума.

При помощи хроматографического анализа идентифицированы примеси в синтезированной и технической масляных кислотах, а также в оксидате и головной фракции, полученной при ректификации оксидата.

Основными потребителями масляной кислоты являются производства ацетабутирата целлюлозы и винилбутирата. Однако в последнее время наблюдается значительное расширение областей ее применения и, следовательно, объема ее производства.

В связи с этим приобретает важное значение изыскание путей усовершенствования технологических процессов производства масляной кислоты, расширение сырьевой базы и улучшения качественных показателей продукта.

Результаты работы Владимирского научно-исследовательского института синтетических смол показывают, что масляная кислота, выпускаемая Ереванским заводом „Поливинилацетат“, по своим некоторым показателям, в частности из-за содержания карбонильных и непредельных соединений, не может быть применена в производстве ацетабутирата целлюлозы. К аналогичному заключению о необходимости очистки масляной кислоты, применяемой в процессе синтеза винилбутирата, приходит также Армянский научно-исследовательский и проектный институт химии.

Таким образом, вопрос очистки масляной кислоты с целью повышения ее качественных показателей приобретает актуальное значение [1, 2].

Повторная ректификация технической масляной кислоты дает продукт нужной кондиции при отборе основной фракции не более 40—50%, что, конечно, не может быть рекомендовано для промышленного внедрения.

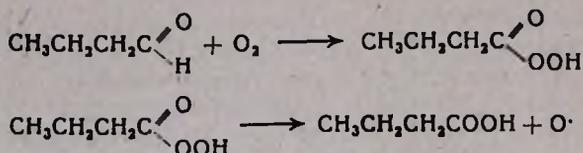
Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол рекомендует очищать масляную кислоту путем ее обработки концентрированной серной кислотой (2% от веса продукта) при температуре 60—65° в течение 3-х часов, затем смесь подвергнуть ректификации в вакууме ($P_{\text{ост.}} = 40$ мм рт. ст.) с выделением основной фракции около 70—75%. С учетом потерь, имеющих место при получении технической масляной кислоты, выход последней, рассчитанный на исходный масляный альдегид, не превышает 50—55%, причем полученная со столь низким выходом масляная кислота по бромному числу все же не соответствует кондиции. Если есть также коррозия аппаратуры, то сернокислотная очистка вряд ли может быть рекомендована для промышленного внедрения.

Поэтому была поставлена задача разработать экономически более выгодный способ очистки масляной кислоты, позволяющий получить продукт достаточно высокой степени чистоты, без снижения его выхода. Возможность удачного решения поставленной задачи мы

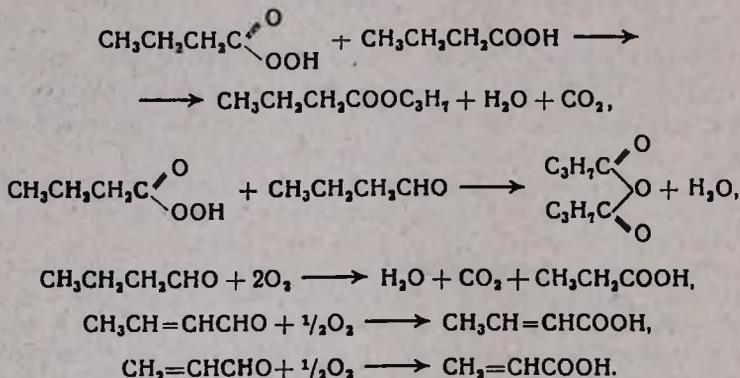
видели в применении чистого исходного масляного альдегида при его окислении кислородом и в исключении вакуума при ректификации полученного при этом оксидата.

Промышленное производство технической масляной кислоты из бутанола осуществляется в 2 стадии [3, 4]. Вначале бутанол окисляется воздухом в масляный альдегид в присутствии серебряного катализатора при температуре 350—500°. Вторая стадия процесса, т. е. окисление полученного масляного альдегида, протекает в присутствии катализатора — бутирата марганца при температуре 60—80° в жидкой фазе.

Процесс окисления масляного альдегида является цепной реакцией и протекает по следующей схеме:



Процесс сопровождается рядом побочных реакций:



Таким образом, полученная указанным способом масляная кислота неизбежно содержит ряд примесей, часть которых переходит в масляную кислоту с исходным масляным альдегидом (насыщенные и ненасыщенные альдегиды), а другая часть образуется в процессе окисления масляного альдегида и его примесей (пропилбутират, пропионовая, акриловая, кротоновая, изомаляная кислоты и др.).

Как вытекает из вышеизложенного и подтверждается результатами наших опытов, очистка исходного масляного альдегида значительно проще и сопряжена с меньшими потерями основного компонента, чем очистка масляной кислоты, полученной из недостаточно чистого масляного альдегида.

Особенно вредной примесью в оксидате является вода, которая образует азеотропные смеси, затрудняющие процесс ректификации оксидата и снижающие выход продукта. Следовательно, существенным фактором является также степень осушки исходного масляного альдегида до его окисления.

Экспериментальная часть

С целью выявления влияния степени чистоты исходного масляного альдегида на качественные показатели и выход масляной кис-

лоты проводилось несколько опытов по окислению различных образцов масляного альдегида и ректификации полученных при этом оксидатов.

Опыты проводились на лабораторной установке периодического действия (см. рис. 1) при температуре 70° и в присутствии катализатора — бутирата марганца в виде 3%-ного раствора в масляной кислоте. Каталитический раствор брался в таком количестве, чтобы содержание бутирата марганца в окислительной системе составляло 0,09%. Следует отметить, что добавка воды (13—15%) к каталитическому раствору, как это принято в технологическом регламенте производства масляной кислоты, не приводит к ускорению процесса окисления масляного альдегида, а, наоборот, как уже было отмечено, значительно осложняет процесс выделения чистой масляной кислоты из оксидата. Поэтому во всех экспериментах применялся бутират марганца в концентрированной масляной кислоте, т. е. без добавки воды.

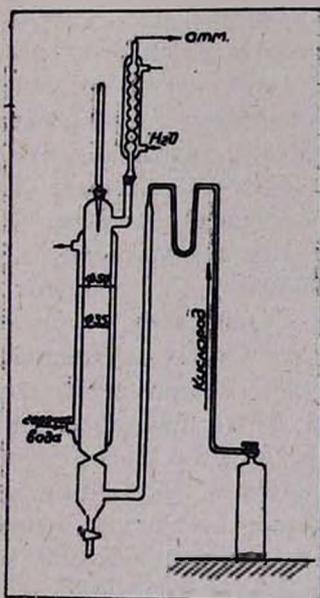


Рис. 1. Колонка окисления масляного альдегида.

