

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուքյան, Հ. Դ. Բալսա-
յան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառասյան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելլոնյան,
Հ. Հ. Ջալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գաբրիելյան (պատ. քար-
տուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

Ազգայ. խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. И. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Ман-
велян, А. А. Мантасян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тарян, Г. Т. Тате-
восян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),
О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան, Բաբեկամուրյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ըճգհաճաւր և ֆիզիկական բիմիա

- Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Լ. Գ. Մելրոնյան — Պլորասյրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ մեքլապտաններով շղթայի փոխանցման զործակիցների որոշում . 401

Ս.ճօրգանական և անալիտիկ բիմիա

- Ռ. Ս. Սդոյան, Հ. Գ. Բաբայան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սխառմաների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունները IV. $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6$ եռկոմպոնենտ սխառման մի շարք հատվածների հալման գիադրամները 406
- Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Մծուժր պարունակող մի քանի անօրդանական ռեադենտներով սենիումի որոշման մասին 414

Օրգանական բիմիա

- Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան — Ամինների միացում վինիլտուլուոլին և վինիլքստիլոլին 420
- Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան — Զ.Ղ-Ջհադեցած ամինների սինթեզ և նրանց փոխարկումները VI. Ամինների միացումը պիպերինին . 423
- Մ. Ա. Ձիլեգարյան, Հ. Ս. Հակոբյան, Մ. Հ. Բարխուդարյան — Վինիլի քլորիդի համատեղ պոլիմերացումը վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի հետ 428
- Հ. Տ. Սսայան, Գ. Ա. Գալսյան — Սուլֆոթթթոլների էսթերները XV. Պլորամեթանսուլֆոթթթի էսթերներում հալոգենի ատոմի ռեակցիոն ունակության մասին . 434
- Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան, Է. Լ. Ասոյան — Վինիլացետիլենի քիմիա LXXXVII. 2,2,3,5-Տետրամեթիլ-3-իդրոպրոպենիլէթինիլտետրահիդրոֆուրան-3-ոլէ սինթեզ և նրա փոխարկումները 438
- Ա. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան, Ա. Օ. Նշանյան — 1-Մեթիլ-3,4-գիհիդրոլիդփոլինի մեթիլային խմբի ալտիլումբյան մասին I. 3,6-Դիհիդրոբենզ(ց) պիրոլինային շարքի մոնո- և դիկարբոնաթթուների սինթեզ 447

Քիմիական սեխնուլոգիա

- Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Հ. Գրիգորյան — Հիմքատիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացում III. Հիմքատիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացում թրծած կրով 454
- Մ. Վ. Դարբինյան, Է. Ռ. Սահակյան — Ջրի էկոտրահցում ջուր պարունակող հրաբխային թթու ապակիներից 466

Կարճ հաղորդումներ

- Գ. Ա. Իսայան, Ի. Ֆ. Բուլցև, Ժ. Մ. Դասալարյան — Կիսահաղորդիչների ԷՊՌ-ը և կաուլիտիկ ալտիլումբյունը 474
- Յու. Կ. Կաբալյան, Լ. Գ. Մելրոնյան — Պոլիքլորապրենի էլեկտրահաղորդականության կախումը մոլեկուլային կշռից 477
- Մ. Ն. Հարությունյան — Ֆլուտացիոն մնացորդներից ոսկու կորզումը սորբցիոն ալկալիհանման մեթոդով 479

Խորհրդակա

- Վ. Գ. Աֆրիկյան — Մնեդյան 60-ամյակի առթիվ 483

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян* — Определение коэффициентов переноса цепи меркаптанами при эмульсионной полимеризации хлоропрена 401

Неорганическая и аналитическая химия

- Р. С. Ебоян, Г. Г. Бабаян, М. Г. Манвелян* — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . IV. Диаграммы плавкости ряда разрезов тройной системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 406
- В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян* — К определению рения некоторыми серосодержащими (неорганическими) реагентами 414

Органическая химия

- Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян* — Присоединение аминов к винилтолуолу и винилксилолу 420
- Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян* — Синтез и превращения β , γ -непредельных аминов. VI. Присоединение аминов к пиперилу 423
- М. А. Чилингарян, А. Е. Акопян, М. Г. Бархударян* — Совместная полимеризация винилхлорида с винилпропионатом и винилбутиратом 428
- Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян* — Эфиры сульфокислот. XV. О реакционной способности атома галоида в эфирах хлорметансульфокислоты 434
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Э. Л. Асоян* — Химия винилацетилена. LXXVII. Синтез и превращения 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола 438
- С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян* — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина. IV. Синтез моно-и дикарбоновых кислот 5,6-дигидробенз(g)пирроколинового ряда 447

Химическая технология

- Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян* — Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов. III. Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов обожженным известняком 454
- М. В. Дарбинян, Э. Р. Саакян* — Экстракция воды из водосодержащих кислых вулканических стекол 468

Краткие сообщения

- Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Ж. М. Гаспарян* — ЭПР и каталитическая активность полупроводников 474
- Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян* — Зависимость электропроводности полихлоропрена от молекулярного веса 477
- М. Н. Арутюнзян* — Извлечение золота из хвостов флотации методом сорбционного выщелачивания 479

Хроника

- В. Г. Африкян* — К 60-летию со дня рождения 482

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64+678.763.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ
МЕРКАПТАНАМИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Исследовано влияние молекулярного веса первичных (от C_3 до C_{11}) и третичных (C_9 и C_{12}) меркаптанов на коэффициент переноса цепи при эмульсионной полимеризации хлоропрена, инициируемой персульфатом калия в атмосфере воздуха, при 40° . Установлено, что по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле *n*-меркаптана константа переноса цепи ($\bar{C}$) от 2,86 при C_3 уменьшается до 0,37 при C_{12} . Для третичных меркаптанов C_9 и C_{12} константа переноса цепи значительно (~ 4 раза) меньше по сравнению с соответствующими *n*-меркаптанами.

Из трех изомеров третичного додецилмеркаптана (2-метилундецилтиол-2, 3-метилундецилтиол-3 и 3-этилдецилтиол-3) быстрее расходуется меркаптан с более короткой основной углеродной цепью.

В ряду исследованных *n*-меркаптанов наилучшим регулирующим агентом является децилмеркаптан, у которого $\bar{C}=1$; поэтому он может быть рекомендован для применения при синтезе наирита П.

Установлено, что с увеличением молекулярного веса *n*-меркаптана вполне закономерно уменьшается его ускоряющая способность; получено соотношение, выражающее эту зависимость.

Известно [1], что некоторые сернистые соединения, например, меркаптаны, тиокислоты, сера, полисульфиды и др., добавленные в незначительных количествах в полимеризационные системы, благоприятствуют образованию линейных макромолекул и позволяют регулировать молекулярно-весовой состав полимера, от которого зависят основные его рабочие свойства. Отсутствие подобных соединений — регуляторов в полимеризационной системе — приводит к образованию нерастворимых, трудно обрабатываемых продуктов.

Процесс регулирования молекулярно-весового состава полимеров меркаптанами объясняется механизмом передачи цепи [2]. Подтверждение такого взгляда на механизм действия меркаптанов было дано Смитом [3], согласно которому в гомогенной системе скорости расхода регулятора и мономера подчиняются определенной закономерности, выражающейся соотношением:

$$\frac{d \lg R}{d \lg m} = \frac{K_1}{K_2} = \bar{C}, \quad (1)$$

где R и m — количества непрореагировавших регулятора и мономера. Отношение констант скоростей переноса и роста цепей $\frac{K_2}{K_1}$ Майо [2] назвал константой переноса и обозначил ее символом $\bar{C}$.

При проведении полимеризации в негомогенной системе, например, в эмульсии, можно было бы ожидать наличия более сложного соотношения, чем это дается уравнением (1). Однако, в случае, когда скорости миграции мономера и регулятора в зону реакции соизмеримы и достаточно велики для того, чтобы система находилась в равновесии, отношение $\frac{R}{m}$ будет одинаково как в реакционных

центрах, так и в эмульгированных каплях, как это наблюдается в случае эмульсионной полимеризации, и константа переноса цепи может быть рассчитана по той же формуле (1).

С целью правильного выбора меркаптана для регулирования молекулярно-весового состава полимера нами определялись константы переноса цепи ($\bar{C}$) для ряда нормальных и третичных меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Расчеты $\bar{C}$ проводились по данным скоростей выхода полимера и расхода меркаптана по ходу полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при 40°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от мономерной фазы). В качестве регуляторов применялись нормальные меркаптаны от C_3 до C_{12} и третичные C_9 , C_{12} . Меркаптаны вносились в мономерную фазу в эквимолекулярных количествах (0,02 г-экв/1000 г хлоропрена). Эмульгатором служил СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти). Концентрация непрореагировавшего меркаптана (R) определялась амперометрическим титрованием [4], а концентрация непрореагировавшего мономера (m) — из данных выхода полимера (измеренных по сухому остатку): значения $\bar{C}$ определялись графически, по наклону кривых зависимости $\lg \%$ непрореагировавшего меркаптана ($\lg R$) от $2 - \lg \%$ непрореагировавшего хлоропрена ($2 - \lg m$) (рис. 1).

Исходные вещества: применялся заводской хлоропрен, имевший следующие физико-химические показатели: $d_{20}^{20}=0,9583$; $n_D^{20}=1,4583$; $t_k=-59,4^\circ\text{C}$. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [5], содержание примесей (только высококипящие компоненты) составляло не больше 0,3%. Надсернистый калий марки „х.ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода-дистиллят.

Из рисунка 1 видно, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле n -меркаптана вполне закономерно уменьшается константа переноса

цепи от 2,86 при C_3 до 0,37 при C_{12} . Для третичных меркаптанов C_9 и C_{12} константа переноса цепи значительно (~ 4 раза) ниже, по сравнению с соответствующими n -меркаптанами.

Первичные меркаптаны ниже C_9 более чем на 80% от заданного в систему количества расходуются до момента исчезновения мономерной фазы ($\sim 60\%$ конверсии), а n -меркаптаны выше C_{11} в основном расходуются после исчезновения мономерной фазы. Видимо, с повышением молекулярного веса меркаптана, т. е. с уменьшением его полярности, уменьшается растворимость и реакционность низкомолекулярных меркаптанов, намного больше в слое эмульгатора и намного ниже в объеме полимерно-мономерных частиц, а у относительно высокомолекулярных меркаптанов, наоборот. Очевидно, что в слое эмульгатора n -меркаптаны и их смеси со средним молекулярным весом 170 ± 20 , у которых $\bar{C}$ близко к единице, по всему ходу полимеризации сохраняют почти постоянную реакционность в элементарном акте передачи цепи. Опыты

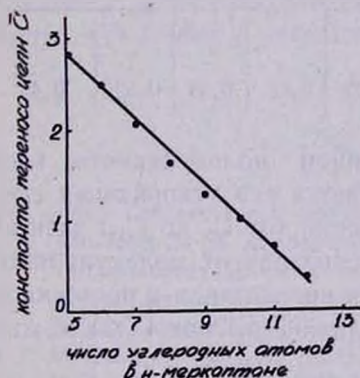


Рис. 2. Зависимость константы переноса цепи ($\bar{C}$) от числа углеродных атомов в n -меркаптane.

меркаптана на константу переноса цепи. Из трех третичных додецилмеркаптанов (2-метилундецилтиол-2, 3-метилундецилтиол-3, 3-этилдецилтиол-3) сравнительно быстрее расходует меркаптан, имеющий более короткую основную цепь, приводя к увеличению константы переноса цепи. Видимо, это можно объяснить лучшей растворимостью и поляризуемостью разветвленного меркаптана в слое эмульгатора, что приводит к увеличению его реакционности.

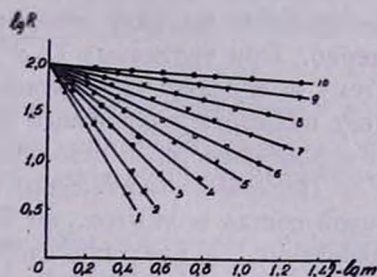


Рис. 1. Зависимость $\lg \%$ непрореагировавшего меркаптана ($\lg R$) от $2 - \lg \%$ непрореагировавшего хлоропрена ($2 - \lg m$). 1—изоамил-; 2—гексил-; 3—гептил-; 4—октил-; 5—нонил-; 6—смесь C_7-C_{11} со средним мол. весом 170; 7—ундецил-; 8—додецил-; 9—метилоктилтиол-2; 10—2-метилундецилтиол-2.

показали, что такие меркаптаны расходуются, в основном, на реакции переноса цепи. На вторичные реакции они расходуются намного меньше, чем n -меркаптаны с молекулярным весом выше 190 и третичные—выше 130. И действительно, из рисунка 2 видно, что в ряду исследованных n -меркаптанов наилучшим регулирующим агентом является децилмеркаптан, у которого $\bar{C}=1$. Этот результат полностью согласуется с данными, приведенными в предыдущей работе [6].

Исследовалось также влияние длины основной цепи третичного додецил-

Из данных измерений следует, что для регулирования молекулярно-вещного состава полихлоропрена целесообразно использовать *n*-меркаптаны от C_3 до C_{12} . Расход последних, по сравнению с соответствующим третичным, в 2—4 раза меньше. Заданный в систему *n*-меркаптан по ходу полимеризации расходуется полностью и равномерно. При третичных C_9 и C_{12} примерно 40—50% заданного в систему количества меркаптана остается непрореагировавшим, что придает полимеру неприятный запах и в дальнейшем влияет на технологические свойства и стабильность продукта.

Поскольку меркаптаны не только регулируют молекулярно-вещовой состав полимера, но и являются ускорителями процесса полимеризации [7], представлялось интересным также выяснить зависимость ускоряющей способности нормального меркаптана от его молекулярного веса. Для этого по данным измерений строились кривые „выход полимера—время“ для каждого *n*-меркаптана (от C_3 до C_{12}) и на основании этих кривых были рассчитаны среднеквадратичные скорости полимеризации (V) для всего процесса (от 0 до 98% конверсии мономера). Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

	n-Меркаптаны (0,02 г-экв/1000 г хлоропрена $K_2S_2O_8$ (0,42% по водной фазе))								Без меркаптана
	C_3	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	
V г полимера/100 мл водной фазы в мин.	1,03	0,94	0,88	0,81	0,72	0,65	0,58	0,52	0,45

Из данных видно, что с увеличением молекулярного веса *n*-меркаптана вполне закономерно уменьшается его ускоряющая способность. Для исследованных *n*-меркаптанов (от C_3 до C_{12}) зависимость среднеквадратичной скорости полимеризации от молекулярного веса (при эквимолекулярных концентрациях меркаптанов и постоянной концентрации $K_2S_2O_8=0,42\%$ на 100 мл водной фазы при 40°C) можно выразить соотношением:

$$V = V_0 + 0,072 (13 - n),$$

где V_0 — среднеквадратичная скорость полимеризации при отсутствии в эмульсионной системе меркаптана, n — число углеродных атомов в молекуле *n*-меркаптана.

ՔԼՈՐԱԳՐԵՆԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՄԵՐԿԱՊՏԱՆՆԵՐՈՎ
ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԳՈՐԾԱԿԻՑՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՏԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 40° -ում կալիումի պերսուլֆատի հարուցմամբ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ, առաջնային (C_5 -ից մինչև C_{12}) և երրորդային (C_9 և C_{12}) մերկապատանների մոլեկուլային կշիռների ազդեցությունը շղթայի փոխանցման գործակցի վրա:

Ցույց է տրված, որ առաջնային մերկապատանի մոլեկուլում ածխածնի ատոմների թվի ավելանալը բերում է շղթայի փոխանցման գործակցի ($\bar{C}$) օրինաչափ փոքրացման 2,86-ից (C_5 -ի դեպքում) մինչև 0,37 (C_{12} -ի դեպքում): Երրորդային C_9 և C_{12} մերկապատանների դեպքում շղթայի տեղափոխման գործակցիցը համապատասխան առաջնային մերկապատանների հետ համեմատած բավականաչափ (~ 1 անգամ) փոքր է:

Երրորդային դոդեցիլմերկապտանի երեք իզոմերներից (2-մեթիլունդեցիլթիոլ-2, 3-մեթիլունդեցիլթիոլ-3 և 3-էթիլդեցիլթիոլ-3) համեմատաբար արագ ծախսվում է այն մերկապտանը, որն ունի ավելի կարճ հիմնական ածխածնային շղթա: Առաջնային մերկապտաններից լավագույն կարգավորող ազենտը հանդիսանում է դեցիլմերկապտանը ($\bar{C}=1$), որը պրոցեսի ընթացքում ծախսվում է հավասարաչափ, հիմնականում շղթայի փոխանցման ռեակցիայի վրա, պահպանելով պոլիմերի ստանդարտություն: Այդ իսկ պատճառով այն կարելի է օգտագործել նախիրտ Ս-ի սինթեզի ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957 г., стр. 221—241; 580—589; А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Труды третьей конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1947 г., стр. 10; N. L. Seton, Chem. Eng. News, 21, 1613 (1943); Kramer, Ind. Eng. Chem., 34, 243 (1942); Frylling, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 1 (1944).
2. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); W. I. Dale, I. K. Miller, J. Pol. Sci., 5, 669 (1950); J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); I. W. McFarland, R. Pariser, J. App. Pol. Sci., 7, 675 (1963); F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943).
3. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 68, 2059 (1946).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
5. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургинян, И. Б. Хачванкян, Научно-технический сборник ГНТК Совета Министров АрмССР, серия химия и хим. технология № 3, стр. 11 (1962).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж. 19, 733 (1966).
7. A. L. Krase, Rybber Age, 75, 217 (1954); W. E. Mochel, I. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1426 (1949).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.32+546.33+546.34

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ РЯДА РАЗРЕЗОВ
ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

Р. С. ЕДОЯН, Г. Г. БАБАЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Построены диаграммы плавкости 10 разрезов, исходящих из угла натриевого криолита с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1; 8:2; 7:3; 1:1; 3:7; 1:9; и изоконцентраты 20, 50, 80 и 90% вес. Na_3AlF_6 . Линии ликвидуса первых трех разрезов состоят из восьми кривых, четвертого из двух, пятого из четырех, шестого из двух, седьмого и восьмого из трех, девятого из двух и наконец десятого из одной кривой первичных выделений твердых фаз системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Составы тройных сплавов были взяты на разрезах, исходящих из угла натриевого криолита с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1; 8:2; 7:3; 1:1; 3:7 и 1:9, а также на изоконцентратах 20, 50, 80 и 90% вес. Na_3AlF_6 . Сплавы этих разрезов изучались методом термического анализа, путем записи на пирометре кривых охлаждения. На основании этих данных построены диаграммы плавкости указанных резервов и диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1 (рис. 1). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы K_3AlF_6 . Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 830° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 825° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Третья и четвертая кривые пересекаются в точке при температуре 838° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации

$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$. Четвертая и пятая кривые пересекаются в точке при температуре 830° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пятая и шестая кривые пересекаются в точке при температуре 826° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации

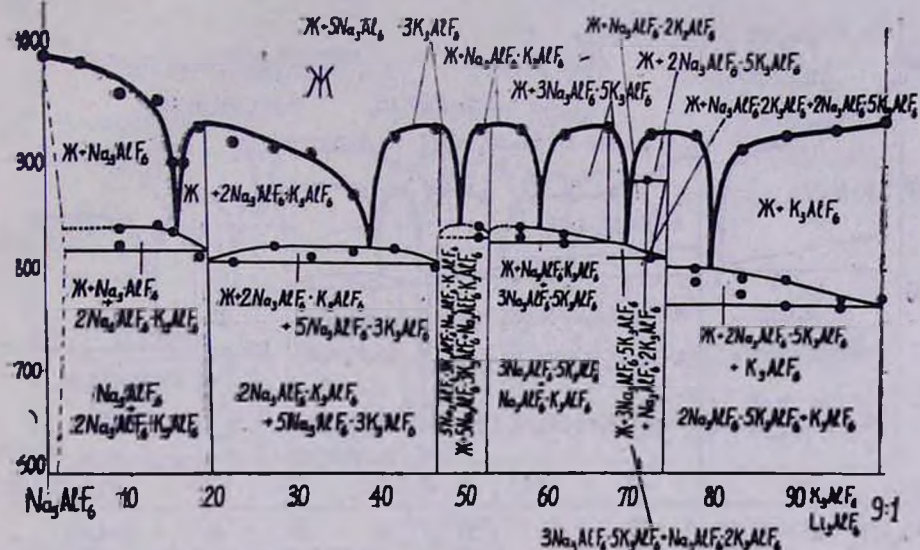
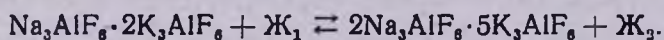


Рис. 1. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1.