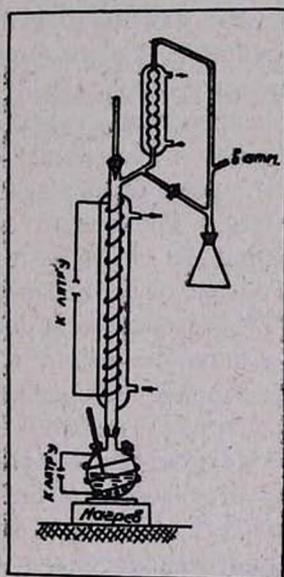


Рис. 2. Схема ректификации масляной кислоты.

Процесс проводился в реакторе из нержавеющей стали диаметром 50 мм, высотой 1900 мм, снабженном рубашкой, через которую циркулировала горячая вода из термостата, и обратным холодильником для улавливания паров масляного альдегида. В нижнюю часть реактора подавался кислород из баллона через U-образную трубку. Количество кислорода измерялось ротаметром.

В реактор загружалось 1600—1700 г масляного альдегида, 48—51 г каталитического раствора и подавался кислород в течение 4—6 часов, т. е. до полного израсходования масляного альдегида.

Ректификация полученного оксидата проводилась на стеклянной колонке (рис. 2) диаметром 22 мм, заполненной насадкой из мелкой спирали на высоту 1800 мм, что соответствовало 21-й теоретической тарелке. Ректификация оксидата в начальный период проводилась в вакууме ($P_{\text{ост.}} = 100-130$ мм рт. ст.), как это принято в производстве. Однако впоследствии выяснилось, что целесообразнее проводить ректификацию при атмосферном давлении, так как при этом совершенно не наблюдается разложения оксидата, а четкость его разделения значительно улучшается. Поэтому в последующих опытах ректификация проводилась без применения вакуума. При ректификации отбирались две фракции, из которых первая — до температуры $156,5-157^\circ$, а вторая, т. е. масляная кислота, при температуре от $156,5-157^\circ$ до 158° и давлении 645—650 мм рт. ст. Количество первой фракции в зависимости от чистоты исходного альдегида обычно колебалось в пределах 6—18%. Получался также остаток перегонки в количестве 7—10%, представляющий собой подвижную коричневую жидкость, содержащую $\sim 92\%$ масляной кислоты.

В опытах окисления использовался масляный альдегид различной степени очистки. В этих образцах содержание основного компонента варьировалось в пределах 94—99% с примесями воды, масляной кислоты и непредельных альдегидов и кислот. Масляный альдегид с концентрацией в пределах 94—97% был получен с завода „Поливинилацетат“ путем отбора из разных партий (такой масляный альдегид используется в производстве поливинилбутираля). Масляный альдегид концентрации 98—99% готовился в лабораторных условиях путем осушки прокаленным сульфатом магния. Количество осушителя составляло 5% от веса исходного альдегида. Сушка осуществлялась в колбе при перемешивании в токе азота или в герметически закрытой, полностью заполненной альдегидом емкости; это предотвращало окисление альдегида в кислоту и давало возможность контролировать изменение концентрации при сушке альдегида. Продолжительность осушки 10—18 часов; за это время удавалось снизить содержание влаги в альдегиде от 3% до 1,1—1,2%, если ограничивались получением 98%-ного альдегида, и 0,7—0,6% при получении 99%-ного.

Полученные при окислении результаты приведены в таблице.

Приведенные данные показывают, что повышение концентрации основного компонента в исходном масляном альдегиде с 94 до 99%, т. е. на 5%, приводит к увеличению выхода масляной кислоты от 50,8 до 71,0%, т. е. на 20%. Кроме того, без предварительной очистки масляного альдегида получение масляной кислоты с достаточно высокими качественными показателями связано с ее дополнительными потерями (40—50%). Трудно достигается нужная кондиция особенно по бромному числу и перманганатной пробе, что указывает на наличие в получаемой кислоте определенных количеств непредельных и легкоокисляемых соединений.

Таблица

Зависимость выхода и качества масляной кислоты от степени очистки
масляного альдегида

Содержание масляного альдегида в сырье в %	Кислотность оксидата в %	Выход оксидата на сырье в %	Выход масляной кислоты в %		Показатели масляной кислоты				Соответствие ТУ
			считая на оксидат	считая на масляный альдегид	содержание основного компонента в %	бромное число, г брома / 100 г в-ва	перманганатное число, мл		
94,2	89,4	91,8	68,5	50,8	98,2	0,080	20	нет	
95,1	90,5	92,4	72,6	55,4	98,5	0,080	19	нет	
96,3	92,1	93,2	74,9	60,2	98,8	0,040	16,5	нет	
97,2	94,2	94,1	78,2	63,9	99,0	0,035	9	нет	
98,1	96,4	95,5	82,6	66,4	99,2	0,010	7	да	
99,1	97,2	96,8	85,3	71,0	99,5	0,003	5	да	

* Кислотность масляной кислоты определялась химическим анализом по ТУ.

Таким образом, лишь применение масляного альдегида с концентрацией 98—99% обеспечивает получение масляной кислоты с достаточно высоким выходом и соответствующей по всем своим качественным показателям техническим требованиям.

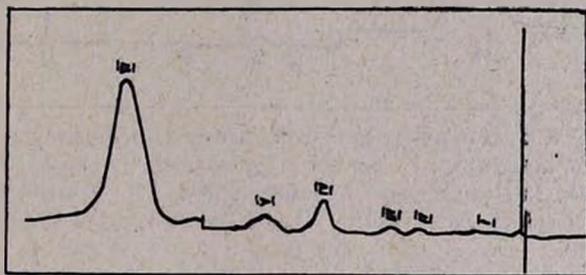


Рис. 3. Хроматограмма масляной кислоты — ректификата (получена из 95%-ного альдегида): I — вода 0,18%, II — уксусная кислота 0,08%, III — пропилюбутират 0,14%, IV — пропионовая кислота 1,2%, V — бутилбутират с акриловой кислотой 0,69%, VI — масляная кислота 97,7%.