$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пересечение кривых первичного выделения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ дает точку с температурой 870° , лежащую на кривой, вдоль которой протекает реакция



Пересечение кривых первичного выделения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы K_3AlF_6 дает точку, при температуре 790° , на моновариантной кривой, соответствующей совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и K_3AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 8:2 (рис. 2). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы K_2AlF_6 . Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_2AlF_6 и $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$. Третья и четвертая кривые пе-

ресекаются в точке при температуре 825° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$. Четвертая и пятая кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пятая и шестая кривые

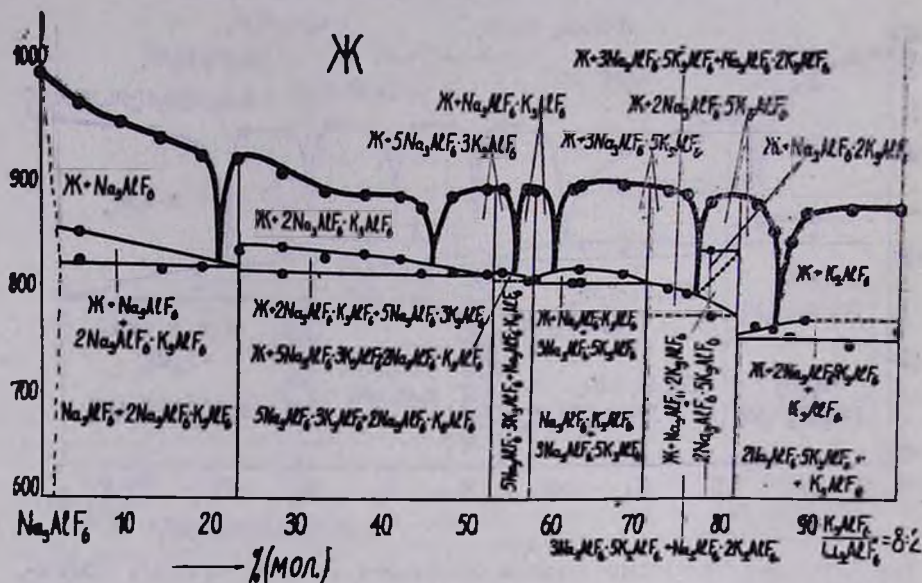
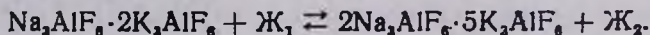


Рис. 2. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 8:2.

пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ с $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пересечение кривых первичного выделения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ дает точку с температурой 840° , лежащую на кривой, вдоль которой протекает реакция



Пересечение кривых первичного выделения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы K_2AlF_6 дает точку, лежащую при температуре 778° на моновариантной кривой, соответствующей совместной кристаллизации $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и K_2AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 7:3 (рис. 3). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и соединения $2\text{K}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_2\text{AlF}_6$. Линии моновариантных равновесий пересекаются в точках, лежащих соответственно при температурах: 818° , 817° , 810° , 800° , 805° , 755° . В от-

личие от вышеуказанных разрезов на этой диаграмме плавкости при высоких концентрациях литиевого криолита (выше 96,8% моль $K_2AlF_6 + Li_2AlF_6$) имеется линия моновариантного равновесия, отвечающая первичному выделению соединения состава $2K_2AlF_6 \cdot Li_2AlF_6$.

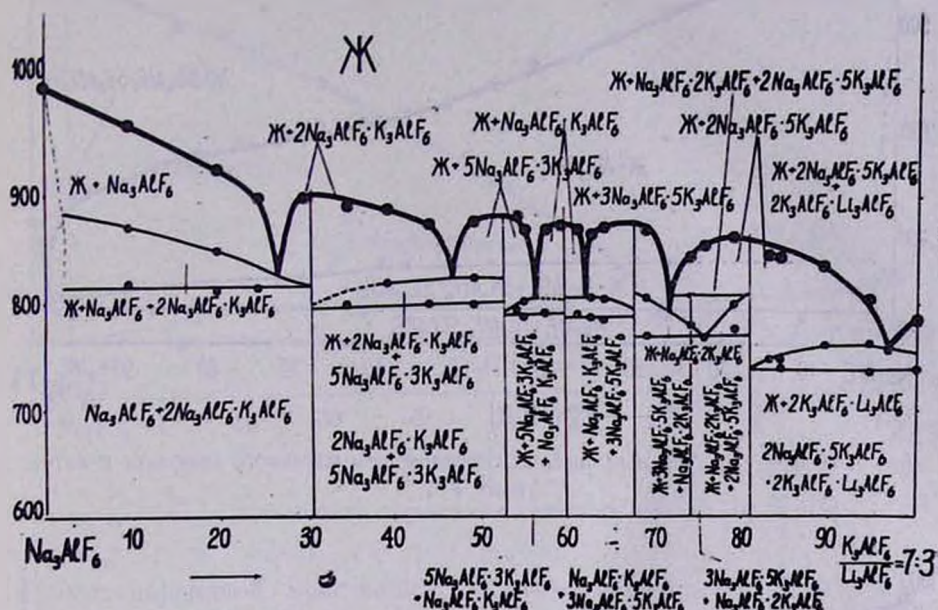


Рис. 3. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 7:3.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:1 (рис. 4). Линия ликвидуса состоит из двух кривых: первичной кристаллизации фазы — Na_2AlF_6 , занимающей основную часть диаграммы плавкости и очень узкого участка кривой, отвечающей кристаллизации $3Na_2AlF_6 \cdot 5K_2AlF_6$. Эти кривые пересекаются в точке при температуре 638° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_2AlF_6 и $3K_2AlF_6 \cdot 5Li_2AlF_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 3:7 (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из четырех кривых: первичной кристаллизации фазы — Na_2AlF_6 , кристаллизации фазы — Li_2AlF_6 , первичной кристаллизации фазы — Na_2AlF_6 (второй участок) и первичной кристаллизации $3K_2AlF_6 \cdot 5Li_2AlF_6$.

Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 668° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_2AlF_6 и Li_2AlF_6 фаз. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 640° , лежащей на той же линии моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации Na_2AlF_6 и Li_2AlF_6 фаз.

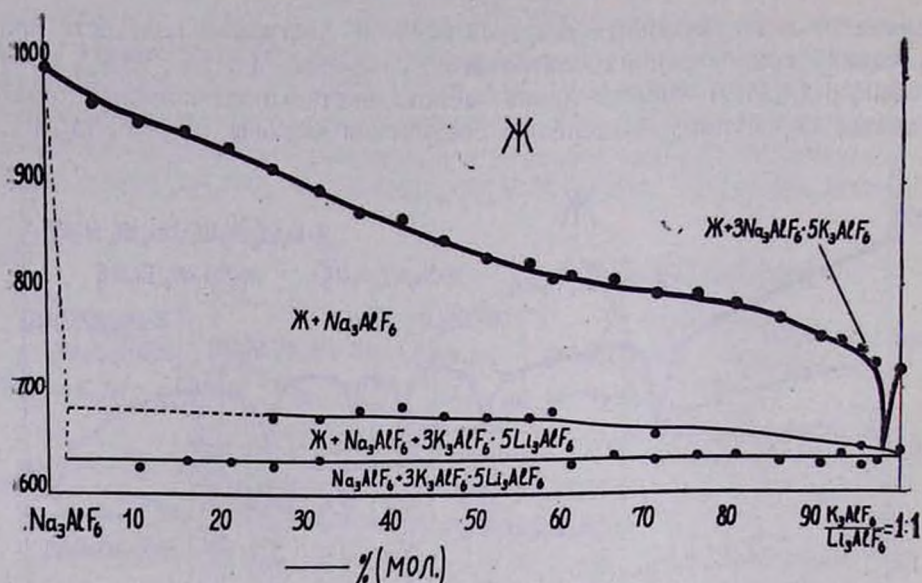


Рис. 4. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:1.

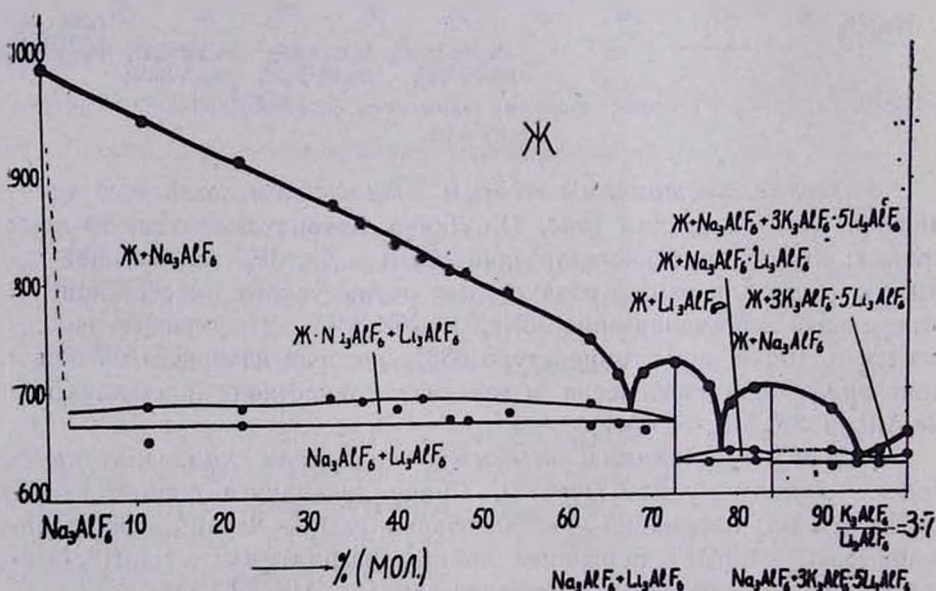


Рис. 5. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 3:7.

И, наконец, пересечение третьей и четвертой кривых (температура 636°) лежит на линии моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $3\text{K}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ фаз.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:9 (рис. 6). Линия ликвидуса состоит из двух

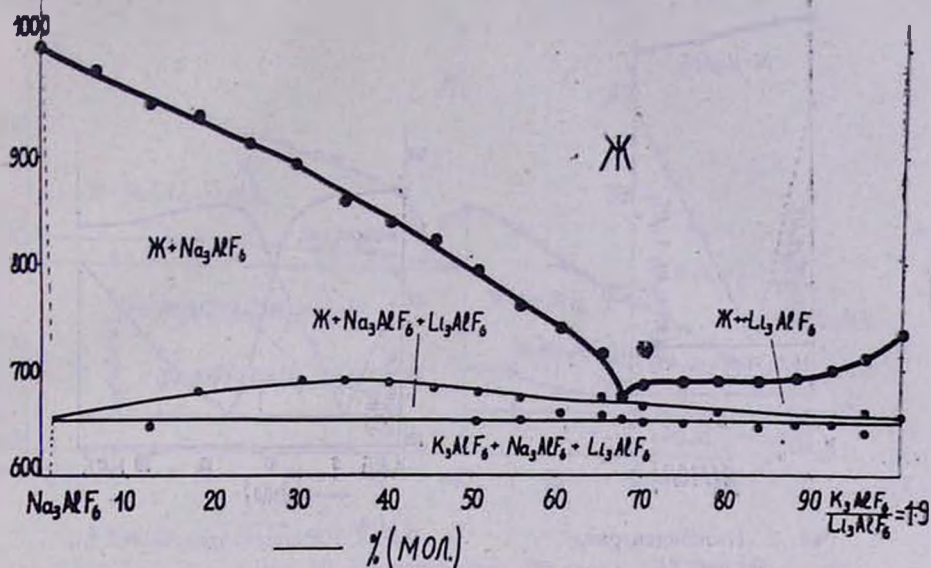


Рис. 6. Разрез с постоянным отношением калиевого криолита к литиевому 1:9.

кривых первичной кристаллизации фазы Na_3AlF_6 и первичной кристаллизации фазы Li_3AlF_6 . Пересечение этих двух кривых линий на точке при 664° отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 фаз.

Изоконцентрат 90% вес. Na_3AlF_6 (рис. 7). Линия ликвидуса состоит из одной кривой, отвечающей первичному выделению фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 80% вес. Na_3AlF_6 (рис. 8). Линия ликвидуса состоит из двух кривых: кривой, отвечающей первичному выделению $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и кривой, отвечающей первичному выделению Na_3AlF_6 фазы. Пересечение этих двух кривых при температуре 820° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 50% вес. Na_3AlF_6 (рис. 9). Линия ликвидуса состоит из трех кривых: кривой, отвечающей первичному выделению $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; кривой, отвечающей первичному выделению $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и кривой фазы Na_3AlF_6 . Пересечение первых двух кривых при температуре 838° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пересечение второй и третьей кривых при температуре 813° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 20% вес. Na_3AlF_6 (рис. 10). Линия ликвидуса состоит из трех кривых: кривой, отвечающей кристаллизации фазы $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; кривой, отвечающей первичной кристаллизации фазы

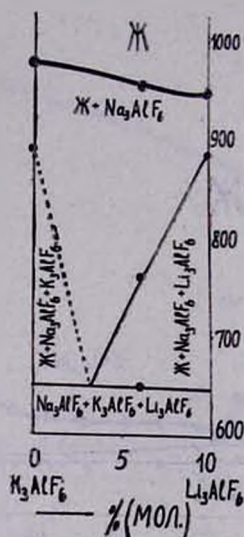


Рис. 7. Изоконцентрат, 90 вес. %.

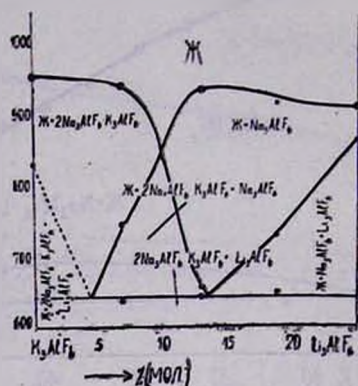


Рис. 8. Изоконцентрат, 80 вес. %.

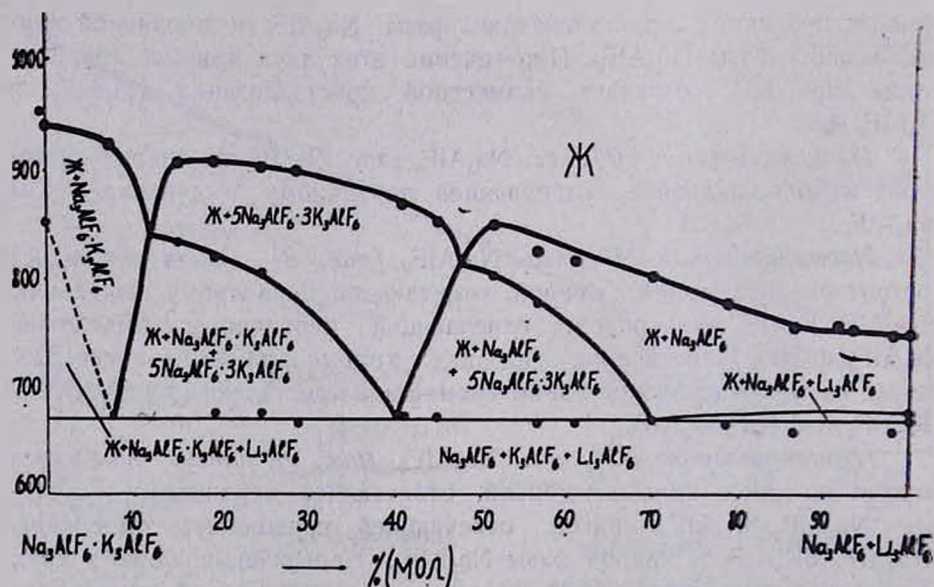


Рис. 9. Изоконцентрат, 50 вес. %.

Na_3AlF_6 , и кривой, отвечающей первичному выделению Li_3AlF_6 фазы. Пересечение первых двух кривых при температуре 780° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пересечение второй и третьей кривых при температуре

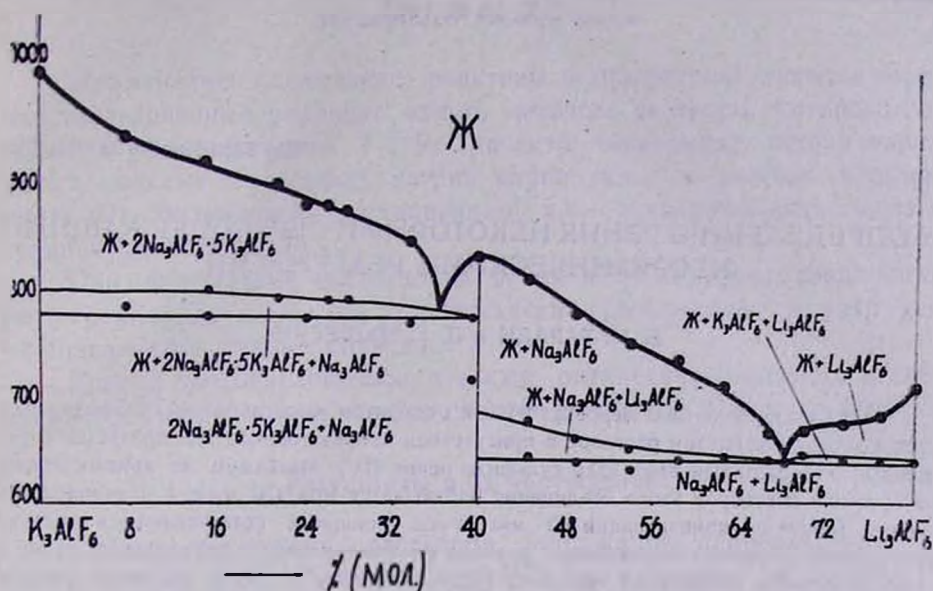


Рис. 10. Изоконцентрат, 20 вес. %.

637° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 фаз.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 24 V 1966

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

IV. Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ
ՄԻ ՇԱՐՔ ՀԱՏՎԱԾՆԵՐԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԵՐԸ

Ի. Ս. ԵԴՈՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կառուցված են վերոհիշյալ երկոմպոնենտ սխեմի տասը հատվածի հալման դիագրամները, ընդ որում այդ հատվածներից վեցը դուրս են գալիս Na_3AlF_6 գազաթից և $K_3AlF_6/Li_3AlF_6 = 9:1, 8:2, 7:3, 3:7$ և $1:9$ հաստատուն կշռալին բաղադրությամբ, իսկ մյուս չորս հատվածները համապատասխանում են 20, 50, 80 և 90 կշռալին տոկոսով Na_3AlF_6 հաստատուն պարունակությամբ:

Առաջին, երկրորդ և երրորդ հատվածների հալման դիագրամների լիկվիդոսները բաղկացած են 8-ական միավարիանտ կորերից, չորրորդը՝ 2, հինգերորդը՝ 4, վեցերորդը՝ 2, յոթերորդը և ութերորդը՝ 3, իներորդը՝ 2 և տասներորդը՝ 1 կորից:

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РЕНИЯ НЕКОТОРЫМИ СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

При взаимодействии перренат-иона с сульфитом, тиосульфатом, сульфидом или сероводородом в кислом растворе в присутствии хлорида олова (II), образуется окрашенный в фиолетовый цвет золь сульфида рения (IV). Максимум на кривых светопоглощения растворов этого соединения наблюдается при 420 м.мк, а подчиняемость закону Бера—до концентрации 80 мкг/25 мл. Молярный коэффициент погашения равен 16800. Найдены оптимальные условия фотометрического определения рения в виде указанного соединения. Мешают: Hg, Cu, Pb, Se, Te, W, V. Молибден следует предварительно отделить.