Сопоставление результатов хроматографического анализа ректификатов, полученных при применении масляного альдегида различной степени очистки (рисунки 3 и 4) показывает, что проведение процессов окисления масляного альдегида и ректификации оксидата при точно одинаковых условиях приводит к получению масляной кислоты различной степени чистоты. Даже снижение отбора основной фракции при использовании неочищенного альдегида не позволяет получить масляную кислоту достаточно высокой степени чистоты.

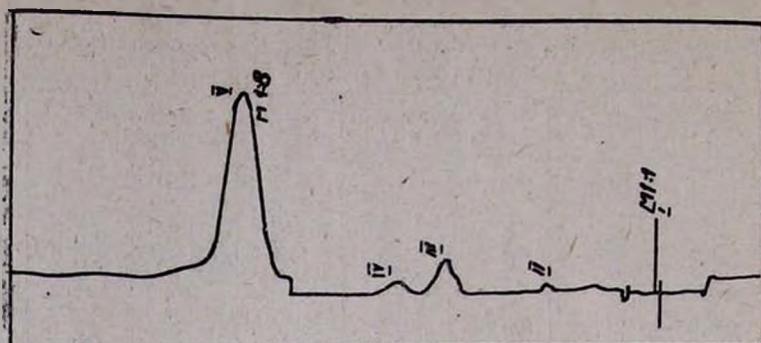


Рис. 4. Хроматограмма масляной кислоты—ректификата (получена из 96,3%-ного альдегида): I — воздух с ацетиленом, II — уксусная кислота 0,08%, III — пропионовая кислота 1,1%, IV — бутилбутират с акриловой кислотой 0,49%, V — масляная кислота 98,2%.

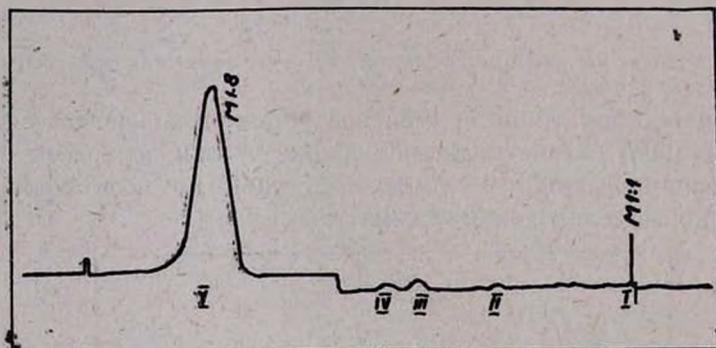


Рис. 5. Хроматограмма масляной кислоты—ректификата (из 99%-ного альдегида): I — воздух с ацетиленом, II — пропилбутират 0,09%, III — пропионовая кислота 0,23%, IV — бутилбутират с акриловой кислотой 0,07%, V — масляная кислота 99,59%.

Для сравнения степени чистоты приводятся хроматограммы образцов ректификата, полученного из очищенного масляного альдегида (рис. 5) и технической масляной кислоты (рис. 6), а также первой фракции, в которой содержание масляной кислоты доходит до 85% (рис. 7). В технической масляной кислоте присутствуют изомасляная кислота (0,47%) и значительные количества пропионовой кислоты (0,92%) и воды, а в лабораторной кислоте — ничтожные количества пропионовой кислоты и пропилбутирата (соответственно 0,23 и 0,09%).

Анализы проводились на хроматографе ХЛ-4. В качестве неподвижной жидкой фазы использовалась смесь диоктилсебацата (91%) и себадиновой кислоты (9%), нанесенная на твердый носитель — Пензенский диатомитовый кирпич М-300 фракции 0,2—0,3 мм. Содержание жидкой фазы составляло 28% от веса носителя. Температура определения 125—130°, ток детектора 140 МА, скорость газоносителя — водорода 3—4 л/час.

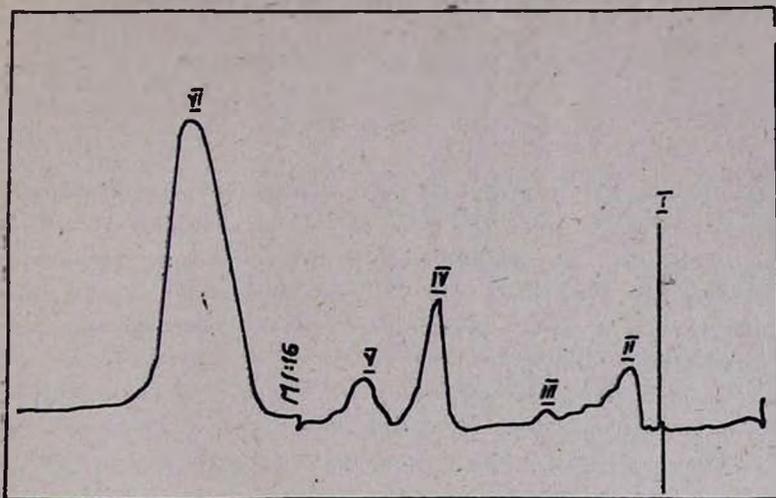


Рис. 6. Хроматограмма технической масляной кислоты завода «Поливинилацетат»: I — воздух с ацетиленом, II — вода 0,57%, III — уксусная кислота 0,046%, IV — пропионовая кислота 0,92%, V — изомасляная кислота 0,47%, VI — масляная кислота 97,9%.

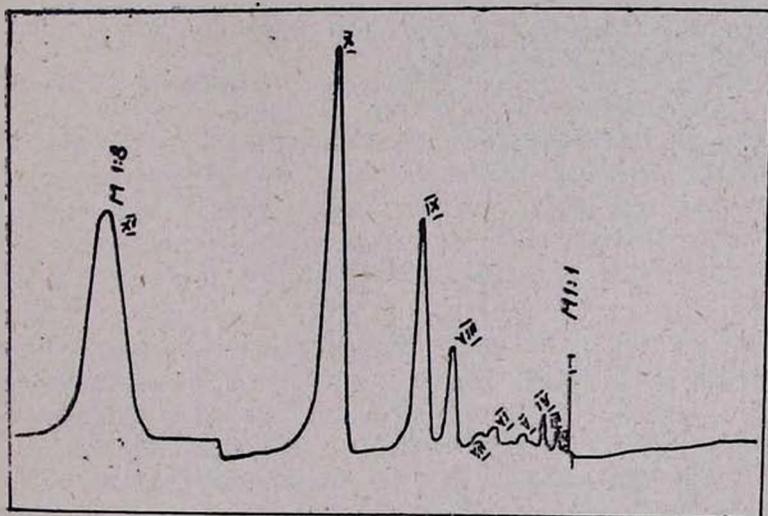


Рис. 7. Хроматограмма I фракции при ректификации оксидата: I — воздух с ацетиленом, II — ацетальдегид, III — ацетон 0,07%, IV — винилацетат 6,12%, V — бутанол 0,08%, VI — неизвестный компонент, VII — кротоновый альдегид 0,13%, VIII — уксусная кислота 1,2%, IX — пропионовая кислота 8,88%, XI — масляная кислота 85,9%.

ԿԱՐԱԳԱԹՅՎԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՂՋ

Մ. Ս. ԵՂԻԿՅԱՆ Լ. Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է կարագաթթվի որակական ցուցանիշների և նրա
 ելքի կախվածությունը ելանյութի՝ կարագալեռնիդի մաքրության աստիճանից:

Ցույց է տրված, որ համեմատաբար բավարար ելքով բարձրորակ կա-
 րագաթթու կարելի է ստանալ 98—99⁰/₀-ոց կարագալին ալդեհիդ և անշուր
 կատալիզատոր օգտագործելու դեպքում: Թորումը նպատակահարմար է կա-
 տարել առանց վակուումի կիրառման:

Գրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ ցույց է տրված խառնույթների առկա-
 լությունը և նրանց քանակական չափերը սինթեզված և գործարանային կար-
 ագաթթուներում, ինչպես նաև օքսիդատում և գլխալին թորվածքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L. Stautzenberger, A. F. MacRean, Пат. США. 2900413 (1959); С. А. 54, 2172h (1960).
2. H. Grekel, K. L. Hulsack, T. A. Ellof, J. J. Hapan, J. J. Hainback, Пат. США. 3214347 (1965); С. А., 64, 1965t (1966).
3. P. W. Sherwood, The Petroleum Engineer for Management, XXVIII, SO, 1956, pp. с. 11—C—16.
4. B. T. Crisp, G. H. Whitfield, Брит. пат. 824116 (1959); С. А., 54, 7565a (1960).

К ВОПРОСУ О ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОМ ПИРОЛИЗЕ САПРОПЕЛИТОВ

Р. К. ШАХБАЗОВ и В. Г. КАШИРСКИЙ

Показана принципиальная возможность осуществления высокоскоростного термоокислительного пиролиза сапропелита на воздушном дутье с целью получения сырья для промышленности органического синтеза.

Для интенсификации процесса и повышения выхода целевых продуктов рекомендуется ввод в зону реакции ограниченного количества кислорода совместно с исходным топливом.

Исследовано влияние температуры процесса пиролиза на образование олефиновых и ароматических углеводородов. Найдено, что максимальный суммарный выход этиленовых и бензольных углеводородов имеет место при скоростном нагреве частиц до $780 \div 820^\circ\text{C}$.

С развитием промышленности органического синтеза особую актуальность приобретает задача увеличения ресурсов углеводородного сырья, широко используемого в производстве каучуков, смол, пластических масс, волокон и других синтетических материалов.

Исследованиями одного из авторов установлено [1], что многие виды твердого топлива характеризуются более высоким ароматическим потенциалом, чем нефти. Опыты по получению этиленовых и бензольных углеводородов [2], а также ацетилена [3] путем высокотемпературной термической переработки твердого топлива проверены и за рубежом.

Особый интерес представляет технологическое использование твердого топлива сапропелитового происхождения, органическое вещество которого характеризуется более высоким содержанием водорода, чем органика топлива гумусовой природы. Лабораторными опытами на экспериментальном стенде непрерывного действия [4] показана возможность совместного получения этиленовых и бензольных углеводородов путем пиролиза сапропелита одного из месторождений СССР в пылевидном состоянии. Развивая эти исследования, мы изучили термоокислительный режим высокоскоростного пиролиза сапропелитов.

Ранее исследован термоокислительный пиролиз суммарной смеси летучих продуктов термической переработки эстонского сланца [5] и найдены некоторые параметры термоокислительного пиролиза летучих продуктов, обеспечивающие повышение выхода олефиновых углеводородов.

На наш взгляд, целесообразнее воздействовать окислителем на исходное топливо, так как совмещение термического и окислительного воздействия на первичные деструктивные процессы позволит интенсифицировать их и, при более простом аппаратурном оформлении процесса, обеспечить благоприятное диспропорционирование органического вещества между продуктами пиролиза. В частности, дегидрирующее действие окислителя может способствовать образованию как непредельных, так и ароматических углеводородов [6].

Целью данной работы было выявление температурных условий для совмещенного получения олефинов и ароматики при осуществлении окислительного режима переработки этого топлива на ограниченном воздушном дутье.

В статье изложены результаты опытов по высокоскоростному термоокислительному пиролизу сапропелита Кимовского углереза подмосковного бассейна. Его состав (в % на сухое вещество): $A = 14,6$; $C = 64,98$; $H = 7,86$; $N = 0,65$; $(O + S) = 12,11$; $S_{\text{общ.}} = 2,71$; $W^* = 3,2 \div 4,49$.

Опыты проводились на лабораторной установке непрерывного действия, описанной в [4], при температуре стенки реактора 900, 950, 1000, 1050°C.

Пылевидный сапропелит с размерами частиц до 0,25 мм подается в смесительную камеру шнековым питателем со скоростью $25 \div 27$ г/мин. К смесительной камере установки подведен сжатый воздух, и в трубчатый реактор пылевидное топливо поступает в виде потока гомогенной газовой взвеси в воздухе. Удельный расход воздуха в наших опытах составлял $380 \div 400$ мл на килограмм сухого топлива, что соответствует расходу кислорода $130 \div 140$ г на килограмм горючей массы.

Время пребывания частичек в реакторе 0,7 сек; при этом условная скорость нагрева их превышает 1500°C/сек.

Материальные балансы опытов приведены в таблице 1.

Из продуктов, перечисленных в таблице материальных балансов, наиболее интересны для дальнейшего использования пиролизный газ и пиробензол.

Представление о влиянии температурного режима пиролиза на выход и состав пиролизного газа дают таблица 2 и график 1, на котором весовой выход компонентов пирогаза показан в зависимости от температуры процесса.

Пиролизный газ, полученный с применением ограниченного количества воздушного дутья, содержит от 38 до 52% балластных компонентов. Тем не менее, благодаря высокому содержанию углеводородных газов, теплота сгорания его достигает $14,6 \cdot 10^3 \div 16,7 \cdot 10^3$ кдж на кубометр. Возможность разностороннего энергетического применения такого газа несомненна. Однако, более эффективным может быть использование пиролизного газа, как источника для получения олефинов.

Таблица 1

Материальные балансы опытов (на 1 кг рабочего топлива)

Температура стенки реактора, °С	900	950	1000	1000
Температура пиролиза	710	760	810	870
Приход				
Топливо (г)	1000	1000	1000	1000
Воздух (г)	517	522	552	517
Всего (г)	1517	1522	1522	1517
Расход в граммах				
Газ	770	815	860	835
Кокс	480	453	425	445
Пирогенетическая вода + смола	174	169	165	147
Привес активированного угля	84	82	82	75
(в том числе пиробензол)	(41)	(43,5)	(45)	(41,2)
Всего (г)	1508	1519	1532	1502

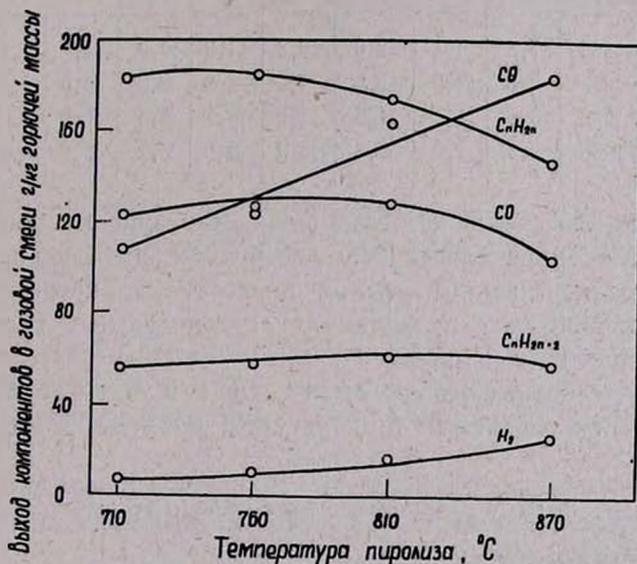


Рис. 1.

Как видно из графика рисунка 1, при термоокислительном пиролизе сапропелита суммарный выход этиленовых углеводородов составляет 180—150 г на килограмм горючей массы, а их весовое содержание в газе достигает 20%. При столь значительной концентрации извлечение этиленовых углеводородов из пиролизного газа будет вполне рентабельным. В промышленных условиях термоокислитель-

ный пиролиз, по-видимому, целесообразнее осуществлять на обогащенном кислородом дутье с расходом кислорода около 100—120 г на килограмм горючей массы. Отдельные опыты, проведенные нами с уменьшенным до 80—100 г расходом окислителя, позволили повысить выход олефинов до 240 г на килограмм горючей массы сапропелита. При этом получен газ следующего состава: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 11,1\%$; $\text{C}_4\text{H}_8 = 1,5\%$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 8,4\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 15,1\%$; $\text{CO} = 10,3\%$; $\text{H}_2 = 10,8\%$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 11,1\%$; $\text{N}_2 = 31,7\%$.

Сопоставляя эти данные с анализами пирогаза, приведенными в таблице 2, нетрудно заметить, что с повышением температуры процесса общий выход олефинов несколько уменьшается с относительным увеличением доли этилена в их составе. Режим термоокислительного пиролиза сапропелита с высокоскоростным нагревом частиц до 750—800°C можно квалифицировать, как этиленовый.

Таблица 2

Выход и состав пиролизного газа

Температура стенки реактора, °C	Температура потока на выходе из реактора, °C	Выход газа на горючую массу, л/кг	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	C_2H_6 , C_4H_8	C_2H_4	CO	H_2	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	N_2	γ $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Q_{H}^{P} $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$
900	710	805	7,8	4,1	12,0	10,8	11,2	10,0	44,0	1,147	$16,7 \cdot 10^3$
950	760	878	7,3	2,9	12,5	11,3	12,8	9,2	44,0	1,12	$16 \cdot 10^3$
1000	810	995	6,6	1,5	11,3	13,2	19,7	8,8	38,9	1,031	$14,8 \cdot 10^3$
1050	870	1000	5,3	1,2	9,8	13,9	29,0	8,1	32,7	0,926	$14,6 \cdot 10^3$

Особенно важным показателем, характеризующим процесс высокоскоростной термоокислительной деструкции пылевидного сапропелита, является повышенный выход пиробензола, который в наших опытах адсорбировался в колонке с активированным углем и затем отгонялся с перегретым паром.

Выход и основные физико-химические константы этого продукта, полученного при различных температурах, показаны в таблице 3.

Таблица 3

Выход и характеристика пиролизного бензола

Температура стенки реактора, °C	Температура потока на выходе из реактора, °C	Выход %		d_4^{20}	n_D^{20}	$S_{\text{обш.}}$ %	Интерцепт рефракции
		на массу сухого топлива	на горючую массу топлива				
900	710	3,7	4,2	0,8716	1,4981	1,65	1,0626
950	760	4,3	5,0	0,8787	1,4980	1,98	1,0583
1000	810	4,65	5,4	0,8878	1,5002	2,4	1,0563
1050	870	4,45	5,2	0,8956	1,5040	2,48	1,0562

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в составе пиролизного бензола преобладающим компонентом являются моноциклические ароматические углеводороды. Интерцепт рефракции, найденный по значениям d_4^{20} и n_D^{20} для пиробензола, образовавшегося при скоростном нагреве частиц до 710°C , соответствует величине этого показателя, типичной для ароматических углеводородов (1,0627). Некоторое снижение рефрактометрической разности в пиробензолах, полученных при более высоких температурах пиролиза, обусловлено, по-видимому, влиянием сернистых соединений, содержание которых в пиробензоле с повышением температуры пиролиза возрастает.

Более полное представление о качестве пиролизного бензола дают результаты разгонки его на ректификационной колонке.