Среди реагентов, нашедших применение для фотометрического определения микроколичеств рения, общеизвестны роданиды щелочей и тиомочевина [1]. Состав получаемых при этом соединений, оптимальные условия их образования, чувствительность этих методов определения и т. д. в достаточной мере изучались и продолжают изучаться. Характер взаимодействия и возможность фотометрического определения рения некоторыми другими неорганическими серусодержащими реагентами, как-то: сульфитом и тиосульфатом, выяснены в недостаточной мере.

Так, Лазаревым [2] для целей фотометрического определения рения был применен сульфит натрия. Последний образует при взаимодействии с перренатом в присутствии хлорида олова (II) окрашенное в фиолетовый цвет соединение. Максимум на кривой светопоглощения растворов этого комплекса наблюдается при 400—420 м.мк. Определена валентность рения в этом комплексе, но не исследован его состав. В дальнейшем Рябчиковым и Борисовой [3] было проведено спектрофотометрическое исследование этого комплекса. При этом для получения указанного окрашенного соединения в качестве реагента использовались как сульфит, так и тиосульфат. В зависимости от концентрации соляной кислоты максимум на кривой светопоглощения наблюдался в различных участках спектра: первый при 460 м.мк (1—2 н HCl), второй при 420 м.мк (5н HCl) и третий при 520 м.мк (9н HCl). Методом молярных отношений определен состав комплекса в узком интервале концентрации ($6,6 \cdot 10^{-5}$ и $3,3 \cdot 10^{-5}$). В указанных условиях стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перрената с сульфитом или тиосульфатом оказался равным 1:4. Валентность рения авторами не определялась.

Данная статья посвящена более детальному изучению механизма имеющей место реакции и состава образующегося при этом окрашенного соединения.

Экспериментальная часть

Применялись следующие реактивы и аппаратура: дважды перекристаллизованный перренат калия, запасные растворы которого готовились с содержанием 1 г Re на литр, тиосульфат натрия марки „х.ч.“, сульфит и сульфид натрия марки „х.ч.“ и раствор хлорида олова (II), полученный растворением х.ч. металлического олова в соляной кислоте (1:1).

При определении валентности рения в исследуемом соединении раствор хлорида олова (II) соответственно разбавлялся и титр его устанавливался йодометрически.

Кривые светопоглощения, а также оптические плотности исследуемых растворов снимались на спектрофотометре СФ-4а и ФЭК-56.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов, содержащих перренат, тиосульфат* и хлорид олова (II) в растворе HCl, представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, максимум на кривой светопоглощения наблюдается при 420 мкм, что хорошо согласуется с литературными данными [2, 3].

Попытка определить валентность рения в образующемся окрашенном соединении методом насыщения не увенчалась успехом, так как светопоглощение членов соответствующей серии растворов изменялось незакономерно.

При установлении состава рассматриваемого соединения методом молярных отношений стехиометрический коэффициент в реакции перрената с тиосульфатом определить с достоверностью не удалось. Так, согласно данным Рябчикова и Борисовой [3], указанный коэффициент равен четырем. Полученный нами при почти аналогичной суммарной концентрации растворов реагирующих компонентов максимум на изомолярной диаграмме состав-свойство отмечается при отношении перрената к тиосульфату, равном 1:2. С дальнейшим изменением концентрации тиосульфата это отношение сохраняется вплоть до концентрации $2,16 \cdot 10^{-3}$, а затем возрастает до 1:3 (рисунок 2).

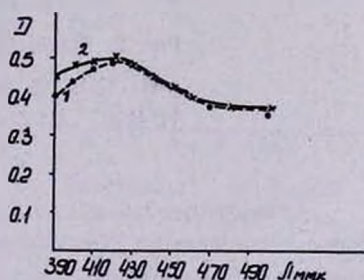


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1. $C_{\text{Re}} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 6 \cdot 10^{-5}$ М. 2. $C_{\text{Re}} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 2 \cdot 10^{-2}$ М; $l = 10$ мм.

* Сульфит натрия не был использован, т. к. в этом случае исследуемый раствор быстро мутнел.

Таким образом, получить воспроизводимые и надежные результаты как при определении валентности рения в исследуемом соединении, так и при определении молярного отношения перрената к тиосульфату, мы не смогли. Это обстоятельство навело нас на мысль, что в результате взаимодействия перрената с тиосульфатом в присутствии хлорида олова (II) образуется не сульфитный комплекс рения, а окрашенный в фиолетовый цвет раствор золя сульфида четырехвалентного рения.

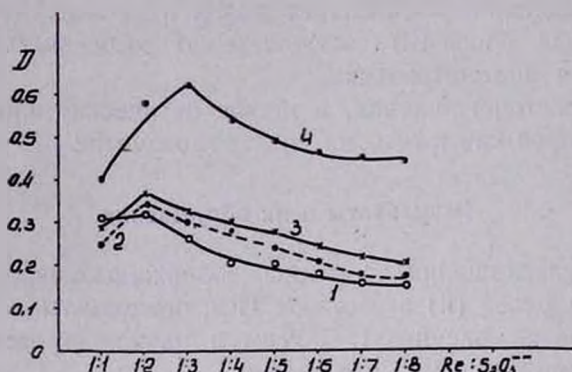
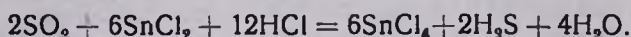


Рис. 2. Изомолярная диаграмма системы $\text{ReO}_4^- - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в присутствии избытка Sn^{II}); C_{Re} : 1) $4 \cdot 10^{-5}$ М; 2) $2 \cdot 10^{-4}$ М; 3) $4 \cdot 10^{-4}$ М; 4) $2,16 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda = 400$ м.мк.

Известно, что в сильно кислых растворах сульфиты и тиосульфаты разлагаются с выделением двуокиси серы. Последняя, взаимодействуя с хлоридом олова (II), выделяет сероводород [4]:



Одновременно хлорид олова (II) в солянокислой среде восстанавливает перренат до соединения четырехвалентного рения [5]. Последний взаимодействует с сероводородом с образованием золя дисульфида, окрашивающего испытуемый раствор в фиолетовый цвет. Из указанного следует, что хлорид олова (II) выполняет две функции: восстанавливает двуокись серы до сероводорода и перренат—до соединения рения (IV). Этим следует объяснить то обстоятельство, что оптическая плотность исследуемых растворов развивается не при стехиометрических количествах перрената и хлорида олова (II), а при заметном избытке последнего.

Для экспериментального подтверждения всего вышеизложенного были поставлены опыты, где вместо тиосульфата в качестве реагента был применен сульфид. При этом оказалось, что смешением растворов перрената, сульфида натрия и хлорида олова (II) можно получить окрашенный в фиолетовый цвет раствор. Снятая в соответствующих условиях кривая светопоглощения совершенно идентична кривой,

где в качестве серусодержащего реагента применялся тиосульфат (рис. 1). Полученные результаты можно было бы считать не совсем убедительными, поскольку сульфиды щелочей часто содержат и тиосульфаты. Для большей убедительности вместо сульфида натрия был применен сероводород. С этой целью 3—4 н по HCl раствор перрената насыщался сероводородом и затем к нему добавлялся хлорид олова (II). Характерная фиолетовая окраска, возникающая при взаимодействии перрената с сульфитом (тиосульфатом или сульфидом), наблюдалась и в этом случае. Идентичность образующихся окрашенных соединений подтверждалась спектрофотометрическим исследованием соответствующих растворов.

К сказанному следует добавить, что окраска обуславливается сульфидом четырехвалентного, а не семивалентного рения. Так, при пропускании сероводорода через раствор перрената в отсутствии хлорида олова (II) вышеупомянутая окраска не появляется.

Если к такому раствору уже после насыщения его сероводородом добавить хлорид олова (II), раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Изучение окрашенных растворов ионообменно-хроматографическим методом показало, что исследуемое окрашенное соединение поглощается анионитом и не задерживается катионитом. Это хорошо согласуется с теорией, поскольку известно, что золи сульфидов представляют собой отрицательно заряженные коллоиды.

Таким образом, все вышеприведенные экспериментальные данные однозначно говорят за то, что в описываемом случае имеет место не реакция комплексообразования, а образование золя сульфида рения (IV).

Для выяснения возможности применения этого окрашенного соединения к фотометрическому определению рения были найдены соответствующие оптимальные условия. Исследование проводилось с параллельным использованием тиосульфата и сульфида. Выбор наиболее благоприятной кислотности был произведен изучением растворов, кислотность которых изменялась от 1,0 до 5,0 н по HCl.

Результаты представлены на рисунке 3.

Следует отметить, что растворы в 1,0—2,0 н HCl быстро мутнеют (через 10—15 минут). Максимальная оптическая плотность наблюдается в 3—4 н по HCl растворах как в случае с тиосульфатом, так и при применении сульфида натрия. Были также найдены опти-

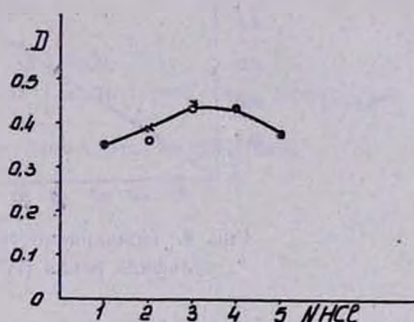


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов золя сульфида рения(IV) от концентрации HCl; $C_{Re} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ М. ооо — реагент сульфид; ххх — реагент тиосульфат; $\lambda = 400$ м.мк. $l = 20$ мм.

мальные концентрации для реагента и хлорида олова (II). Растворы золя сульфида рения (IV) подчиняются основному закону фотометрии до концентрации 80 $\text{мкг Re}/25 \text{ мл}$ (рис. 4).

Окраска развивается в течение 10—15 минут и устойчива в продолжение суток. Величина оптической плотности не зависит от того, какой из реагентов был применен (тиосульфат или сульфид). Это лишний раз подтверждает одинаковую природу окрашенных соединений, полученных при участии двух различных реагентов.

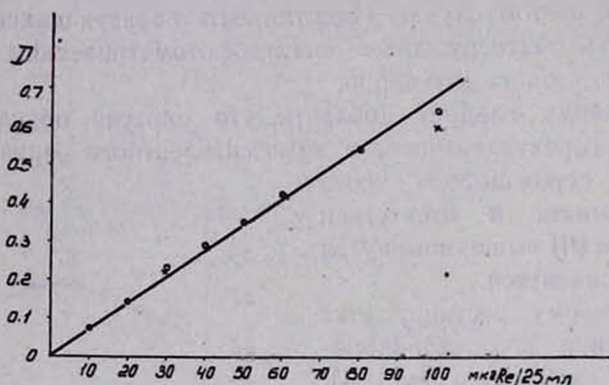


Рис. 4. Подчиняемость закону Бера растворов золя сульфида рения (IV). $\lambda = 400 \text{ м.мк.}$; $l = 20 \text{ мм.}$

Молярный коэффициент погашения, рассчитанный на основании данных калибровочного графика, равен ≈ 16800 . Определение осуществимо в присутствии Fe и Bi. Мешают Hg, Cu, Pb, Se, Te, W и V. Молибден следует предварительно отделить.

Выполнение определения. К раствору, содержащему от 5 до 80 мкг рения, объемом в 10 мл добавляют 7 мл концентрированной HCl, 2 мл 2% раствора реагента (сульфида или тиосульфата) и 1 мл 35% SnCl_2 , доводят водой до 25 мл и тщательно перемешивают. Фотометрирование этого раствора проводят через 15—20 минут при длине волны в 420 м.мк.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 26 V 1966

ԾԾՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ, ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐՈՎ
ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Պերենամ-իոնի և սուլֆիտի, թիոսուլֆատի, սուլֆիդի կամ ծծմբաջրածնի փոխազդեցության ժամանակ թթվային միջավայրում անաջի (II) քլո-

րիդի ներկայութիւնը առաջանում է ռենիումի (IV) սուլֆիդի մանուշակագույն զուլ: Այդ միացութեան լուծուիթների լուսակլանման կորեերի վրա մաքսիմումը դիտվում է 420 մմկ ալիքի տակ, իսկ Բերի օրենքին ենթարկվում է մինչև 80 մկգ $\text{Re}/25$ մլ կոնցենտրացիայի դեպքում: Մարման մոլային գործակիցը հավասար է 16800:

Հաստատված են նշված միացութեան ձեռք ռենիումի ֆոտոմետրիկ որոշման օպտիմալ պայմանները: Խանդարում են՝ Hg, Cu, Pb, Se, Te, W, V: Մոլիբդենը պետք է նախօրոք անջատել:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Geilmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, Z. anorg. Chem. 208, 217 (1932); Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ 10, 228 (1955).
2. А. И. Лазарев, ЖАХ 14, 362 (1959).
3. D. Y. Ryabchikov, L. V. Borisova, Talanta 10, 13 (1963).
4. Н. И. Блок, Качественный химический анализ. Гос. н. т. изд. хим. литературы. Москва, 1952, стр. 530.
5. S. Tribalat, C. r. 220, 881 (1945); 223, 34 (1946); Ann. Chim., 4, 289 (1949).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

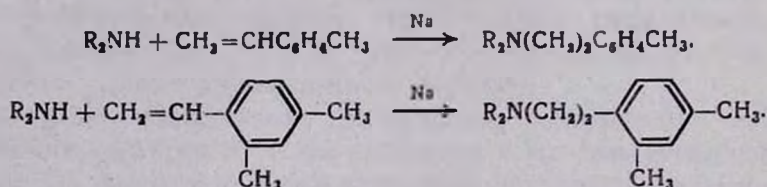
УДК 542.955+547.233+547.538.1

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К ВИНИЛТОЛУОЛУ
 И ВИНИЛКСИЛОЛУ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

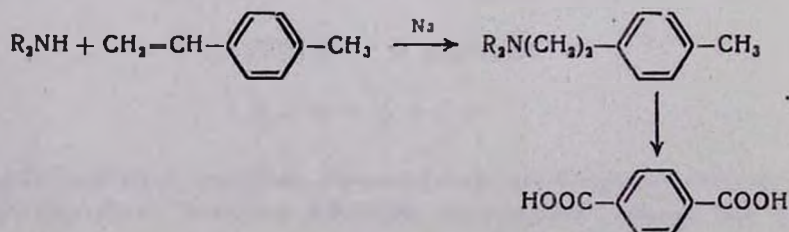
Показано, что вторичные амины в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к винилтолуолу и к винилксилолу, приводя к β-диалкилами-ноэтил-толуолам и -ксилолам, соответственно. Все полученные амины описываются впервые.

В развитие предыдущих работ [1] в настоящей статье нами показано, что вторичные амины, в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к винилтолуолу и 2,4-диметил-стиролу (винилксилолу) с образованием соответствующих третичных аминов с высокими выходами:

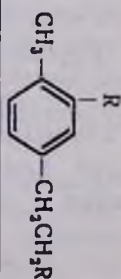


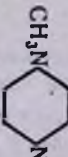
Реакция протекает бурно, с саморазогреванием и практически заканчивается за 20—25 минут.

Установить строение использованного нами продажного винил-толуола при помощи реакции окисления не удалось из-за полимеризации. Поэтому мы подвергли окислению продукт присоединения диэтиламина к винилтолуолу. В результате была получена терефталевая кислота. Следовательно, исходный винилтолуол является *n*-винилтолуолом, а полученные амины — диалкил [β-(*p*-толилэтил)]-аминами:



Описываемые впервые амины



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молеку- лярная формула амина	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ в %						Т. пл. пикрата	Молеку- лярная формула пикрата	Анализ N в %	
							найдено	вычислено	C		H		N				найдено	вычислено
(CH ₃) ₂ N	H	78	102—104 (11)	C ₁₁ H ₁₇ NF ₃	0,8934	1,5012	53,77	53,37	80,53	80,98	10,34	10,43	8,53	8,59	113—114	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O ₇	14,54	14,28
(C ₂ H ₅) ₂ N	H	86,3	123—24 (12)	C ₁₁ H ₁₅ NF ₃	0,8872	1,4976	63,06	62,57	81,83	81,67	11,56	11	7,75	7,33	99—100	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₇	13,97	13,3
(C ₄ H ₉) ₂ N	H	72,8	161—62 (8)	C ₁₁ H ₁₅ NF ₃	0,8782	1,4896	81,26	81,04	82,79	82,59	11,74	11,74	6,37	5,66	—	—	—	—
 N	H	78,9	138,5—139 (11)	C ₁₂ H ₁₇ NF ₃	0,9458	1,5222	60,96	60,17	82,2	82,53	9,73	10,05	7,4	7,4	147	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₇	13,48	13,39
 N	H	76	149—150 (11)	C ₁₄ H ₁₉ NF ₃	0,9452	1,5214	65,44	64,99	82,93	82,75	10,54	10,34	7,14	6,89	118	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₇	13,49	12,96
	H	72	161—162 (11)	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ F ₂	0,9546	1,5231	69,66	68,92	77,01	77,06	10,31	10,09	12,41	12,84	226 разл.	C ₂₈ H ₃₈ N ₄ O ₁₄	16,55	16,56
(CH ₃) ₂ N	CH ₃	93,7	82 (4)	C ₁₂ H ₁₅ NF ₃	0,9081	1,5046	57,77	57,95	81,90	81,35	10,03	10,73	8,33	7,50	136—137	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₇	13,39	13,79
(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	83,6	90—91 (2)	C ₁₄ H ₂₁ NF ₃	0,8910	1,4995	67,61	67,20	82,15	81,95	11,25	11,21	7,14	6,83	—	—	—	—

Экспериментальная часть

Смесь 0,6 моля безводного амина, 0,5 моля винилтолуола или винилсилола и 0,5 г натрия перемешивалась в течение 30 минут. Началась бурная реакция с саморазогреванием, сопровождающаяся покраснением реакционной смеси. После прекращения саморазогревания реакционная смесь декантировалась с натрия и подвергалась вакуум-перегонке. В случае диметиламина для завершения реакции требуется пятичасовое перемешивание. Реакцию можно вести как с использованием газообразного диметиламина, так и его эфирного раствора. Во избежание улетучивания амина реакционная смесь охлаждается водой.

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

Окисление продукта присоединения диэтиламина к винилтолуолу. Окисление проводилось по [2]. Из 24,8 г амина получено 7,7 г (35,8%) терефталевой кислоты, которая сублимируется при 300°.

Институт органической химии
АН Арм ССР

Поступило 17 XI 1965

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ՎԻՆԻԼՏՈԼՈՒՈՒՆ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔՍԻԼՈՒՆ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով մեր աշխատանքները կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ առաջնային և երկրորդային ամինների զուգորդած դիենային միացություններին միանալու ռեակցիայի ուղղությամբ, ներկա աշխատանքում ցույց ենք տվել որ դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, դիբուտիլամինը, պիրրոլիդինը, պիպերիդինը և N-մեթիլպիպերազինը հեշտությամբ միանում են նաև վինիլտոլուոլին, որի հետևանքով ստացվում են համապատասխան երրորդային ամիններ:

Դիմեթիլ-և դիէթիլամինների օրինակների վրա ցույց է տրված, որ ամինները հեշտությամբ միանում են նաև վինիլքսիլոլին:

Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Wegler, G. Pleper, Ber. 83, 1 (1950). Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 31 (1963); Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, Москва 1959 г., стр. 675.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

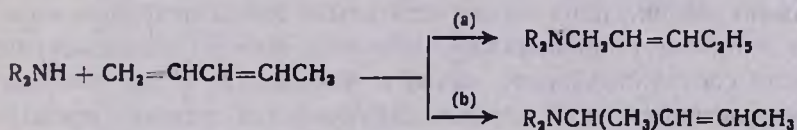
VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К ПИПЕРИЛЕНУ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Показано, что при аминировании пиперилена вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия получают с хорошими выходами 1-диалкиламинопентены-2.