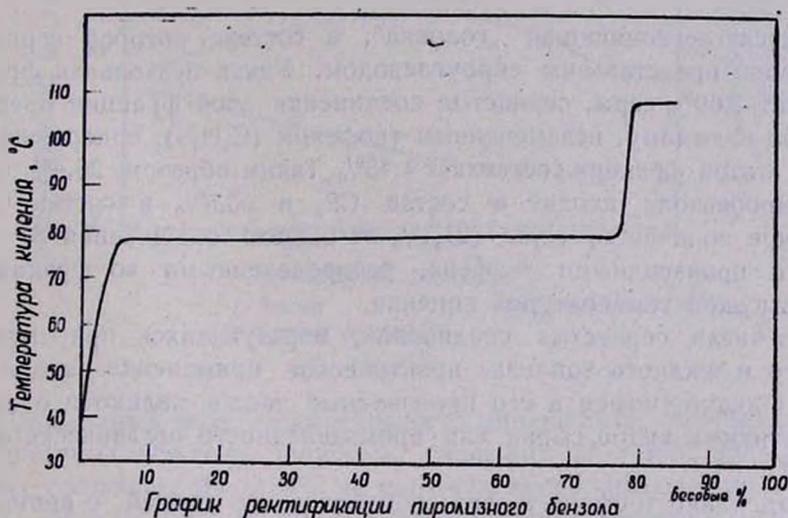


Рис. 2.

На рисунке 2 приводится график разгонки пиролизного бензола, полученного при оптимальном по выходу этого продукта режиме пиролиза (температура реактора 1000°C , температура потока за реактором 810°C).

Характеристика выделенных фракций приводится в таблице 4.

Как видно из графика и таблицы 4, при ректификации пиробензола термоокислительного режима пиролиза выделяется 76% бензольной фракции, выкипающий в узком температурном интервале ($79-80^\circ\text{C}$) и около 4% толуольной фракции. Выход бензольной фракции, отнесенный к горючей массе переработанного сапропелита, составляет 4,1%, что значительно превосходит выход бензольных углеводородов, получаемых при пиролизе или каталитической переработке нефтепродуктов [7].

Большой интерес представляет распределение серы по фракциям пиролизного бензола. Наиболее высоким содержанием серы (34,04%)

Таблица 4

Выход и характеристика фракций пиролизного бензола

Пределы кипения °С	Выход на исходный бензин %	d_4^{20}	n_D^{20}	S, %
30—60	1,9	0,9482	1,4989	34,04
60—79	5,68	0,8825	1,4962	4,93
79—80	75,68	0,8887	1,5020	1,69
80—85	1,19	фракция мала	1,5049	7,20
95—109	4,81	0,8745	1,4979	1,74
остаток	7,01	0,9148	1,5080	4,07

отличается легкокипящая „головка“, в составе которой сернистые соединения представлены сероуглеродом. Узкая бензольная фракция содержит 1,69% серы, сернистые соединения этой фракции представлены, по-видимому, незамеченным тиофеном (C_4H_4S), содержание которого в этой фракции составляет 4,43%. Таким образом, 26,4% общей серы пиробензола входит в состав CS_2 и 53,5% в состав C_4H_4S . Остальное количество серы (21,1% от общего содержания S) представлено производными тиофена, распределенными во фракциях с более высокой температурой кипения.

Из числа сернистых соединений, образующихся при пиролизе твердого и жидкого топлива, практическое применение находят H_2S и CS_2 . Однако тиофен и его производные также являются одним из перспективных видов сырья для промышленности органического синтеза [8].

Выделение тиофена и его гомологов из смесей с ароматическими углеводородами, представляет большие трудности. Процессы обессеривания жидких продуктов пиролиза в их современном технологическом оформлении основаны на разрушении тиофенового кольца и связывании серы в соединения, легко выделяемые из смеси углеводородов. При высоком содержании тиофенов в исходном продукте такая технология крайне нерациональна, так как приводит к уничтожению ценного сырья. Выделение тиофена из смеси и с бензолом методом кристаллизации-сепарации оказалось невозможным, вследствие образования твердых растворов его с тиофеном [8].

Большой интерес представляет предложенный Карпухиным и Никитенко [9] метод выделения тиофена из бензольных фракций путем сульфирования с последующим гидролизом тиофен-2-сульфоислоты. Авторы показали возможность получения тиофена при содержании его в бензольной фракции от 1,66 до 7,63%.

Применение этого метода для выделения тиофена из бензольной фракции сапропелитового пиробензола, содержащей более 4% C_4H_4S , позволит не только расширить ресурсы сырья для органического синтеза, получаемого на основе высокоскоростного пиролиза многосернистого сапропелита, но и существенно понизит себестоимость производства чистых продуктов.

Зависимость выхода бензольных и этиленовых углеводородов от температурного режима пиролиза показана на графике рисунка 3. Как видно из этого графика, наиболее высокий суммарный выход этих ценных соединений получен при скоростном нагреве частиц до 780—810°C. Этот температурный режим рекомендуется принять при разработке промышленного технологического процесса переработки сапропелитов.

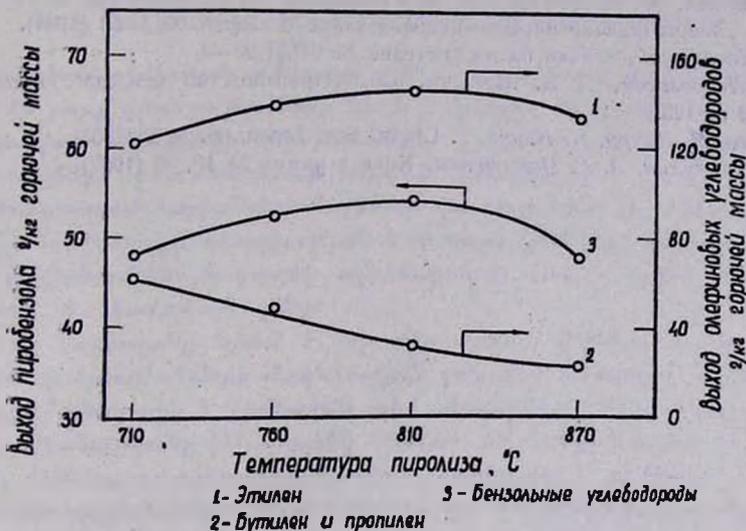


Рис. 3.