В продолжение наших исследований по аминированию сопряженных диенов [1] и активированных олефинов [2] в присутствии каталитических количеств натрия в настоящей статье изложены результаты аминирования пиперилена вторичными аминами.

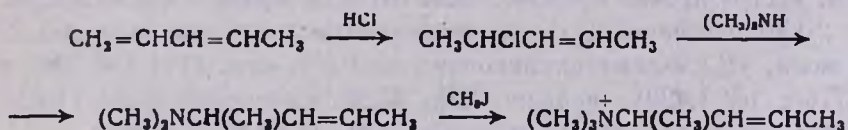
Присоединение аминов к пиперилену может протекать как по месту связей-1,4, так и — 4,1:



Аминирование протекает гладко, с саморазогреванием и в результате реакции получают 1-диалкиламинопентены-2 с хорошими выходами, т. е. реакция идет по направлению (а).

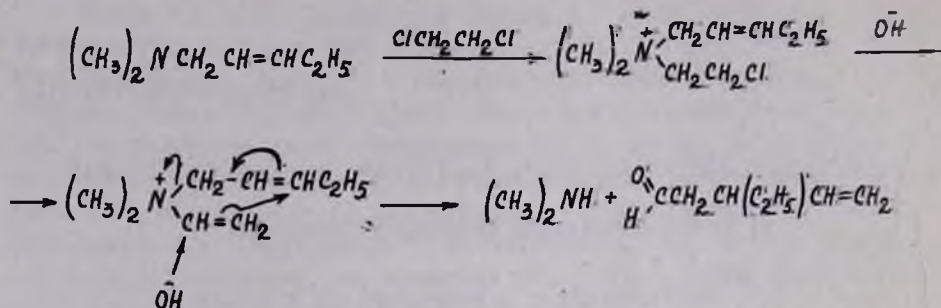
Строение полученных аминов доказано следующими путями.

а) Синтезирован йодметилат 2-диметиламинопентена-3 по схеме



и показана его неидентичность с йодметилатом амина, полученного непосредственным аминированием пиперилена диметиламином в присутствии натрия.

б) Образованием 3-этилпентен-4-оля в результате реакции перегруппировки—расщепления [3] продукта взаимодействия амина с ди-хлорэтаном.



При присоединении амина по схеме (б) эти же превращения должны были привести к 3-метилтексен-4-алу.

Экспериментальная часть.

1-Диметиламинопентен-2. В смесь 136 г (2 моля) пиперилена, 500 мл абсолютного эфира и 1 г мелко нарезанного натрия при перемешивании пропущено 112,5 г (2,5 моля) диметиламина. Реакционная смесь после десятичасового перемешивания декантирована с натрия и подкислена соляной кислотой. Из солянокислого слоя подщелочением получено 114 г (1 моль, 50%) 1-диметиламинопентена-2.

Аминирование пиперилена остальными аминами (результаты приведены в таблице) проводилось перемешиванием эквимолекулярных количеств соответствующего амина и пиперилена в присутствии натрия, без растворителя. В случае дибутиламина реакция проводилась при 60°C. Константы и данные анализа для всех аминов приведены в таблице.

2-Диметиламинопентен-3. Через раствор 53 г (0,5 моля) 2-хлорпентена-3 в 250 мл сухого эфира пропущен ток диметиламина до поглощения 90 г (2 моля). На следующий день отфильтрована хлористоводородная соль диметиламина (7,5 г, 18%). Фильтрат подкислен, экстрагирован эфиром. После отгонки эфира обратно получено 33,2 г 2-хлорпентена-3. Подщелачиванием кислого слоя получено 2,3 г (0,02 моля, 4%) 2-диметиламинопентена-3 с т. кип. 114—116°/680 мм; d_4^{20} 0,7765; n_D^{20} 1,4291, найдено M_{R_D} 37,52, вычислено 37,99. Найдено %: С 74,6; Н 13,21. $C_7H_{15}N$. Вычислено %: С 74,3; Н 13,27.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 127—128°. Найдено %: N 16,32, $C_{13}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 16,37.

Йодметилат плавится при 127°; в смеси с йодметилатом диметиламинопентена-2 плавится при 99—100°.

Хлористый диметил-(пентен-2-ил)-(β-хлорэтил)-аммоний. Реакционную смесь, состоящую из 27,2 г (0,23 моля) 1-диметиламинопентена-2 и 99 г (1 моль) дихлорэтана, кипятили в течение 25 часов, затем отогнали избыток дихлорэтана. Получено 44,6 г (0,21 моля,

1-ДИАЛКИЛАМИНОПЕНТЫ-2

Таблица

Амины	Время в часах		Т. кип. в °С/мм	Молеку- лярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ				Т. пл. пикрата в °С		
	Выход в %	найдено					вычислено	С		Н		N			
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено		вычис- лено	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	10	50	118—120/680	C ₇ H ₁₅ N	0,7571	1,4241	88,09	37,99	73,43	74,33	12,85	13,27	12,65	12,39	113* 115**
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	75	49—51/11	C ₉ H ₁₉ N	0,7774	1,4390	47,8	47,23	76,8	76,6	13,48	13,47	10,07	9,93	50*
(C ₄ H ₉) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	55	102—103/10	C ₁₃ H ₂₇ N	0,7949	1,4429	65,68	65,70	79,09	79,18	13,8	13,71	7,32	7,1	—
(CH ₃) ₄ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	56	74—75/13	C ₉ H ₁₇ N	0,8513	1,4718	45,03	45,7	77,00	77,6	11,76	12,23	10,14	10,17	92—93
(CH ₃) ₅ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	70	73—64/9	C ₁₀ H ₁₉ N	0,8504	1,4680	49,65	50,00	77,63	78,43	12,50	12,41	9,33	9,15	94
CH ₃ N<CH ₂ CH ₂ >NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	80	93—94/12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂	0,8722	1,4722	53,59	53,95	70,90	71,40	11,77	11,62	16,60	16,66	227 разлаг.

* Т. пл. оксалата, ** Т. пл. йодистнилата.

91,3%) хлористого диметил-(пентен-2-ил)-(β-хлорэтил)аммония. Найдено %: Cl 16,50. $C_9H_{19}NCl_2$. Вычислено %: Cl 16,74.

Воднощелочное расщепление хлористого диметил-(пентен-2-ил)-(β-хлорэтил)аммония. Реакционная смесь, состоящая из 44 г (0,205 моля) аммониевой соли и 16,8 г (0,42 моля) едкого натра в 67 мл воды, оставлена стоять при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт обработан соляной кислотой до кислой реакции, высушен и перегнан. Получено а) 1,1 г (0,01 моля, 5%) 3-этилпентен-4-аля с т. кип. 68°/10 мм; d_4^{20} 0,8509, n_D^{20} 1,4271; найдено M_{R_D} 33,80, вычислено 34,07. Найдено %: C 74,48; H 10,38. $C_7H_{12}O$. Вычислено %: C 75,00; H 10,70.

2,4-Динитрофенилгидразон, перекристаллизованный из спирта, плавится при 82°.

По данным ИК спектрального анализа вещество содержит не сопряженную альдегидную группу ($C=O$ 1728 cm^{-1} , $C-H$ в CHO 2710 cm^{-1}), концевую винильную группу ($-C=C-$ 1640 cm^{-1} , $=C-H$ в CH_2- 3075 cm^{-1}).

б) 3 г (0,0145 моля, 14,2%) продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-аля с т. кип. 122–125/10 мм; d_4^{20} 0,8754, n_D^{20} 1,4751; найдено M_{R_D} 66,2, вычислено 65,44. Найдено %: C 82,07, H 10,84. $C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,5; H 10,68.

2,4-Динитрофенилгидразон, перекристаллизованный из спирта, плавится при 99–100°.

Подщелачиванием солянокислого слоя и экстрагированием эфиром получено а) 0,8 г (0,006 моля, 3%) 1-диметиламино-3-этилпентадиена-1,4 с т. кип. 52–53°/64 мм, d_4^{20} 0,7756, n_D^{20} 1,4290; найдено M_{R_D} 46,20, вычислено 46,76. Образует 2,4-динитрофенилгидразон, который плавится при 81° и не дает депрессии температуры плавления пробы смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-этилпентен-4-аля.

б) 1,9 г (0,007 моля, 7%) енамина—продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-аля с т. пл. 108–110°/13 мм, d_4^{20} 0,8392, n_D^{20} 1,4722; найдено M_{R_D} 77,77, вычислено 78,16. Образует 2,4-динитрофенилгидразон, который плавится при 97° и не дает депрессии температуры плавления пробы смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-аля.

В отогнанном эфире титрацией обнаружено 0,1076 моля (52%) амина, пикрат которого плавится при 157° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Յ. Դ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

ՄԼ. ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՊԻՊԵՐԻԼԵՆԻՆ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հողվածում ցույց է տրված, որ նատրումի ներկայությամբ երկրորդային ամինները միանում են պիպերիլենին և լավ ելքերով ստացվում են 1-դիալկիլամինապենտեն-2-ներ: Արդյունքները բիրված են աղյուսակում:

Ստացված ամինների կառուցվածքը հաստատված է վերախմբավորման — ճեղքման ռեակցիայի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 31 (1963): Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
3. Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Ե. Բաղդասարյան, Բ. Մ. Ծաղկյան, ЖОХ, 34, 416 (1964).

ՎԻՆԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ
ԵՎ ՎԻՆԻԼՐՈՆԻՏԻՐԱՏԻ ՀԵՏ

Մ. Ա. ԶԻՆԻԳԱՐՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈԹՅԱՆ և Մ. Հ. ԲԱՐԵՈՒԴԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրել ենք ադոկոկարազաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ վինիլացետատի բարձր հոմոլոգների հետ վինիլի քլորիդի համատեղ պոլիմերացումը: Ցույց ենք տվել, որ վինիլի քլորիդ-վինիլպրոպիոնատ, վինիլի քլորիդ-վինիլբուտիրատ համատեղ պոլիմերներ առաջանում են մոնոմերների ցանկացած սկզբնական հարաբերության դեպքում: Որոշել ենք այդ երկու զույգեռում մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները՝ նրանց համատեղ պոլիմերացման պրոցեսում և ցույց տվել, որ վինիլի քլորիդի ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլպրոպիոնատը և վինիլբուտիրատը:

Համատեղ պոլիմերների լուծելիությունը մեծանում է ելանյութային խառնուրդում էսթերային կոպոլիմերի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ:

Պոլիվինիլքլորիդն իր մի շարք առավելությունների հետ միասին ունի նաև թերություններ՝ փոքր հոսունություն, սահմանափակ թվով լուծիչներում լուծելիություն, անբավարար ջերմակայունություն և ադհեզիոն հատկություն:

Այս թերությունների վերացման նպատակով պլաստիֆիկատորների կիրառումը բոլոր դեպքերում հարմար չէ, քանի որ պլաստիֆիկատորները պակասեցնում են պոլիմերների ամրությունը և քիմիական կայունությունը:

Այդ խնդրի լուծումը գտել են համատեղ պոլիմերացման մեջ, որը կարելի է դիտել որպես կառուցվածքային պլաստիֆիկացման պրոցես: Տեխնիկական կարևոր համատեղ պոլիմերներից մեկն էլ վինիլի քլորիդից և վինիլացետատից ստացվող պոլիմերն է, չայտնի են վինիլի քլորիդի և վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացման մի շարք եղանակներ: Ստացված համատեղ պոլիմերները, կախված ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից, ունեն տարբեր հատկություններ և կիրառվում են տարբեր բնագավառներում: Ելանյութային խառնուրդում վինիլացետատի քանակի մեծացման հետ համեմատաբար մեծանում են ստացվող սոպոլիմերի պլաստիկությունն ու լուծելիությունը: 40% վինիլացետատ պարունակող համատեղ պոլիմերները կիրառվում են թաղանթների պատրաստման համար, իսկ 10—15% պարունակողները՝ ձայնապնակների, սինթետիկ թելերի արտադրության մեջ, ինչպես նաև որպես էլեկտրամեկուսիչ նյութեր [1]:

Մի շարք արժեքավոր հատկությունների հետ միասին այս համատեղ պոլիմերներն ունեն և թերություններ՝ ոչ բարձր պլաստիկություն, ցածր ադհեզիա, փխրունություն՝ ցածր ջերմաստիճանում:

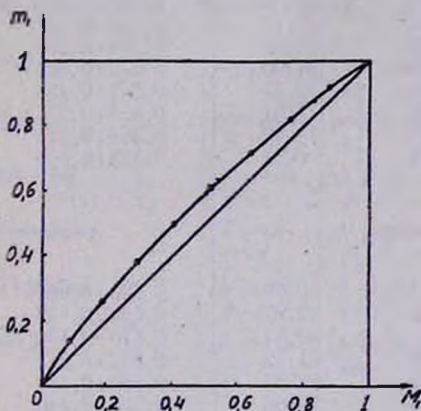
Այս թերությունների վերացման տեսակետից, ինչպես նաև պլաստմասսաներից պատրաստվող իրերի հումքային բազայի ընդլայնման համար, որոշակի հետաքրքրություն է ներկայացնում վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի հետ վինիլի քլորիդի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը: Այդ զույգերի համատեղ պոլիմերացման վերաբերյալ գրականության մեջ կա մի աշխատություն [2]: Նրանում որոշված են ջերմային էմուլսիայում հարաբերական ակտիվությունները՝ վինիլի քլորիդի և վինիլացետատի ու նրա բարձր հոմոլոգների համար ստացել են համապատասխանաբար $1,35 \pm 0,05$ և $0,65 \pm 0,04$ արժեքները: Մեր աշխատանքում հարաբերական ակտիվություն-

ները որոշել ենք զանգվածում, տարբեր ինիցիատորների ներկայությամբ և ստացել ալլ արժեքներ:

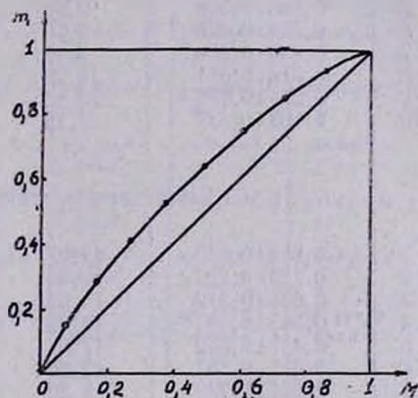
Փորձնական մաս

Վինիլի քլորիդն ստացել ենք դիքլորէթանից կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթում, կրկնակի թորման ենթարկել՝ դիքլորէթանից և մեթիլալին սպիրտից լրիվ ազատվելու համար, $d^{+13}=0,990$, $n_D^{+15}=1,37$:

Վինիլպրոպիոնատն ստացել ենք փորձնական սարքում ացետիլենից և պրոպիոնաթթվից, կատալիզատորի եռացող շերտում, լվացել և կրկնողաբար թորել և օգտագործել $n_D^{20}=1,4060$, $92^\circ/680$ մմ խորվող ֆրակցիան: Վինիլբուտիրատն ստացել ենք նույն կերպ, ացետիլենից և կարազաթթվից, օգտագործել $n_D^{20}=1,4120$ [3] և $113^\circ/675$ մմ եռացող ֆրակցիան:



Գծանկար 1. Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախվածությունը վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ մոնոմերների հաբաբերությունից: M_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինն սկզբնական խառնուրդում: m_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինը համատեղ պոլիմերում:



Գծանկար 2. Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախվածությունը վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ մոնոմերների հաբաբերությունից: M_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինն սկզբնական խառնուրդում: m_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինը համատեղ պոլիմերում:

Համատեղ պոլիմերացումն ուսումնասիրելու համար վերցրել ենք տարբեր մոլային հաբաբերությամբ մոնոմերների խառնուրդներ: Փորձերը կատարված են 40° -ում պիրեքս ապակուց պատրաստված ամպուլներում, ազոտի միջավայրում: Որպես ինիցիատոր օգտագործել ենք ազոբիզոկարազաթթվի դինիտրիլը, որի պարունակությունը մոնոմերային խառնուրդում կազմել է $0,50/10$: Պոլիմերացման խորությունը տատանվել է $8-10\%$ սահմաններում: Ստացված համատեղ պոլիմերները երկու անգամ լուծել ենք բենզոլում և նստեցրել էթանոլով, որից հետո չորացրել վակուումում ($P=20$ մմ) $25-30^\circ$ -ում: Պոլիմերների բաղադրությունը հաշվված է ըստ քլորի պարունակության*:

* Քլորը պոլիմերների նմուշներում որոշվել է Ա. Աբրահամյանի և Ռ. Սարգսյանի եղանակով [4]:

Համատեղ պոլիմերների բաղադրության կախումը մոնոմերների
սկզբնական հարաբերություններից
(ադրիցոկարգաթիվի դինիտրիլ — 0,50/0)

	Մոնոմերների մո- լային հարաբե- րությունը ելա- նյութային խառ- նուրդում ($M_1 : M_2$) (M_1 —վինիլի բլո- րից)	Անալիզի ենթաբեկվող նմուշի բա- նակը մգ-ով	Մախաված սնդեկի նիտրատի բանակը մլ-ով $T=0,7$	Քլորի պա- րունակու- թյունը պո- լիմերում կշռային %	Մոնոմերների մո- լային հարաբե- րությունը համա- տեղ պոլիմերում ($m_1 : m_2$)
Վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ					
1	1 : 0	9,75	7,7	56,37	1 : 0
2	0,901 : 0,099	14,18	10,32	50,90	0,932 : 0,068
3	0,790 : 0,210	21,02	3,18	43,93	0,845 : 0,155
4	0,720 : 0,280	11,22	6,52	40,73	0,803 : 0,197
5	0,605 : 0,395	9,981	4,83	33,83	0,704 : 0,296
6	0,554 : 0,446	9,76	4,76	31,90	0,672 : 0,328
7	0,440 : 0,560	9,15	3,06	23,47	0,542 : 0,458
8	0,319 : 0,581	10,29	2,64	17,91	0,425 : 0,575
9	0,274 : 0,726	22,12	4,72	14,82	0,364 : 0,636
10	0,103 : 0,897	21,75	1,97	6,31	0,157 : 0,833
Վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ					
1	0,864 : 0,136	12,22	8,73	50,00	0,920 : 0,080
2	0,778 : 0,222	10,89	6,82	43,87	0,854 : 0,146
3	0,688 : 0,312	15,63	9,2	40,41	0,810 : 0,190
4	0,583 : 0,407	11,02	4,96	31,52	0,687 : 0,313
5	0,457 : 0,542	17,68	6,27	24,86	0,580 : 0,420
6	0,416 : 0,584	12,60	4,33	24,06	0,570 : 0,430
7	0,261 : 0,739	18,20	3,83	15,29	0,400 : 0,600
8	0,148 : 0,852	15,75	1,89	8,42	0,238 : 0,762
9	0,104 : 0,896	16,02	1,41	6,12	0,178 : 0,822

Փորձերի արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում և 1, 2 գծանկար-ներում:

Աղյուսակից պարզ երևում է, որ մոնոմերային խառնուրդներում վինիլ-պրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի տոկոսի մեծացման հետ պակասում է քլորի պարունակությունն ստացվող պոլիմերում, որն իր հերթին ապացու-ցում է համատեղ պոլիմերի գոյացումը: Երևում է նաև, որ համատեղ պոլի-մերի բաղադրությունը չի համընկնում ելանյութային պոլիմերների խառ-նուրդի բաղադրությանը, որն արդյունք է մոնոմերների տարբեր ակտիվու-թյան: Ստացվող պոլիմերների լուծելիության ռազմասիրությունը նույն-պես ապացուցում է համատեղ պոլիմերի առաջացումը (աղյուսակ 2):

Վինիլպրոպիոնատի տոկոսի մեծացման հետ մեծանում է համատեղ պոլիմերի լուծելիությունը:

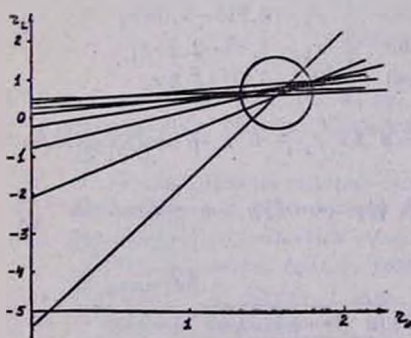
Կորերից նույնպես երևում է, որ վինիլի քլորիդը երկու զուգբերի դեպքում էլ ալիլի ակտիվ մոնոմերն է (կորն անցնում է անկլոնադի վերել մասով):

Մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները երկու զուգբերի համար (վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ, վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ) որոշել ենք ինչպես հաշվային, այնպես էլ զրաֆիկ եղանակներով [5, 6]: Հաշվում-ները կատարել ենք Մալոլի և Լյուիսի բանաձևով՝

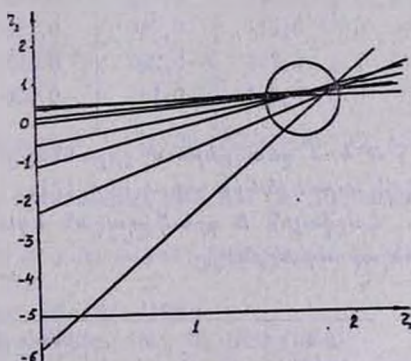
երեք զուգի փորձերի համար:

Այդուսակ 2

Լուծիչներ	Մոնոմերների մոլային հարաբերությունը ելանյութում ($M_1 : M_2$) M_2 — վինիլպրոպիոնատ					
	0,001 : 0,009	0,250 : 0,280	0,605 : 0,385	0,440 : 0,560	0,271 : 0,729	0,103 : 0,897
1. Քացախաթթվական էսթեր	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
2. Բենզոլ	չի լուծվում	ուռչում է	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
3. Տոլուոլ	ուռչում է	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
4. Քսիլոլ	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
5. Ացետոն	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
6. Էթանոլ	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
7. Սկիպիդար	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
8. Մեթանոլ	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
9. Զուր	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում



Գծանկար 3. Վինիլ քլորիդի և վինիլպրոպիոնատի հարաբերական ազատվումները. r_1 — վինիլ քլորիդի հարաբերական ազատվումները. r_2 — վինիլ պրոպիոնատի հարաբերական ազատվումները:



Գծանկար 4. Վինիլ քլորիդի և վինիլբրուտիրատի հարաբերական ազատվումները. r_1 — վինիլ քլորիդի հարաբերական ազատվումները. r_2 — վինիլբրուտիրատի հարաբերական ազատվումները:

Գրաֆիկ եղանակով մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունների որոշման համար նշված երկու զույգերի համատեղ պոլիմերների բաղադրութ-
թյան կորերի օգնությամբ կառուցել ենք $r_2 = f(r_1)$ գրաֆիկները (տե՛ս
աղ. 3, 4, գծ. 3, 4):

Աղյուսակ 3

$r_2 = f(r_1)$ վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ համատեղ պոլիմերի դեպքում

	M_1	M_2	m_1	m_2	$r_2 = f(r_1)$
1	0,080	0,920	0,140	0,860	$r_2 = 0,447 - 0,0465 r_1$
2	0,180	0,820	0,265	0,735	$r_2 = 0,385 - 0,134 r_1$
3	0,281	0,719	0,381	0,619	$r_2 = 0,242 - 0,247 r_1$
4	0,385	0,615	0,495	0,505	$r_2 = 0,0125 - 0,401 r_1$
5	0,490	0,510	0,600	0,400	$r_2 = 0,320 - 0,620 r_1$
6	0,605	0,395	0,705	0,295	$r_2 = 0,89 - 0,98 r_1$
7	0,726	0,274	0,825	0,185	$r_2 = 2,05 - 1,595 r_1$
8	0,855	0,145	0,905	0,095	$r_2 = 5,3 - 3,66 r_1$

Աղյուսակ 4

$r_2 = f(r_1)$ վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ համատեղ պոլիմերի դեպքում

	M_1	M_2	m_1	m_2	$r_2 = f(r_1)$
1	0,090	0,910	0,155	0,845	$r_2 = 0,440 - 0,532 r_1$
2	0,178	0,822	0,280	0,720	$r_2 = 0,337 - 0,122 r_1$
3	0,285	0,715	0,412	0,588	$r_2 = 0,168 - 0,228 r_1$
4	0,395	0,605	0,630	0,470	$r_2 = 0,38 - 0,073 r_1$
5	0,515	0,485	0,642	0,358	$r_2 = 0,59 - 0,466 r_1$
6	0,614	0,386	0,735	0,265	$r_2 = 0,915 - 1,08 r_1$
7	0,735	0,265	0,837	0,163	$r_2 = 1,48 - 2,23 r_1$
8	0,804	0,136	0,920	0,080	$r_2 = 3,50 - 5,8 r_1$

3 և 4 գծագրերում շրջանները ընդգրկում են r_1 -ի և r_2 -ի ամենահավա-
նական արժեքների տիրույթը [7]:

Հաշվարկն և գրաֆիկական եղանակների կիրառումից ստացվում են r_1 -ի
հետևյալ արժեքները.

Աղյուսակ 5

Մոնոմերների զույգը	Հաշվարկն եղանակ		Գրաֆիկական եղանակ	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Վինիլի քլորիդ— —վինիլպրոպիոնատ	1,58	0,57	1,6±0,04	0,60±0,10
	1,61	0,62		
	1,64	0,63		
Վինիլի քլորիդ— —վինիլբուտիրատ	1,72	0,50	1,75±0,03	0,55±0,05
	1,78	0,52		
	1,79	0,57		

Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ վինիլի քլորիդն ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլպրոպիոնատը կամ վինիլբուտիրատը, ընդ որում վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ զուլգում ան համեմատաբար ավելի ակտիվ է, քան վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ զուլգում:

Երևանի Կ. Մարքսի անվան
պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

Ստացված է 6 X 1965

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ И ВИНИЛБУТИРАТОМ

М. А. ЧИЛИНГАРЯН, А. Е. АКОПЯН и М. Г. БАРХУДАРЯН

Р е з ю м е

Изучена совместная полимеризация винилхлорида с винилпропионатом и винилбутиратом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Доказано, что винилхлорид, как с винилпропионатом, так и с винилбутиратом подвергается совместной полимеризации при любом соотношении мономеров.

Определены относительные активности мономеров в парах винилхлорид—винилпропионат, винилхлорид—винилбутират при их совместной полимеризации и показано, что винилхлорид более активный мономер, чем винилпропионат и винилбутират.

Գ Լ Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. Բրիտ. պատենտ 975362 [С. А. 56, 10408В].
2. Kimura, Josida (Osaka Municipal Ind. Research Inst.) 32, 223 (1958) [С. А. 50, 15119d].
3. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, т. I, 1960 г., стр. 204.
4. Ա. Արրաճամյան, Օրգանական միացությունների քանակական միկրոէլեմենտար անալիզ, Հայպետհրատ, Երևան, 1963 թ., էջ 176:
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1950).
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948).
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Т. Марк, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953 г., стр. 25.

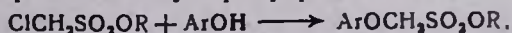
ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ

XV. О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АТОМА ГАЛОИДА В ЭФИРАХ ХЛОРМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Г. Т. ЕСАЯН и Г. А. ГАЛОЯН

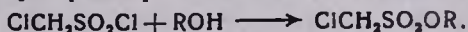
Синтезированы эфиры хлорметансульфокислоты. Показано, что атом галоида в этих соединениях исключительно стоек к воздействию фенолятов.

Работы по получению хлорметансульфоэфиров и изучению их взаимодействия с фенолами в щелочной среде были предприняты с целью синтеза ароксиметансульфоэфиров



которые, по аналогии с эфирами ароксикарбоновых кислот, могли представить интерес как гербициды, регуляторы и стимуляторы роста растений.

Кроме описанного нами ранее фенилового эфира хлорметансульфокислоты [1] были синтезированы этиловый, бутиловый, *о*-крезиловый, *о*- и *п*-нитрофениловые эфиры обычным способом—взаимодействием хлорметансульфохлорида с соответствующим спиртом, фенолом



При продолжительном кипячении ацетонового раствора сульфоэфира и фенола, в присутствии избытка поташа, среди продуктов реакции не был найден ароксисульфоэфир, а хлористый калий, свидетельствующий о замене атома галоида на ароксигруппу, обнаружен в небольшом количестве. Такой же результат получен при прибавлении к реакционной смеси каталитических количеств йодистого калия. С другой стороны, учитывая, что получалась обратно только небольшая часть исходного эфира, можно предполагать, что в указанных условиях последний скорее расщепляется в растворимую в воде соль сульфокислоты и фенолят (алкоголят), нежели вступает в реакцию с фенолом.

Эти результаты согласуются с литературными данными относительно инертности атома хлора в α -положении к сульфогруппе. Первые сведения об этом имеются в работе Рашига и Праля [2]. В дальнейшем было показано, что атом брома в α -бромсульфонах с трудом вступает в реакции замещения [3]. По данным Джонсона и Дугласа такую же инертность проявляет атом галоида в хлорметансульфамидах по отношению к анилину и феноляту [4]. Ранее нами было установлено, что ариловые эфиры хлорметансульфокислоты практически не реагируют с роданистым калием при продолжительном нагревании в спиртовом растворе между тем, как эфиры δ -хлорбутансульфокислоты в тех же условиях реагируют нормально [1].

Таблица

ClCH₂SO₂OR

R	Выход в %	Т. пл. °C	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	% S		% N	
						найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	12,6	—	98—101/14	1,4021	1,4063	30,52	31,27	C ₃ H ₇ O ₃ SCl	19,20	20,18	—	—
C ₄ H ₉	16,0	—	101—104/4	1,4584	1,2853	39,63	40,51	C ₅ H ₁₁ O ₃ SCl	16,88	17,15	—	—
C ₆ H ₅	58,0	—	142—143/4	1,5340	—	—	—	C ₇ H ₇ O ₃ SCl	—	—	—	—
o-CH ₃ C ₆ H ₄	23,0	—	134—136/1	1,5268	1,3022	52,03	50,76	C ₈ H ₉ O ₃ SCl	13,85	14,51	—	—
o-O ₂ NC ₆ H ₄	40,5	35	—	—	—	—	—	C ₇ H ₉ O ₃ SNCl	13,22	12,72	5,95	5,86
p-O ₂ NC ₆ H ₄	70,0	68—70	—	—	—	—	—	C ₇ H ₉ O ₃ SNCl	13,00	12,72	5,87	5,56

Экспериментальная часть

Хлорметансульфохлорид получен по известному способу [5]—хлорированием в водной среде продукта конденсации тиосульфата натрия с формальдегидом (третиоформальдегид).

Алкиловые эфиры хлорметансульфонокислоты. Получены в основном по способу, описанному для бутиловых эфиров метан- и *p*-толуолсульфонокислот [6]. В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, делительной воронкой, термометром, помещалось по 0,01 моля спирта и хлорметансульфохлорида. После охлаждения реакционной смеси льдом при постоянном перемешивании в течение 3-х часов прибавлялось по каплям 15,8 г пиридина. Реакционная смесь подкислялась разбавленной соляной кислотой и экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт высушивался над безводным сернокислым натрием. Остаток после удаления эфира перегонялся в вакууме.

Ариловые эфиры хлорметансульфонокислоты. Получены по ранее нами описанному способу [1]. К охлажденной льдом смеси 0,01 моля сульфохлорида и 0,01 моля фенола прибавлялось 15 мл пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 7—8 суток, после чего разбавлялась

соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. После удаления эфира кристаллические продукты реакции отфильтровывались, сушились на воздухе и перекристаллизовывались из этанола; жидкие продукты реакции перегонялись в вакууме. В случае фенола отмечено, что применение его избытка в 100% значительно повышает выход сульфэфира.

Выходы и характеристика синтезированных алкиловых и ариловых сульфэфиrow приведены в прилагаемой таблице.

Взаимодействие эфиров хлорметансульфоокислоты с фенолами.

а) Смесь 0,01 моля фенилового эфира хлорметансульфоокислоты, 0,01 моля фенола и 2,8 г (0,02 моля) поташа в 50 мл сухого ацетона кипятилась с обратным холодильником в течение 20 часов. После охлаждения осадок отфильтрован, растворен в 20 мл воды и подкислен серной кислотой. Содержание Cl^- 0,026 г (0,10465 г AgCl), что соответствует 7,6% содержания хлора в исходном эфире (0,355 г). Фильтрат отогнан, остаток промыт 5%-ным водным раствором едкого натра (для удаления непрореагировавшего фенола) и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен над безводным серноокислым натрием и отогнан. При перегонке остатка в вакууме получено несколько капель вещества с т. кип. $146^\circ/6 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5337 (исходный эфир). В колбе осталось небольшое количество смолообразного продукта, разлагающегося при дальнейшем нагревании.

б) Смесь 0,01 моля фенилового эфира хлорметансульфоокислоты, 0,01 моля фенола, 2,8 г поташа и кристаллика иодистого калия в ацетоне кипятилась в течение 20 часов. Осадок отфильтрован, и фильтрат обработан как в предыдущем случае. При перегонке в вакууме получено 0,6 г продукта с т. кип. $132-142^\circ/3 \text{ мм}$ (исходный эфир).

Аналогичные результаты получены в случае других эфиров хлорметансульфоокислоты, а также при применении о-крезола вместо фенола.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 VII 1966

ՍՈՒԼՅՈՒԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

ХV. ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՍՈՒԼՖՈՒԼԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ՀԱՎԱԳՆԻ ԱՏՈՄԻ
ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ և Գ. Ա. ԳԱԼՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ա Ը Վ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ արօքսիմիթանսուլֆո-
էսթերներ, որոնք 2,4-D հալոնի հերթիցիդի համանմաններ հանդիսանալով,
կարող էին հետաքրքրություն ներկայացնել բույսերի պաշտպանության բնա-
դավառում:

Սինթեզել ենք քլորմեթանսուլֆոթթվի մի քանի էսթերներ (էթիլալին, բուտիլալին, ֆենիլալին, օ-կրեզիլալին օ- և պ-նիտրոֆենիլալին) և ուսումնասիրել հիմնալին միջավայրում ֆենոլների հետ նրանց ռեակցիան: Քլորմեթանսուլֆոթթվի էսթերներն ստացել ենք սովորական եղանակով՝ պիրիդինի մեջ էկվիմոլեկուլալին քանակներով քլորմեթանսուլֆոթթվի և համապատասխան սպիրտի (ֆենոլի) փոխազդեցությամբ: Ալկիլալին էսթերներն ստացվում են ցածր ելքով ($12-16\%$), արիլալինները՝ համեմատաբար բարձր ելքով ($23-70\%$): Սինթեզված միացությունները, բացի ֆենիլալին էսթերից, նկարագրվում են առաջին անգամ:

Էկվիմոլեկուլալին քանակներով քլորմեթանսուլֆոթթվի և ֆենոլի (օ-կրեզոլի) ացետոնալին լուծույթը պոտաշի ավելցուկի ներկայությամբ երկարատև եռացնելիս քլորմեթանսուլֆոթթվի քլորի առումի միայն մի փոքր մասն է ռեակցիայի մեջ մտնում: Այսպիսով չի հաջողվել ստանալ սպասվող արօքսիսուլֆոթթվերները: Այս արդյունքները հաստատում են զրականության տվյալներն այն մասին, որ սուլֆոթթվի նկատմամբ օ-դիրքում գտնվող քլորի առումը ռեակցիոնունակ չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Э. Е. Оганесян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 221 (1959).
2. F. Raschig, W. Prahl, Lieb. Ann., 448, 265 (1926).
3. W. M. Liegler, R. Connor, J. Am. Chem. Soc., 62, 2596 (1940); L. Ramberg, B. Bäcklund, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 13A, 25, 50 (1940); C. A. 34, 4725 (1940).
4. T. B. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 63, 1571 (1941).
5. А. Г. Косцова, Бюллетень Воронежского университета 8, № 4, 92 (1935); C. A. 32, 6618 (1938); H. Brintzinger, H. Koddebusch, K. E. Kilng, G. Jung, Ber., 85, 455 (1952).
6. V. C. Sekera, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 55, 345 (1933).

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

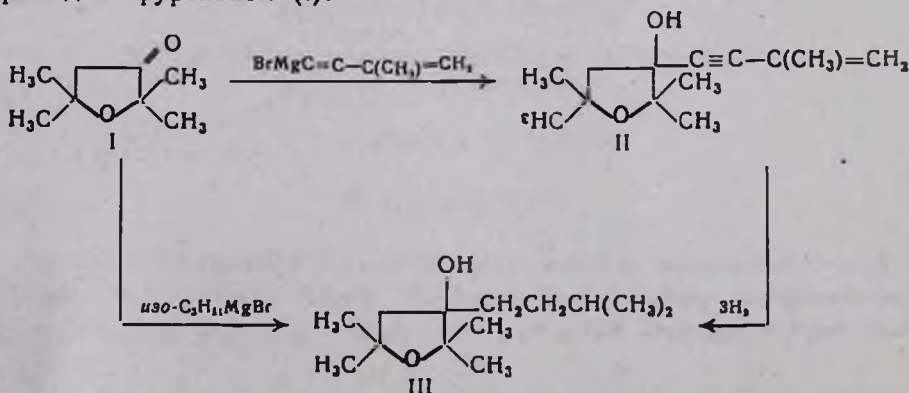
ЛХХVII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-3-ИЗОПРОПЕНИЛ-ЭТИНИЛТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

С. А. ВАРТАНЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и Э. Л. АСОЯН

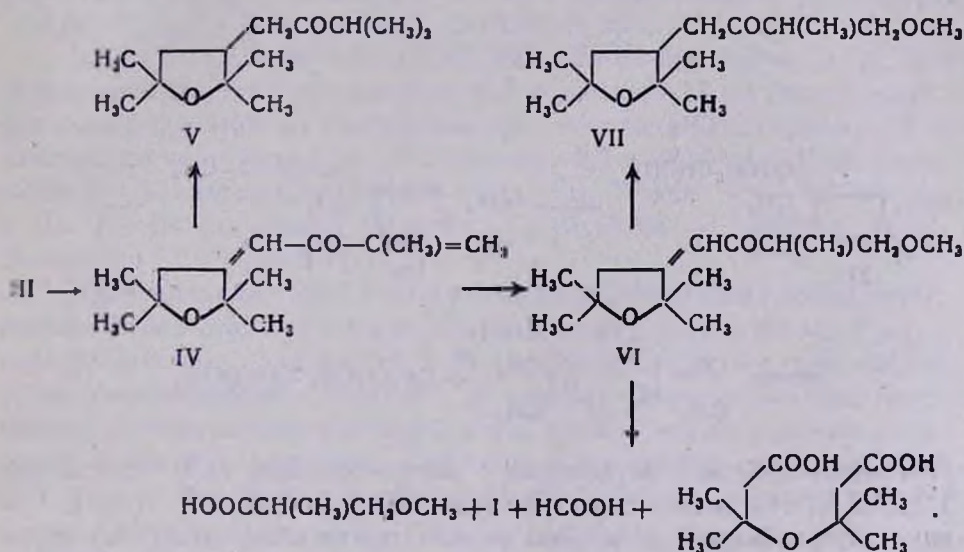
Синтезирован 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол и изучена изомеризация, дегидратация карбинола и гидратация полученного диенина. Действием метиламина и диметиламина на полученные дивинил-(IV и XII) и β -метоксикетоны (VI) синтезированы соответствующий β -аминокетон (VIII) и 4-пиперидоны (IX и XIV). Взаимодействием с фениллитием получен пиперидол (XV). Синтезированные непредельные соединения прогидрированы.

Превращения винилацетиленовых спиртов подробно исследованы [1—3]. Интересно было осуществить также синтез изопропенилацетиленовых спиртов тетрагидрофуранового ряда, разнообразные превращения которых дали бы возможность получить ранее неизвестные дивинилкетоны, могущие явиться хорошими исходными соединениями для синтеза биологически активных соединений.