Пылевидный кокс подмосковного сапропелита, полученный при исследованных режимах пиролиза, содержит 28 ÷ 30% золы, выход летучих составляет 19 ÷ 24% на горючую массу, низшая теплота сгорания — $Q_{Н}^{р} = 23 \cdot 10^3 \div 25 \cdot 10^3$ кдж/кг; он вполне приемлем как хорошее энергетическое топливо для сжигания в топках котлоагрегатов.

Саратовский политехнический институт

Поступило 10 XI 1965

ՄԱՊՐՈՊԵԼԻՏՆԵՐԻ ԶԵՐՄՕՔՍԻԴԻԶ ՊԻՐՈԼԻԶԻ ՀԱՐՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Կ. ՇԱՀԱԶՈՎ և Վ. Գ. ԿԱՇԻՐՍԿԻ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է մերձմոսկովյան սապրոպելիտի շերմօքսիդիչ պիրոլիզը, մասնիկները փայրկրանում ավելի քան 1500°C տաքացնելու արագության պայմաններում:

Պարզված է տաքացման վերջնական շերմաստիճանի ազդեցությունը գազի և պիրոլիզային բենզոլի ելքի և բաղադրության վրա: Ցույց է տրված, որ պիրոբենզոլի և ստորին օլեֆինների առավել գումարային ելքը ստացվում է մասնիկները մեծ արագությամբ մինչև 780—810° տաքացնելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Каширский, Химическая промышленность № 2, 11 (1965).
2. R. S. Montgomery, D. L. Desner, J. C. Mackey, Ind. Eng. Chem., 51, № 10, 159 (1959).
3. G. Kröger, K. D. Rao, Brennstoffchemie, 46, № 5, 129 (1965).
4. В. Г. Каширский, Н. Б. Лобачева, Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и транспорт. № 1, 96 (1963).
5. А. А. Мильк, С. К. Дойлов, М. Я. Губергриц, И. С. Гальнкер, Б. И. Тягунов, Сб. „Энерготехнологическое использование топлива“, № 4, 53 (1964).
6. В. Г. Каширский, Заявка на изобретение № 94531/23—4.
7. К. П. Лавровский, Д. В. Макаров, Сб. „Производство бензола“. Госхимиздат. 1962 г., 125.
8. А. Тодзо, Н. Эцууро, К. Кацую, J. Chem. Soc. Japan, 66, № 2 (1963).
9. П. П. Карпунин, А. Г. Никитенко, Кокс и химия № 10, 36 (1962).

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

Գ. Տ. ԳԱԼԽԱՅԱՆԻ ՔՆՆԱԴԱՏԱԿԱՆ ՀՈԴՎԱԾԻ ԱՌԹԻՎ

Հայկական քիմիական ամսագրի ս/թ հ. 20 № 1-ում Գ. Տ. Գալֆայանը արել է մի շարք դիտողություններ նույն ամսագրի մի քանի համարներում հրատարակված Սվարանցի երկաթահանքի մշակման Ա. Հ. Ալչուշյանի և աշխատակիցների ուսումնասիրությունների վերաբերյալ:

Քննադատված հոդվածները հեղինակներս հայտնում ենք մեր գոհունակությունը հոդվածագրի ուշադրության և դիտողությունների համար: Միաժամանակ ցանկանում ենք հաղորդել այն հարցերի մասին, որոնց վերաբերյալ քննադատի հետ համաձայն չենք:

Գ. Տ. Գալֆայանը նշում է, որ մեր աշխատանքներում քացակալում է Սվարանցի երկաթահանքի մագնիսական զտումով ստացված պոչերի լրիվ բնութագրերը՝ ֆազային և քիմիական լրիվ անալիզները: Աշխատանքում նըշված է գրականությունը [1], որտեղ տրված են հանքանյութի լրիվ բնութագրերը, միներալոգա-պետրոգրաֆիական, սպեկտրալ և քիմիական անալիզի մանրամասն արդյունքները: Ցույց է տրված, որ հանքանյութի բաղադրության մեջ մտնում են մագնիստիտ, տիտանամագնիստիտ, օլիվին, պիրոքսեն, սերպենտ տին և այլ միներալներ: Պարզված է, որ մագնիստիտը տարածված է մանր հատիկավոր ձևով (0,001-ից մինչև 2,5 մմ չափսերի):

Մեր ուսումնասիրության նյութը պատահական չէր, այլ ներկայացրել էր Հայկ. ՍՍՀ Մինիստրների Սովետին առընթեր երկրաբանության և ընդերքի պաշտպանության վարչությունը, 1100 կգ, վերցված հանքավայրի 11 շտուկաներից: Հասկանալի է, որ մագնիսական զտման ժամանակ պոչերի մեջ անցնող մագնեզիում պարունակող ապարները չեն փոխում իրենց բնույթը, ուստի ապարային կազմության նոր ուսումնասիրության անհրաժեշտություն չկար և մեր հետազոտ ուսումնասիրության համար մեզ բավարարել են սպեկտրալ և քիմիական անալիզի տվյալները:

Այն դիտողությունը, թե որոշված էլեմենտների գումարը չի անցնում 91,8-ից, ճիշտ է մեկ դեպքի համար. սակայն այլ դեպքերում պոչերում որոշված էլեմենտների գումարը հասնում է 96 տոկոսի: Դրա պատճառն այն է, որ բոլոր դեպքերում չէ որ աղյուսակում բերված է այլումինիումի օքսիդի տոկոսային բաղադրությունը և չեն բերված թթվներում անլուծելի բաղադրիչ մասերը, բացառությամբ SiO_2 -ից: Քննադատական հոդվածում նշված է, որ Fe^{++} , Fe^{+++} և հանքում բերված երկաթի տվյալները չեն համապատասխանում իրար, և հեղինակը հանդում է այն եզրակացության, որ կարծեք թե կա ևս մեկ այլ երկաթի միացություն: Պետք է ասել, որ ընդհանուր երկաթի որոշ մասը գտնվում է սիլիկատային այնպիսի ապարների բաղադրության մեջ, որոնք չեն լուծվում թթուներում (օր. փայլարի բաղադրության մեջ). դա կազմում է ~ 0,88—1,0 տոկոս և նշված է հոդվածում:

Այն հարցի պատասխանը, թե ինչու պոչերի մեջ չի որոշված P_2O_5 , SO_3 , V_2O_5 , Na_2O , K_2O , Co , Ni , երևում է հանքանյութի անալիզի տվյալներից: Վերոհիշյալ էլեմենտները կամ օքսիդները չկան, կամ հետքերի ձևով են ներկայացված պոչերում. ուստի նվատակահարմար չէ մնացորդների մեջ որոշել նրանց:

Գրախոսական հոդվածում նշված է, որ Լեոնա-մետալուրգիական ինստիտուտում կատարված պոչերի անալիզի տվյալները բազմաթիվ դեպքերում չեն համընկնում մեր մի հոդվածի (հ. 17 նո. 5, 1964) 1-ին աղյուսակի տվյալների հետ: Այդ բաղադրությունը ցույց է տրված ստորև բերված աղյուսակի 2 և 4 սյունակներում:

Աղյուսակ

Որոշված էլեմենտները	Գոլիտեխնիկական ինստիտուտի տվյալներով			Լեոնամետ. ինստիտուտի տվյալներով		
	համաձայն հ. 17, նո. 5 1964 թ. հոդվածի			համաձայն քննադատի	համաձայն 1962 թ. հաշվետվության	համաձայն քննադատի
	1			2	3	4
Պոչում	1,00	1,13	1,19	—	0,32	—
Չի 4-րդ	7,66	9,78	10,48	10,5	8,03	2
Fe ⁺⁺	7,45	6,89	5,6	—	6,75	—
Fe ⁺⁺⁺	3,82	5,51	7,7	—	5,48	—
Fe _{2O3}	11,27	12,4	13,3	13,3	12,23	10,3
MgO	30,14	29,28	31,01	—	30,22	—
CaO	հետք	0,8	0,77	0,77	2,94	3,15
Al ₂ O ₃	չի բերված	2,79	չի բ.	2,79	3,76	10,4
SiO ₂	37,62	35,40	34,69	37,02	37,03	38,75
TiO ₂	0,36	0,18	0,29	—	0,35	—

Ելնելով 4-րդ սյունակի տվյալներից, Գ. Տ. Գալֆայանը հանգել է այն եզրակացության, որ մենք օգտվել ենք թերի բաղադրություն ունեցող պոչերից և անորոշ հիմքերի վրա ենք մշակել պոչերի քիմիական վերամշակման աշխատանքների ամբողջ կոմպլեքսը: Այս համեմատությունը և եզրակացությունը ճիշտ չէ, քանի որ գրախոսողի բերած 2-րդ սյունակի տվյալները 1-ին սյունակում բերված երեք նմուշների միջին արժեքները չեն, այլ վերցված են առանձին սյունակների ծայրահեղ դեպքերը և համեմատված անհայտ սկզբնաղբյուրից վերցրված 4-րդ սյունակի տվյալների հետ: ԼՄԳՀ ինստիտուտի 1962 թ. հաշվետվության մեջ կան միայն աղյուսակի 3-րդ սյունակի տվյալները, որոնք համընկնում են մեր անալիզի տվյալների հետ, ցույց տալով, որ նշված երկու կազմակերպությունների հետազոտությունների ենթակա առարկան ունեցել է մոտավորապես նույն բաղադրությունը: Մեր ուսումնասիրած պոչերը վերցրված են ԼՄԳՀ ինստիտուտի հարստացման լաբորատորիայից:

Միաժամանակ պետք է հալտնի լինի, որ Սվարանցի հանքավայրում երկաթի միացությունները տարածված են օլիվինիտում և գաբբրո կրող ապարներում, որոնց մեջ երկաթի պարունակությունը տարբեր է՝ առաջինում 18—24 տոկոս, երկրորդում 10—12 տոկոս: Այսպիսով Սվարանցի հանքա-

վայրում հանքալիւն մարմինները երկու բնույթի են: Մենք ուսումնասիրել ենք առաջինը, որը և հիմնականն է: LiF -ը ինստիտուտը ուսումնասիրել է թե՛ մեկ, և թե՛ մյուս նմուշը և ցույց է տվել, որ մագնիսական զտումով ստացված պոչերի բնույթը մոտավորապես միատեսակ է: Ըսյց այն բացարձակ նույնը լինել չի կարող:

Գրախոսը նշում է, որ թթուներով և հիմքերով պոչերի մշակումը կատարել է նաև LiF -ը ինստիտուտը և որ մենք, վերցնելով պոչերի զբանուլաչափական անալիզի նրանց տվյալները, այդ չենք հիշատակել մեր հոդվածում, մինչդեռ մեր հոդվածում, հակառակ զբախտի պնդման, իբրև աղբյուր [2] համարի տակ հիշատակել ենք LiF -ը ինստիտուտի 1962 թ. հաշվետվությունը:

Ցավալիւն այն է, որ գրախոսը չի խորացել հարցերի մեջ և չի նկատել, որ LiF -ը ինստիտուտի նշված հաշվետվության մեջ իբրև զբանուլություն, որից օգտվել են հաշվետվությունը կազմելիս, բերված են մեր կատարած աշխատանքները:

Ճիշտ է Գ. Գալֆայանի այն նշումը, որ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ նստվածքը չի պատկանում շատ դժվարալուծ նույթերի շարքին. հետևաբար մագնեզիումի զգալի քանակներ կմնան լուծույթում:

Սակայն հայտնի է, որ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ի չափավոր ավելցուկի դեպքում լուծույթից կարելի է գործնականորեն լրիվ անջատել մագնեզիումը (տե՛ս А. П. Крешков — Основы аналитической химии, 1965 թ., հ. I, էջեր 223—224): Միաժամանակ գրական այլ աղբյուրներից հայտնի է, որ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ի լուծույթով մագնեզիումը կարելի է նստեցնել $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ կամ, որ միևնույնն է՝ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կրկնակի աղի ձևով (տե՛ս Abegg — Handbuch der anorg. Chemie, հ. II, էջ 42): Կան ամերիկյան պատենտներ, որոնցում նկարագրվում է մագնեզիումի աղեր պարունակող լուծույթներից $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ի լուծույթով մագնեզիումի անջատումը վերոհիշյալ կրկնակի աղի $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ձևով և այդ առաջարկվում է որպես բարձր որակի մագնեզիումի օքսիդի ստացման արդյունաբերական եղանակ:

Գրախոսականում կան նաև այլ անճշտություններ, սակայն հարկ չենք համարում այդ հարցերի վրա կանգ առնել:

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼՋԱԴՅԱՆ

Մ. Ա. ԱՇԻԿՅԱՆ