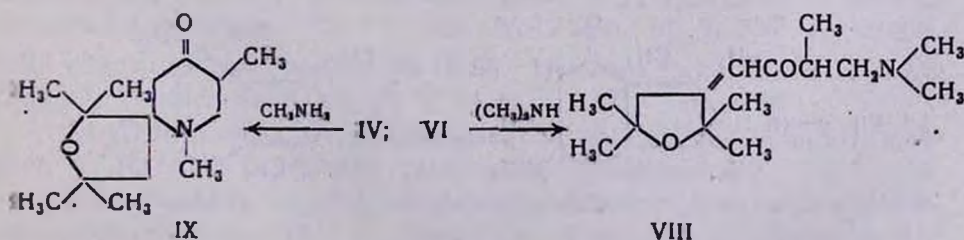
В настоящей работе приводятся результаты исследований по синтезу и превращениям 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола. Как и следовало ожидать, конденсация изопропенилацетилена с тетрагидрофуран-3-оном по методу Фаворского оказалась безуспешной, вследствие енолизации фуранона (I) в условиях эксперимента. Синтез 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) осуществлен взаимодействием магнийбромизопропенилацетилена с 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-оном (I). При гидрировании фуранола (II) с Pt-катализатором поглощается 3 моля водорода и образуется 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). Последний был получен также взаимодействием изоамилмагнийбромидом с фураноном (I):



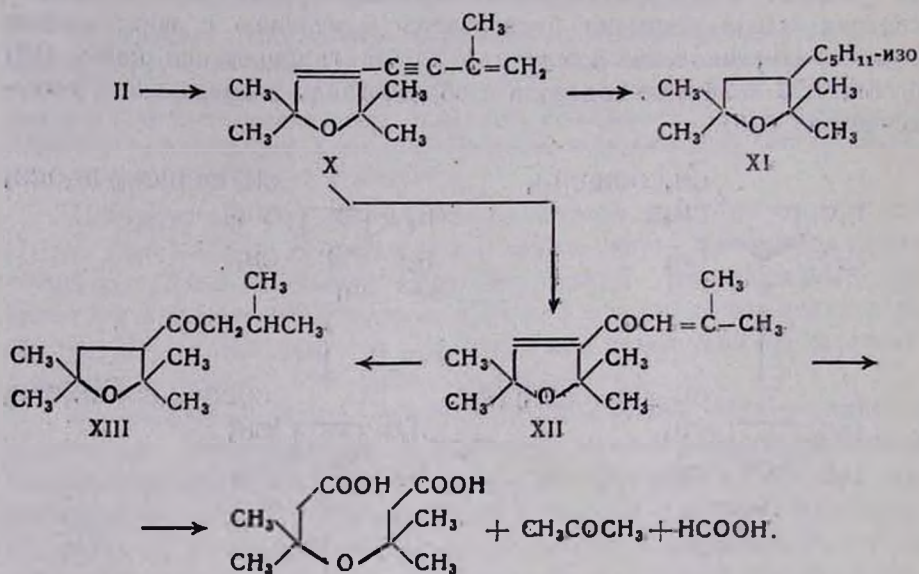
Фуранол (II) в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернистой ртути при 80–90° подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (IV); последний, в отличие от других дивинилкетонов, в условиях эксперимента не подвергается циклизации в ожидаемый тетрагидропиран-4-он [4]. При проведении изомеризации фуранола (II) в растворе метилового спирта в присутствии сернистой ртути происходит изомеризация фуранола (II) в дивинилкетон (IV), который в условиях опыта присоединяет 1-молекулу метанола и дает β-метоксикетон (VI). Строение последнего доказано окислением перманганатом калия; при этом выделены муравьиная и β-метоксиизомасляная кислоты и 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-он, который в условиях опыта частично подвергается окислению с образованием тетраметилдигликолевой кислоты [5]. При гидрировании кетон (VI) поглощает 2 молекулы водорода с образованием непредельного β-метоксикетона (VII).



Нагреванием дивинилкетона (IV) или β-метоксикетона (VI) с водным раствором диметиламина получен β-аминокетон (VIII). Действием метиламина на кетоны (IV, VI) получен 1,3-диметил-6-спиро-[(2',2',5',5'-тетраметилтетрагидро)-3'-фурил]-4-пиперидон (IX):

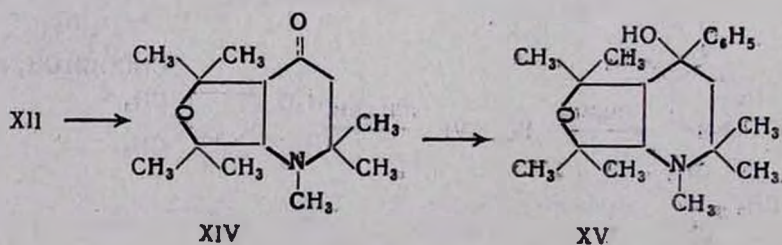


Изопропенилэтинилфуранол (II) при перегонке над бисульфатом калия дегидратируется в ожидаемый диенин (X). Последний гидратируется при нагревании в водном растворе метанола в присутствии сернокислой ртути. При этом получается дивинилкетон (XII), строение которого доказано гидрированием и озонированием. При гидрировании дивинилкетон поглощает 2 молекулы водорода, образует соответствующий предельный кетон (XIII). При озонировании выделены ацетон, тетраметилдигликолевая и муравьиная кислоты. Кроме того, в ИК спектре найдена полоса поглощения при частоте 1633 см^{-1} , которая соответствует изопронильной связи.



При взаимодействии метиламина с дивинилкетоном (XII) получается 1,2,2,5,7,7-гептаметилтетрагидрофуру (3,4-в)-пиперидон-4 (XIV), в виде двух изомеров. Действием фениллития на пиперидон (XIV) получен 1,2,2,5,7,7-гептаметилтетрагидрофуру(3,4-в)-4-фенилпиперидол-4 (XV).

Синтезированные непредельные соединения были прогидрированы; при этом получены соответствующие предельные соединения: (V, XI).



Экспериментальная часть

2,2,5,5-Тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол (II). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 24 г магниевых стружек, 110 г бромистого этила и 700 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -15° прибавлено 66 г изопропенилацетилена. На следующий день реакционная смесь перемешивалась при кипении эфира 1 час, после охлаждения до -14° прибавлено по каплям 120 г 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она в течение пяти часов, после чего кипящая смесь перемешивалась еще 1 час. Реакционная смесь охлаждена и гидролизована 12%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления эфира перегнано 34,5 г фуранона (I); остаток закристаллизовался. Получено 115 г (91,8%, считая на прореагировавший исходный фуранон) 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Т. пл. $65-66^{\circ}$ (из петролейного эфира). Найдено %: С 74,50; Н 9,98. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

2,2,5,5-Тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). 3 г перекристаллизованного карбинола (II) в растворе 15 мл спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,05 л вместо рассчитанных 1,02 л. Получено 2,5 г (81,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ола (III). Т. кип. $106-107^{\circ}/10$ мм; т. пл. $41-42^{\circ}$ (из эфира). Найдено %: С 72,89; Н 12,32. $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 72,90; Н 12,14.

Изомеризация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) в воде. Смесь 20 г фуранола и 80 мл 7%-ной серной кислоты, содержащей 0,05 г пирогаллола и 9 г сернокислой ртути перемешивалась при 80° 15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 6,5 г (32,5%) дивинилкетона (IV); т. кип. $90-92^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9708. M_{RD} найдено 60,85; вычислено 60,75. Найдено %: С 74,75; Н 9,90. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 187° (из спирта). Найдено %: N 15,03. $C_{19}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,43.

2-Метил-4-(2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)-бутан-3-он (V). 2,2 г свежеперегнанного кетона (IV) гидрировалось в растворе 10 мл этанола в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,500 л вместо вычисленных 0,484 л. Получено 1,8 г (80,3%) предельного кетона (V). Т. кип. $85^{\circ}/5$ мм, n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,9297. M_{RD} найдено 61,63, вычислено 61,68. Найдено %: С 73,30; Н 11,06. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: 73,58. Н 11,32.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 132° (из спирта). Найдено %: N 14,61; $C_{19}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,29.

Изомеризация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) в метаноле. Смесь 21 г карбинола (II), 100 мл метанола, 2 капель концентрированной серной кислоты и 4 г

серноокислой ртути перемешивалась на водяной бане при 60—65° в течение 16 часов. Реакционная масса слита с катализатора, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме, продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 14,5 г (59,9%) β-метоксикетона (VI). Т. кип. 101—102°/3 мм; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,9601, M_{RD} найдено 68,39, вычислено 67,48. Найдено %: С 70,48 Н 10,16. $C_{14}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 70,00; Н 10,00.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 174—175° (из спирта). Найдено %: N 13,84. $C_{20}H_{28}N_4O_6$. Вычислено %: N 13,33.

Гидрирование метоксикетона (VI). 2,5 г метоксикетона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглощено 0,250 л вместо 0,258 л. Получено 1,7 г (67,4 %) непредельного метоксикетона (VII) с т. кип. 81—82°/2 мм; n_D^{20} 1,4508; d_4^{20} 0,9591. M_{RD} найдено 67,90, вычислено 67,95. Найдено %: С 69,80; Н 10,70. $C_{14}H_{28}O_3$. Вычислено %: С 69,42; Н 10,74. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразоном кристаллического производного не дает.

Окисление метоксикетона (VI). В смесь 11,9 г метоксикетона и 200 мл воды при энергичном перемешивании и охлаждении водой в течение 7 часов небольшими порциями внесено 21,7 г тонконмельченного перманганата калия. На следующий день осадок двуокиси марганца отфильтрован и два раза промыт горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром для извлечения нейтральных продуктов. После удаления эфира получено 0,3 г 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она (I) (т. кип. 50—52°/20 мм), семикарбазон которого плавится при 188—189° и не дает депрессии с известным образцом. Водный слой выпарен на водяной бане до образования кристаллов. Продукт подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки основной части эфира остаток закристаллизовался. Жидкость отфильтрована. Из кристаллической массы путем перекристаллизации выделено 2 г тетраметилдигликолевой кислоты с т. пл. 151—152° (из спирта). В литературе указано 151—151,5° [3]. Из жидкости выделено 0,1 г муравьиной кислоты с т. кип. 98—100° при 680 мм (каломельная проба положительная) и 0,7 г β-метоксизомасляной кислоты с т. кип. 86—88°/3 мм n_D^{20} 1,4280 [6].

Взаимодействие диметиламина с дивинилкетон (IV). Смесь 6,5 г дивинилкетона и 17 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась 6 часов при 60—70°. Избыток амина удалялся, остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира получено 2,5 г (43,86%) аминокетона (VIII), т. кип. 105—106°/6 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9392. M_{RD} найдено 74,73, вычислено 74,40. Найдено %: С 71,40; Н 10,51; N 4,93. $C_{13}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 71,14; Н 10,67; N 5,53.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 178—179° (из спирта). Найдено %: N 16,11. $C_{21}H_{21}N_5O_9$. Вычислено %: N 16,16. Т. пл. пикрата 145° (из спирта). Найдено %: N 11,58. $C_{21}H_{20}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,61.

Из экстракта нейтральных продуктов выделено 1,8 г кетона (IV) с т. кип. 91°/3 мм, n_D^{20} 1,4790. Остаток 1,2 г.

Взаимодействие диметиламина с метоксикетоном (VI). Смесь 13 г метоксикетона и 34 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 6 часов при 60—70°. Реакционная смесь обработана аналогично вышеописанному. Получено 3,6 г (65,8%) аминокетона (VIII). Т. кип. 105—106°/6 мм, n_D^{20} 1,4670. Пикрат плавится при 145° (из спирта). Из нейтральных продуктов выделено 7,8 г метоксикетона. Т. кип. 107°/9 мм; n_D^{20} 1,4580. Смолистый остаток 0,7 г.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетонам (IV). Смесь 4 г дивинилкетона, 10 мл 25%-ного водного раствора метиламина и 0,05 г пирогаллола нагревалась в закрытой ампуле в течение 12 часов при 80°. Получено 0,8 г (20,5%) N-метилпиперидона (IX). Т. кип. 77°/3 мм; n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 0,9793. M_R_D найдено 68,78, вычислено 68,05. Найдено %: C 70,61; H 10,28; N 5,40. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: C 70,29; H 10,46; N 5,86. Т. пл. пикрата 180—182° (из спирта). Найдено %: N 11,90. $C_{30}H_{28}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96.

Из нейтральных продуктов получено 0,6 г исходного дивинилкетона с т. кип. 106—107°/14 мм; n_D^{20} 1,4810.

Взаимодействие метиламина с метоксикетоном (VI). Смесь 8 г метоксикетона, 15 мл 25%-ного водного раствора метиламина и 0,05 г пирогаллола нагревалась 12 часов на кипящей водяной бане. Обработано аналогично. Получено 2,5 г (41,8%) N-метилпиперидона (IX) с т. кип. 83°/6 мм; n_D^{20} 1,4755. Пикрат плавится при 183—184° (из спирта) и не дает депрессии с предыдущим образцом. Из нейтральных продуктов выделено 2 г исходного метоксикетона. Т. кип. 82°/3 мм; n_D^{20} 1,4580.

Дегидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Смесь 29 г карбинола (II), 10 г порошкообразного безводного бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревалась при 100—120° 30 минут, при остаточном давлении 10 мм, затем перегнана. Получено 22,5 г (84,9%) 2,2,5,5-тетраметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранизопропенилацетилена (X). Т. кип. 79—81°/7 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,8896. M_R_D найдено 61,86, вычислено 58,74. Найдено %: C 81,64; H 9,64. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: C 82,10; H 9,47.

Гидрирование диенина (X). 4 г свежеперегнанного диенина в растворе 10 мл этанола гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 2 л вместо 2,02 л. Получено 3,1 г (74,5%) 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофурана (XI). Т. кип. 50°/2 мм;

n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8366. MR_D найдено 62,13, вычислено 61,77. Найдено %: С 79,23; Н 12,76. $C_{13}H_{26}O$. Вычислено %: С 78,78; Н 13,13.

Гидратация диенина (X). Смесь 5,6 г диенина, 30 г 95%-ного метанола, 4 г сернокислой ртути и двух капель серной кислоты перемешивалась в течение 55 часов при 60—65°. При этом по порциям прибавлено 3 г сернокислой ртути. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором поташа и высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (63,6%) дивинилкетона (XII). Т. кип. 87—88°/3 мм; n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 0,9388. MR_D найдено 62,55, вычислено 60,75. Найдено %: С 74,56; Н 10,00. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

При хроматографировании дает одно пятно (R_f 0,48, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—бензол 1:3). Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 175—176° (из спирта). Найдено %: N 14,82. $C_{19}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,43.

Гидрирование диенона (XII). 2 г свежеперегнанного диенона в растворе 10 мл спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,5 л вместо 0,484 л. Получено 1,8 г (88,6%) предельного кетона (XIII). Т. кип. 73—74°/2 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,9111. MR_D найдено 62,12, вычислено 61,68. Найдено %: С 73,27; Н 11,17. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 73,58; Н 11,32.

С 2,4-динитрофенилгидразином не дает кристаллического производного.

Озонирование диенона (XII). Через раствор 6,5 г хроматографически чистого диенона в 40 мл сухого хлороформа пропускался озонированный кислород в течение 18 часов. Озонид был влит в 10 мл воды, смесь перемешивалась один час при комнатной температуре, затем добавлено 15 мл 30%-ной перекиси водорода, и смесь перемешивалась при 50—55° еще в течение 6 часов. Раствор нейтрализован содой (2,5 г), нейтральные продукты экстрагированы эфиром, но их почти не оказалось. Повторной перегонкой из водного слоя выделен ацетон, семикарбазон которого плавился при 189° (из спирта) и не дал депрессии с заведомым образцом. Водный слой выпарен на водяной бане досуха, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой и тщательно экстрагирован эфиром. После высушивания сульфатом магния эфир отогнан на водяной бане. Выделено 0,1 г муравьиной кислоты; т. кип. 40—45°/60 мм. Каломельная проба дала положительный результат. Перекристаллизированный остаток (0,6 г) представлял собой тетраметилдигликолевую кислоту; т. пл. 151° (из спирта), с заведомым образцом не дает депрессии.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетонам (XII). Смесь 20 г дивинилкетона и 36 мл 25%-ного водного раствора метиламина взбалтывалась 20 часов при комнатной температуре. Получено 8,7 г (57,3%) вещества, из которого выделено 3 фракции.

I-я фракция — 2,5 г (28,7%) представляет собой N-метилпиперидон (XIV). Т. кип. $71-72^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9648. M_{RD} найдено 69,60, вычислено 68,05. Найдено %: N 5,82. $C_{14}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 5,85. При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,73, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—гексан 1:3).

Пикрат плавится при 115° (из спирта). Найдено %: N 11,82. $C_{20}H_{29}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 112° (из спирта). Найдено %: N 16,82. $C_{20}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

Вторая фракция 3,2 г (36,7%) представляет собой смесь двух изомеров, т. кип. $73-85^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4780.

Третья фракция 3 г (34,4%) представляет другой изомер N-метилпиперидона (XIV). Т. кип. $85-86^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9580. M_{RD} найдено 69,59, вычислено 68,05. Найдено %: N 5,82. $C_{14}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 5,85.

При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,60, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—гексан 1:3). Пикрат при 188° обугливается. Найдено %: N 12,04. $C_{20}H_{29}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 179° (из спирта). Найдено %: N 16,61. $C_{20}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

Из нейтрального экстракта выделено 6,8 г дивинилкетона (XII). Т. кип. $60^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4760.

Синтез фенилпиперида (XV). К фениллитию, приготовленному из 2 г мелких кусков лития и 24 г бромбензола в растворе 150 мл сухого эфира, в течение двух часов при -15° , -12° прибавлено 7,9 г пиперидона (XIV), растворенного в 150 мл эфира. Затем перемешивание продолжалось еще 1,5 часа при комнатной температуре и 2 часа при кипении эфира. Продукт реакции гидролизован 150 мл 18%-ной соляной кислоты. После обычной обработки выделен 1 г непрореагировавшего исходного пиперидона и 3,7 г (40,4%) ожидаемого фенилпиперида (XV), т. кип. $153^{\circ}/2$ мм. Последний при стоянии закристаллизовался. Т. пл. 77° (из петролейного эфира). Найдено %: C 75,79; H 9,72; N 4,41. $C_{20}H_{21}NO_2$. Вычислено %: C 75,71; H 9,77; N 4,41. Пикрат плавится при $243-244^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 10,02. $C_{28}H_{34}N_4O_9$. Вычислено %: N 10,26.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXVII. 2.2.5.5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-3-ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԷԹԻԼՍԵՏՐԱԼԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆ-3-ՈՒՆ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՑՅԱՆ Ե Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Ւ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է 2,2,5,5-տետրամեթիլ-3-իզոպրոպենիլէթինիլտետրամեթիլ-3-ուրի (II) սինթեզ՝ համապատասխան ֆուրանոն (I) իզոպրոպենիլացետիլենմազնեզիումբրոմիդի հետ փոխազդելով: Ֆուրանոլ (II) ծծմբական թթվի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ իզոմերացնելով ստացված է դիվինիլկետոն (IV): Ծծմբական թթվի լուծույթի փոխարեն մեթանոլ գործադրելիս առաջացած դիվինիլկետոն (IV) իրեն է միացնում մեթանոլ, տալով համապատասխան β-մեթօքսիկետոն (VI): Ֆուրանոլը կալիումի բիսուլֆատով դեհիդրատացնելիս առաջանում է դիենին (X), որի հիդրատացումով ստացվում է նոր դիվինիլկետոն (XII): Սինթեզված բոլոր չհաջեցած միացությունները հիդրված են և ստացված են համապատասխան հաջեցած միացությունները:

Ստացված կետոնների (VI և XII) կառուցվածքն ապացուցված է հիդրմամբ, օքսիդացմամբ, օզոնմամբ սպեկտրալ անալիզով:

β-Մեթօքսիկետոնի (VI) և դիվինիլկետոնի (IV) վրա դիմեթիլամինով ազդելով ստացվում է β-ամինակետոն (VIII), իսկ մեթիլամինով ազդելիս՝ 1,3-դիմեթիլ-6-սպիրո [2,2,5,5-տետրամեթիլտետրահիդրո]-3-ֆուրիլ]-4-պիպերիդոն (IX):

Մեթիլամինը դիվինիլկետոնի (XII) հետ փոխազդելով ստացված է բիցիկլիկ պիպերիդոն (XIV) երկու իզոմերների ձևով: Այս պիպերիդոնի վրա ֆենիլիլթիումով ազդելով ստացված է համապատասխան պիպերիդոլ (XV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1945).
3. И. И. Назаров, С. Г. Мацолян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27 2961 (1957).
4. И. И. Назаров, И. В. Торгов, Л. П. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
5. G. Dupont, Ann. chim. (8), 30, 485 (1913).
6. R. Brettle, N. Polgar, J. Chem. Soc., 1959, 664.

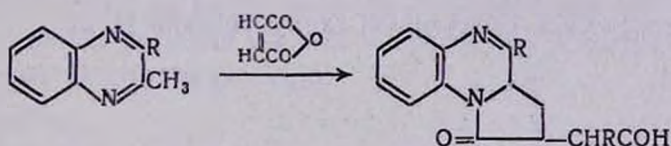
ОБ АКТИВНОСТИ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ 1-МЕТИЛ-3, 4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

IV. СИНТЕЗ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 5,6-ДИГИДРОБЕНЗ(g)- ПИРРОКОЛИНОВОГО РЯДА

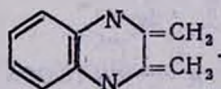
С. Г. АГБАЛЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН и А. О. НШАНЯН

Изучена реакция некоторых енаминов 3,4-дигидроизохинолинового ряда с малеиновым, броммалеиновым и цитраконовым ангидридами, приводящая к образованию 1-замещенных 5,6-дигидробенз(g)пирроколин-3-он-2-уксусных кислот, 5,6-дигидробенз(g)пирроколин-3-он-2 (1'-бром) уксусных и 5,6-дигидробенз(g)пирроколин-3-он-2 (1'-метил)уксусных кислот.

Из литературных источников известно, что малеиновый ангидрид и его производные, фенилмалеиновый и цитраконовый ангидриды, взаимодействуют с 2-метилхиноксалином. Авторы показали, что реакция идет через промежуточную стадию — реакцию Михаеля, с образованием пирроло(1,2-а)хиноксалинов [1—2].



Рассмотрение литературного материала показывает, что реакция с малеиновым ангидридом не является характерной для всех гетероциклических соединений, имеющих активную метильную группу. Шёнберг и Мустафа [4] предполагают, что способность диметилхиноксалина вступать в реакцию с малеиновым ангидридом объясняется переходом в таутомерную, енаминную форму:



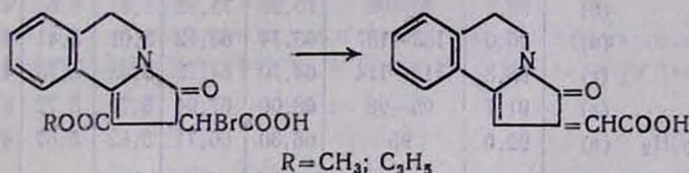
В спектрах 2,3-диметилхиноксалина, снятых в нашем институте, найдены частоты 1625 см^{-1} , по-видимому, характерные для $\text{C}=\text{C}$ связи в енамине, а в хлоридате его — 1640 см^{-1} (сдвиг 15 см^{-1}).

Ранее мы показали, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и замещенные 1-метил-3,4-дигидроизохинолины, согласно ИК-спектрам и ряду характерных реакций, являются енаминами [5—6].

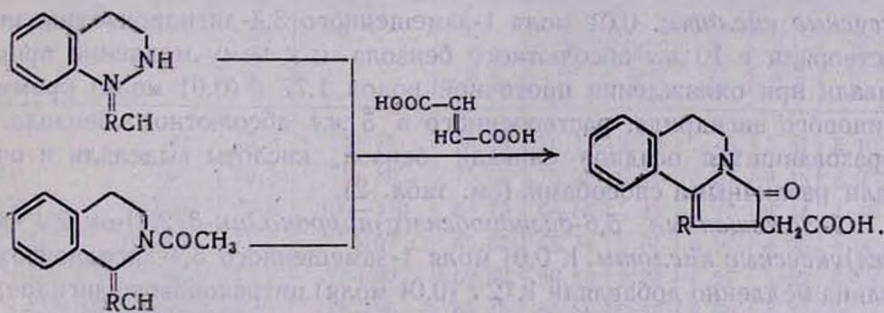
вании до 130—150° в течение нескольких часов выделяется вода и образуются кислоты, не содержащие основного азота. Кислоты, синтезированные из соответствующего 3,4-дигидроизохинолина и фумаровой, либо малеиновой кислоты оказались идентичными друг другу и кислотам, полученным из того же енамина и малеинового ангидрида. Кислоты, синтезированные из 3,4-дигидроизохинолинов и цитраконовой или броммалеиновой кислот также идентичны продуктам, полученным взаимодействием тех же 3,4-дигидроизохинолинов и соответствующих ангидридов.

Бромкислоты, имеющие в положении 1 карбметоксильные и карб-этоксильные группы, уже при комнатной температуре превращаются в смолообразные продукты темносинего цвета, не содержащие брома. Этот же процесс происходит за несколько минут при нагревании до 100°.

Согласно данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии, образуется один и тот же продукт:



Склонность к образованию γ -лактама настолько велика, что при реакции замещенных 1-метил-*N*-ацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов с фумаровой кислотой происходит отщепление ацетильной группы, выделяется уксусная кислота и происходит циклизация с образованием соответствующих кислот.



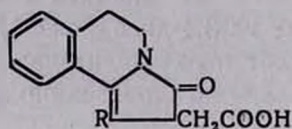
Осуществление описанных реакций дало возможность получения производных бензпирроколина, синтез которых иным путем представляется весьма затруднительным.

Экспериментальная часть

1-Замещенные 5,6-дигидробенз(г)пирроколины-3(2H)-он-2-уксусные кислоты. 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина растворяли в 10 мл абсолютного бензола и к нему медленно присыпали

0,98 г (0,01 моля) малеинового ангидрида. Реакция экзотермична. Через 4 часа из образовавшейся густой массы выделяли соответствующую кислоту способом, указанным в таблице 1.

Таблица 1



R		Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
				С		Н		N	
				вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
H	(а)	37,1	190—195	66,37	66,12	5,80	5,79	5,34	5,43
C ₆ H ₅	(б)	92,5	90—92	75,23	75,32	5,37	5,53	4,36	4,11
COOCH ₃	(в)	96,0	133—137	63,74	63,12	5,01	5,41	4,64	4,78
COOC ₂ H ₅	(г)	95,5	113—114	64,70	64,75	5,43	5,73	4,44	4,05
CH ₂ CH ₂ CN	(д)	91,7	95—98	68,00	67,94	5,77	5,72	9,42	9,28
CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	(д)	92,0	95	66,30	66,71	5,82	5,67	4,25	4,91

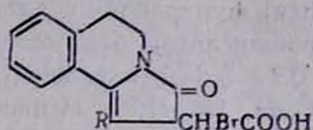
а. Реакционная смесь обработана как в предыдущем опыте. б. Выделившееся масло растворили в ацетоне и осадили гексаном. в. Кристаллизуется из бензола. г. Чистый продукт выделен из гексана, содержащего несколько капель ацетона. д. Кристаллизуется из гексана.

1-Замещенные 5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2(1'-бром)уксусные кислоты. 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина растворяли в 10 мл абсолютного бензола и к нему медленно прикладывали при охлаждении проточной водой 1,77 г (0,01 моля) броммалеинового ангидрида, растворенного в 5 мл абсолютного бензола. С образовавшихся осадков сливали бензол, кислоты выделяли и очищали различными способами (см. табл. 2).

1-Замещенные 5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2(1'-метил)уксусные кислоты. К 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина медленно добавляли 1,12 г (0,01 моля) цитраконового ангидрида. Через 24 часа выделяли образовавшиеся кислоты способом, указанным в таблице 3.

Взаимодействие 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с фумаровой кислотой. Нагревали при 150° 2 часа 1,25 г (0,05 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 5,8 г (0,05 моля) фумаровой кислоты. Темно-синюю смолообразную реакционную массу растворили в 10%-ном растворе едкого натра и несколько раз экстрагировали эфиром для удаления примесей, затем отфильтровали и подкислили соляной кислотой. Выпали серые хлопья 5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусной кислоты. Выход 2 г, т. пл. 190—195°. Найдено %: С 66,51:

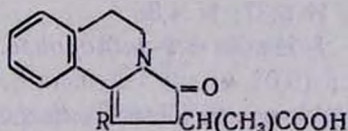
Таблица 2



R		Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
				Br		N	
				вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
H	(а)	40,9	110—115	24,86	25,22	4,34	4,51
C ₆ H ₅	(б)	36,7	110	20,34	20,00	3,55	3,45
CH ₂ CH ₂ CN	(а)	32,9	90—95	20,22	19,70	7,33	7,65
CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	(в)	31,8	120—125	19,57	19,30	3,42	4,03

а. Чистую кислоту получили из смеси ацетон—эфир. б. Кристаллизовалась при разбавлении смеси абсолютным эфиром. в. Кристаллизуется из смеси уксусная кислота—вода.

Таблица 3



R		Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %					
				C		H		N	
				вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
H	(а)	15,5	75—78	70,20	70,15	5,87	5,45	5,41	5,10
C ₆ H ₅	(б)	36,3	75—80	75,63	75,26	5,74	5,57	4,19	3,95
COOCH ₃	(б)	22,0	105—110	64,75	64,55	5,43	5,47	4,44	4,48
COOC ₂ H ₅	(в)	71,2	110	65,67	65,34	5,81	6,01	4,25	4,52
CH ₂ CH ₂ CN	(а)	71,2	75—80	69,62	69,49	5,84	6,27	9,02	9,18
CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	(г)	11,81	78—80	66,46	66,88	6,13	6,50	4,34	9,28

а. Выделили из смеси бензол—гексан. б. Чистый продукт получили растворением реакционной смеси в щелочи и последующим подкислением. в. Перекристаллизовали из 50% уксусной кислоты. г. Закристаллизовалась в эфире.

H 5,35; N 5,54. C₁₄H₁₃NO₃. Вычислено %: C 66,37; H 5,80; N 5,34.
 $\nu_{\text{C=O}}$ (амиды) 1650—1660 см^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 см^{-1} , ν_{OH} 3100—3330 см^{-1} .

Взаимодействие 1-метилена-N-ацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с фумаровой кислотой. Нагревали при 130—150° 2,5 часа смесь 1,87 г (0,01 моля) 1-метилена-N-ацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохи-

нолина и 1,74 г (0,015 моля) фумаровой кислоты. Реакционную смесь, сильно пахнущую уксусной кислотой, обработали так же, как и в предыдущем опыте. Выход 0,7 г 5,6-дигиоробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусной кислоты с т. пл. 190—195°. Найдено %: С 66,00; Н 5,93; N 5,38. $C_{14}H_{13}NO_3$. Вычислено %: С 66,37; Н 5,80; N 5,34. $\nu_{C=O}$ (вмидн.) 1640—1650 $см^{-1}$, $\nu_{C=O}$ 1715 $см^{-1}$, ν_{OH} 3100—3300 $см^{-1}$.

Взаимодействие 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с фумаровой кислотой. Из 2,21 г (0,01 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 1,16 г (0,01 моля) фумаровой кислоты получили при двухчасовом нагревании при 150° и вышеописанной обработке 4,9 г 1-фенил-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусной кислоты с т. пл. 90—92° (с разложением). Найдено %: С 75,36; Н 4,94; N 4,17. $C_{20}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 75,23; Н 5,37; N 4,36.

$\nu_{C=O}$ (вмидн.) 1650 $см^{-1}$, $\nu_{C=O}$ 1690—1730 $см^{-1}$, ν_{OH} 3100—3300 $см^{-1}$

Взаимодействие 1-бензилиден-N-ацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с фумаровой кислотой. При нагревании до 130° в течение 2 часов исходных компонентов в эквимолекулярных количествах выделили 1-фенил-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусную кислоту с т. пл. 90—92°. Найдено %: С 74,81; Н 5,15; N 4,18. $C_{20}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 75,28; Н 5,37; N 4,36.

Взаимодействие 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с цитраконовой кислотой. 2,21 г (0,01 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 1,3 г (0,01 моля) цитраконовой кислоты нагревали 3 часа при 130°. Наблюдали выделение воды. Образовавшуюся стекловидную прозрачную массу растворили в теплом 10%-ном растворе едкого натра и осадили соляной кислотой 5,6-дигидробенз(г)-1-фенилпирроколин-3(2H)-он-2(1'-метил)уксусную кислоту в виде желтых хлопьев, которые после высушивания превращаются в желтый порошок. Выход после второго переосаждения 2,25 г, т. пл. 95—100° (со вспениванием). Найдено %: С 75,95; Н 6,24; N 4,04. $C_{21}H_{19}O_3N$. Вычислено %: С 5,63; Н 75,74; N 5,74; N 4,19.

$\nu_{C=O}$ 1710 $см^{-1}$, ν_{OH} 3100—3300 $см^{-1}$, $\nu_{C=O}$ (вмидн.) 1650 $см^{-1}$.

Взаимодействие 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с броммалеиновой кислотой. 2,2 г (0,01 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 1,95 г (0,01 моля) броммалеиновой кислоты нагревали 0,5 часа при 110—120°. Образовавшуюся смолообразную массу растворили в абсолютном спирте и медленно, при перемешивании прикапали к абсолютному эфиру. После вторичного переосаждения выделили 0,65 г 5,6-дигидробенз(г)-1-фенилпирроколин-3(2H)-он-2-(1'-бром)уксусной кислоты, имеющий т. пл. 180°. Найдено %: Br 20,25; N 3,90. $C_{19}H_{16}O_3NBr$. Вычислено %: Br 20,34; N 3,55. $\nu_{C=O}$ 1720 $см^{-1}$, ν_{OH} 3100—3300 $см^{-1}$,

$\nu_{C=O}$ (вмидн.) 1650 $см^{-1}$.

2(1'-Карбоксиметил)-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он. При длительном стоянии 1-карбэтокси-, а также 1-карбметокси-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2 уксусных кислот образуется синяя

смола, растворимая в спирте. При смешении спиртовых растворов с пятикратным объемом воды оседают синие кристаллы.

а) Из 1-карбметокси-5,6-дигидробенз(г)пирроколиина получено вещество с т. пл. $165-170^\circ$. Найдено %: С 68,18; Н 4,57; N 5,40 $C_{14}H_{11}NO_3$. Вычислено %: С 68,88; Н 4,59; N 5,80.

$\nu_{C=O}$ (вмидл.) $1680-1690 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O}$ $1715-1720 \text{ см}^{-1}$, ν_{OH} $3100-3300 \text{ см}^{-1}$.

б) Из 1-карбэтокси-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусной кислоты получено вещество с т. пл. 170° . $\nu_{C=O}$ (вмидл.) 1690 см^{-1} . $\nu_{C=O}$ 1715 см^{-1} , ν_{OH} $3100-3300 \text{ см}^{-1}$. Найдено %: С 68,47; Н 4,20; N 5,24. $C_{14}H_{11}NO_3$. Вычислено %: С 68,88; Н 4,59; N 5,80.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VII 1966

1-ԼԻԵԹԻԼ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈԼԻԶՈՒԵԼՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԽՄԲԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

1. 5,6-ԴԻԶԻԴՐՈԼԻԶ(Գ)ՊԻՐՐՈԿՈԼԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄՈՆՈ-ԵՎ ԴԻԱԿՐՈՆԱԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Գ. ԱՂՐԱԼՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ և Ա. Օ. ՆՇԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մալեինաթթվի, բրոմմալեինաթթվի և ցիտրակոնալին անհիդրիդների հետ 3,4-դիհիդրոբոլսինոլինալին շարքի որոշ ենամինների ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիալի հետևանքով ստացվում են համապատասխանաբար 1-տեղակալված 5,6-դիհիդրո-բենզ(ց)-պիրոկոլին-3(2H)-ոն-2-քացախաթթու, 5,6-դիհիդրոբենզ(ց)-պիրոկոլին-3(2H)-ոն-2(1'-բրոմ)քացախաթթու և 5,6-դիհիդրոբենզ(ց)-պիրոկոլին-3(2H)-ոն-2(1'-մեթիլ) քացախաթթու:

Սինթեզված թթուների կառուցվածքը հաստատելու համար նրանցից մի քանիսն ստացված են 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոբոլսինոլինների և մալեինաթթվի, բրոմմալեինաթթվի և ցիտրակոնալին թթվի փոխազդեցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. C. Taylor, E. Smakula Hand, J. Am. Chem. Soc., 85, 770 (1963).
2. E. C. Taylor, G. W. H. Cheesemann, J. Am. Chem. Soc., 86, 1830 (1964).
3. G. W. H. Cheesemann, B. Tuck, J. Org. Chem., 30, 3679 (1965).
4. A. Schönberg, A. Mostafa, J. Chem. Soc., 1943, 654.
5. С. Г. Азбалин, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
6. С. Г. Азбалин, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 204 (1965).
7. С. Г. Азбалин, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 562 (1964).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-145.16+546.284-325+553.55

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

III. КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ
ОБОЖЖЕННЫМ ИЗВЕСТНЯКОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Изучена зависимость степени каустификации щелочно-кремнеземистого раствора известью от температуры процесса и условий обжига известняка. Химическим, рентгенофазовым, термическим и кристаллооптическим анализами изучена зависимость составов получаемых соединений от концентрации Na_2O в исходном растворе, температуры и продолжительности процесса. Установлено, что максимальная степень каустификации достигается при использовании извести, полученной двухчасовым обжигом араратского известняка при 1100° . Повышение температуры процесса каустификации до 80° приводит к возрастанию степени каустификации до максимальной. Определены пределы концентрации раствора по Na_2O , температура и экспозиция процесса, при которых в результате каустификации образуется натрий-кальциевый гидрометасиликат.

В работе [1] было показано, что при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов окисью магния получается $\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который в исследуемых условиях (при температуре до 350° , концентрации раствора по Na_2O (K_2O) до 250 г/л и экспозиции до 60 мин.) не взаимодействует со щелочью. При каустификации щелочно-кремнеземистых растворов гидроокисью кальция при температурах выше 120° [2,3] образуется натриево-кальциевый силикат. Известно также, что гидрометасиликат кальция при обработке едким натром переходит в $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ [4].

Однако, зависимость образования натрий-кальциевого гидросиликата от концентрации щелочи в исходном растворе, температуры и продолжительности процесса исследована недостаточно подробно. Не изучено также влияние условий обжига известняка и температуры опыта на степень каустификации щелочно-кремнеземистого раствора. Различные исследования, ставившие целью установление оптимальной температуры обжига известняка для получения активной извести, дали различные результаты (от 900 до 1250°) [5].

Целью настоящей работы является систематическое изучение каустификации щелочно-кремнеземистых растворов как с точки зрения установления технологических условий получения метасиликата кальция, так и выяснения некоторых вопросов принципиального значения.

Экспериментальная часть

Известь для опыта была получена обжигом араратского известняка, содержащего 98% CaCO_3 и 2% примесей ($\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$), со средним диаметром частиц 0,5 мм в электрической трубчатой печи, в кварцевой трубке ($d = 40$ мм, $l = 250$ мм).

Нагрев до требуемой температуры проводился в течение одного аса с последующей двухчасовой выдержкой при температурах 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1100°. В обожженном известняке было определено количество окиси кальция — общей и активной — комплексометрическим [6] и сахаратным [7] методами.

В опытах, относящихся к зависимости степени каустификации от условий обжига известняка и к влиянию температуры опыта на степень каустификации, использовался раствор следующей концентрации (г/л): $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ — 63,55; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ — 6,2; SiO_2 — 41,6. А в опытах, определяющих влияние концентрации Na_2O в исходном растворе, температуры и продолжительности процесса каустификации на состав осадка, использовались растворы с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 1 до 5, при постоянной концентрации SiO_2 (~50 г/л).

Опыты по определению зависимости скорости каустификации от температуры и продолжительности обжига известняка проводились в литровом реакторе при температуре 80° и продолжительности два часа; остальные опыты — в полулитровом автоклаве при общей экспозиции 1,5 часа и экспозиции при исследуемой температуре 20 минут. Пульпа после необходимой выдержки в автоклаве сразу же фильтровалась, осадок семикратно промывался водой ($t = 80^\circ$) путем репульпации при Ж:Т = 10:1 (продолжительность репульпации — 5 мин.) и фильтрации. Осадки, полученные после промывки и сушки при 110°, для отличия от остальных осадков, называемые готовым продуктом, а также осадки до промывки подвергались химическому анализу. Содержание химически связанной воды определялось по разнице между п.п.п и CO_2 в высушенном при 110° осадке. Содержание Na_2O в осадке определялось методом пламенной фотометрии. Проводились рентгенометрические, термические и кристаллооптические исследования осадков.

Зависимость степени каустификации от температуры и продолжительности обжига известняка. Результаты опытов по обжигу известняка приведены на рисунках 1 (кр. 1, 3) и 2 (кр. 1, 2, 3, 4). Как следует из полученных данных, известняк не разлагается при температуре до 800°, при 900° разлагается медленно (за 2 часа CaO акт. 50%), а при 1100° разложение практически заканчивается за час (CaO акт. = 94,5%). Полученные образцы были использованы для каустификации щелочно-кремнеземистого раствора. Обожженный известняк брался из расчета 1 моль CaO общ. на 1 моль SiO_2 .

Как следует из данных, приведенных на рисунке 1, количество активной CaO в обожженном известняке и скорость каустификации (кр. 3 и 2) растут с увеличением температуры обжига до 1100°. Про-

должительность обжига известняка также значительно влияет на степень каустификации; так, увеличение продолжительности обжига (до 6 часов) при температурах ниже 1100° приводит к возрастанию степени каустификации (рис. 2, кр. 5), а при 1100° (более двух часов) — к уменьшению (рис. 2, кр. 6)..

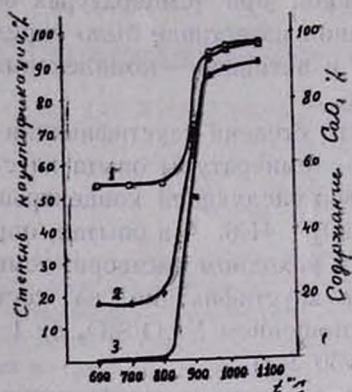


Рис. 1. Зависимость изменения содержания общей и активной СаО в обожженном известняке и степени каустификации щелочно-кремнеземистого раствора от температуры обжига известняка. (1 — СаО общ.; 2 — степень каустификации, 3 — СаО акт.).

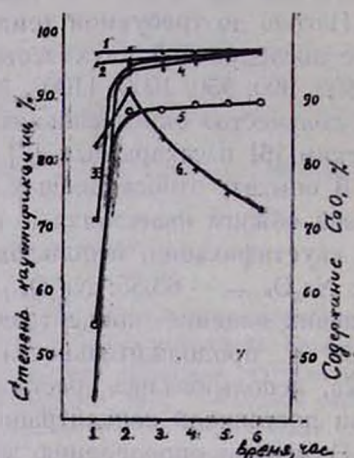
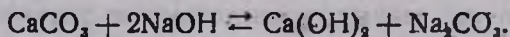


Рис. 2. Зависимость содержания общей и активной СаО в обожженном известняке и степени каустификации от продолжительности обжига известняка, при 950 и 1100°C . (1 — СаО общ. при 1100° , 2 — СаО акт. при 1100° , 3 — СаО общ. при 950° , 4 — СаО акт. при 950° , 5 — степень каустификации известью, обожженной при 950° , 6 — степень каустификации известью, обожженной при 1100°).

Повышение температуры обжига ($>1100^\circ$) приводит к увеличению плотности извести и уменьшению степени деформации кристаллической решетки извести [5], чем и объясняется снижение степени каустификации.

Из приведенных данных следует, что максимальная степень каустификации достигается при использовании извести, полученной двухчасовым обжигом араратского известняка при 1100° .

Хотя при температуре обжига 800° СаО акт. в обожженном известняке составляет всего $1,3\%$, она каустифицирует раствор на 20% (рис. 1). В данном случае процесс каустификации осуществляется гидроокисью кальция, образующейся по следующей реакции:



Этот факт подтверждается тем, что в опытах, проведенных и с обожженным (при $600\text{--}800^\circ$, рис. 1, кр. 2), и с необожженным из-

вестняком (табл. 1) степень каустификации практически одинакова, а содержание Na_2CO_3 в реакционной среде в течение опытов повышается от 14,93 до 33,7 г/л.

Таблица 1

Взаимодействие щелочно-кремнеземистого раствора (Na_2O кауст. — 63,55; Na_2O карб. — 6,2; SiO_2 — 41,6 г/л) с необожженным известняком

Количество раствора, мл	Количество известняка, г	Температура опыта, °C	Продолжительность опыта, час	Состав фильтрата, г/л				Состав осадка, %			
				Na_2O кауст.	Na_2O карб.	SiO_2	Степень каустификации, %	CaO	SiO_2	CO_2	Молярное отношение CaO/SiO_2
300	21,3	80	2	55,02	13,95	33,1	20,4	41,42	13,8	30,1	3,21

Расчет на основании данных, приведенных в таблице 2, показывает, что при каустификации щелочно-кремнеземистого раствора необожженным известняком при данных условиях из общего количества окиси кальция 31,2% связываются с SiO_2 , а 68,8% остаются связанными с CO_2 .

Влияние температуры опыта на степень каустификации. Изучена степень каустификации щелочно-кремнеземистого раствора указанного состава в интервале температур 25—150°. В опытах были использованы: известь марки „ЧДА“, известь, полученная в электропечи при 950°, и на заводе — (в шахтных печах) с целью установления влияния способа получения извести на степень каустификации. Количество извести для опыта определялось по содержанию активной окиси кальция.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, повышение температуры процесса приводит к увеличению степени каустификации.

При использовании реактивной извести максимальная степень каустификации достигается при 80°; дальнейшее повышение температуры существенного влияния не оказывает.

Образцы извести, полученные из араратского известняка в лабораторных и промышленных условиях, активны практически одинаково (кр. 2, 3).

Повышенная степень каустификации при использовании реактивной извести (кр. 1) объясняется высокой дисперсностью последней (судя по размеру частиц извести).

Влияние концентрации Na_2O в исходном растворе, температуры и продолжительности процесса каустификации на состав получаемых соединений. Опыты проводились при температурах от 80 до 250°. Использовалась окись кальция марки „ЧДА“.

Результаты химических анализов (рис. 4) показывают, что при постоянной экспозиции повышение температуры процесса и концентрации в исходном растворе приводит к увеличению количества Na_2O в готовом продукте, причем влияние изменения температуры значи-

Таблица 2

Состав осадка до и после промывки в зависимости от условий опыта

№ опыта	Концентрация исходного раствора, г/л		Температура опыта, °C	Состав фильтрата			Состав осадка, %								Молярное соотношение CaO/SiO_2 в осадке
	Na_2O общ.	SiO_2		Na_2O общ., г/л	SiO_2 , г/л	степень каустификации, %	CaO	SiO_2	Na_2O	R_2O_3	ппп	CO_2	сумма	влажа	
1	51,15	50,68	80	45,7	1,32	97,3	до промывки								1,05
							38,06	38,62	8,2	0,51	14,34	0,51	99,63	33,4	
2	248,0	50,00	200	215,45	1,28	97,5	после промывки								1,0
							40,90	43,82	0,20	0,50	14,0	0,50	99,42	49,2	
2	248,0	50,00	200	215,45	1,28	97,5	до промывки								1,02
							32,95	34,56	21,8	0,8	9,44	2,0	99,55	—	
2	248,0	50,00	200	215,45	1,28	97,5	после промывки								1,0
							34,60	37,2	18,4	0,55	9,0	1,86	99,75	—	

тельно заметнее при высоких концентрациях по Na_2O . Так, при каустификации раствора концентрацией ($г/л$) Na_2O —51,15, SiO_2 —50,68 с повышением температуры от 80 до 250° содержание Na_2O в готовом продукте возрастает в 3,7 раза (рис. 4, кр. 5), а при концентрации исходного раствора Na_2O —248,0, SiO_2 —50,0 количество Na_2O в готовом продукте возрастает примерно в 34 раза (рис. 4, кр. 1). Из данных анализов (табл. 2) видно, что осадок, полученный каустификацией растворов сравнительно низкой концентрации, при низких температурах, до и после промывки

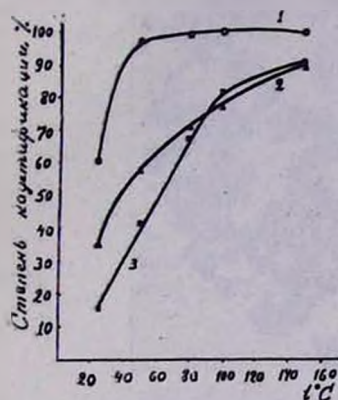


Рис. 3. Зависимость степени каустификации от температуры процесса и способа получения извести. (1 — реактивная известь, 2 — известь, обожженная при 950° , 3 — известь, обожженная в заводских условиях).

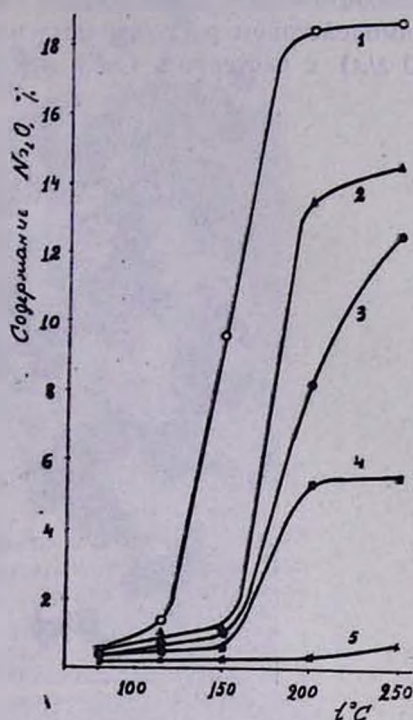


Рис. 4. Зависимость изменения содержания Na_2O в осадке после промывки и сушки от концентрации Na_2O в исходном растворе и температуры опыта. (Концентрация исходных растворов ($г/л$): 1— Na_2O общ.—248,0, SiO_2 —50,0. 2— Na_2O общ.—200,3, SiO_2 —49,9; 3— Na_2O общ.—142,6, SiO_2 —48,65. 4— Na_2O общ.—101,9, SiO_2 —50,6. 5— Na_2O общ.—51,15, SiO_2 —50,68).

представляет собой $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; осадки же, полученные при высоких температурах из растворов высоких концентраций по Na_2O — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Эти результаты были подтверждены рентгеноструктурными анализами. Межплоскостные расстояния самых интенсивных линий осадков, полученных каустификацией растворов низкой концентрации по Na_2O при низких температурах, равны 3,2854, 3,013 Å до промывки и 3,267, 2,998 Å — после промывки, и для осадков, полученных из растворов высокой концентрации по Na_2O при высоких температурах,

равны 3,759, 2,823, 2,675 Å, до промывки, и 3,811, 2,811, 2,685 Å после промывки. Они идентичны с данными Тило [4]. Вышеизложенное подтверждается также термическими и оптическими анализами. Кристаллооптические исследования показывают, что осадки, полученные взаимодействием раствора метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} - 50,0$; $\text{SiO}_2 - 50,0$ г/л) с раствором CaCl_2 , а также с окисью кальция при 80° ,

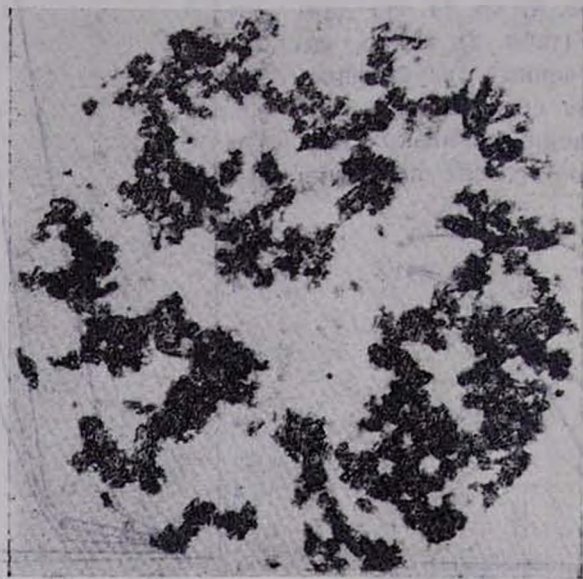


Рис. 5. Гидрометасиликат кальция, полученный взаимодействием растворов метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} - 50,0$ г/л; $\text{SiO}_2 - 50,0$ г/л) и хлористого кальция при 80°C . Проходящий свет, $\times 200$.

после промывки (рис. 5, 6) идентичны. Около 50% массы составляют бесформенные зернистые кристаллы бесцветного минерала, обладающие очень высоким двупреломлением, а вторая половина представлена аморфными зернами буроватого цвета. Осадок, полученный при взаимодействии щелочно-кремнеземистого раствора ($\text{Na}_2\text{O} - 248$ г/л; $\text{SiO}_2 - 50$ г/л) с окисью кальция при 200° , после промывки состоит из короткопризматических бесцветных, сравнительно крупных кристаллов с очень высоким двупреломлением (рис. 7).

Определялись также показатели преломления некоторых осадков после промывки и сушки (табл. 3). Для первой пробы определены N_g и N_p , для остальных, вследствие мелкодисперсности их, только N .

Как показывают данные, приведенные в таблице 3, с повышением температуры и концентрации щелочи в исходном растворе показатель преломления возрастает.

Термические исследования показывают, что гидрометасиликат кальция, полученный при низких температурах из щелочно-кремнеземистых растворов низкой концентрации по Na_2O (рис. 8), при на-



Рис. 6. Гидрометасиликат кальция, полученный каустификацией раствора метасиликата натрия (Na_2O — 50 г/л, SiO_2 — 50,0 г/л) окисью кальция при 80° . Проходящий свет, $\times 200$.

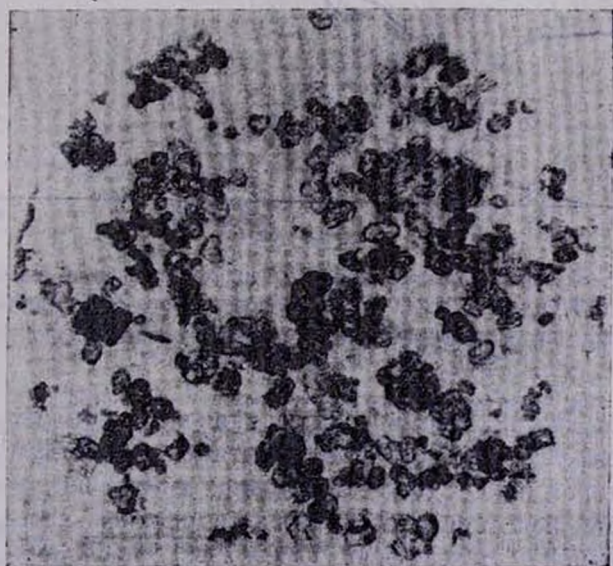


Рис. 7. Натрий-кальциевый гидросиликат, полученный каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора (Na_2O — 248,0 г/л, SiO_2 — 49,98 г/л), окисью кальция при 200° . Проходящий свет, $\times 200$.

Таблица 3

Показатели преломления кристаллов гидросиликата кальция в зависимости от температуры опыта и концентрации щелочи в исходном растворе

№ п/п	Концентрация исходного раствора, г/л		Температура опыта, °C	Содержание Na_2O в осадке после промывки, %	Показатель преломления	
	Na_2O	SiO_2			Ng	Np
1	248,0	49,98	150	16,5	1,570	1,552
2	101,9	50,63	250	5,5	1,564	1,567
3	101,9	50,63	200	5,39	1,540	1,543
4	101,9	50,63	80	0,6	1,534	1,537
5*	100,0	98,5	80	0,2	1,477	1,479

* Осадок получен взаимодействием растворов метасиликата натрия и хлористого кальция.

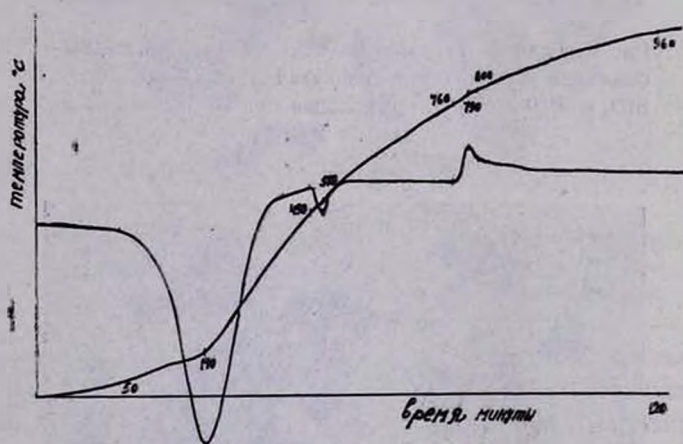


Рис. 8. Термограмма промытого гидрометасиликата кальция ($\text{CaO/SiO}_2 - 1,0$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,73\%$), полученного при каустификации щелочно-кремнеземистого раствора ($\text{Na}_2\text{O} - 50,0$ г/л; $\text{SiO}_2 - 50,0$ г/л) известью при 80° .

гревании дает два эндотермических и один экзотермический эффекты. Первый эндоэффект ($50-140^\circ$) соответствует выделению адсорбционной воды, второй ($490-510^\circ$) — выделению химически связанной воды и дегидратации некоторого количества гидроокиси кальция, не вступившей в реакцию. Экзоэффект ($760-790^\circ$), наиболее характерный для метасиликата кальция, соответствует превращению последнего в воластонит.

С увеличением концентрации щелочи в исходном растворе и температуры опыта (рис. 9, 10) картина меняется: второй эндоэффект продвигается в сторону высоких температур, а экзоэффект посте-

ленно уменьшается и, наконец, при отсутствии гидрометасиликата кальция в том же температурном интервале наблюдается эндоэффект, который, по-видимому, соответствует разрушению кристаллической решетки натрий-кальциевого гидрометасиликата.

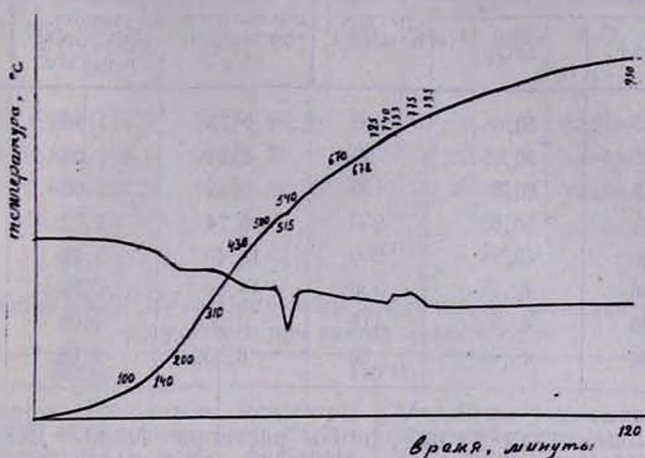


Рис. 9. Термограмма промытого гидрометасиликата кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 1,04$; $\text{Na}_2\text{O} - 4,5\%$), полученного при каустификации щелочно-кремнеземистого раствора ($\text{Na}_2\text{O} - 101,9 \text{ г/л}$; $\text{SiO}_2 - 50,6 \text{ г/л}$) известью при 250° .

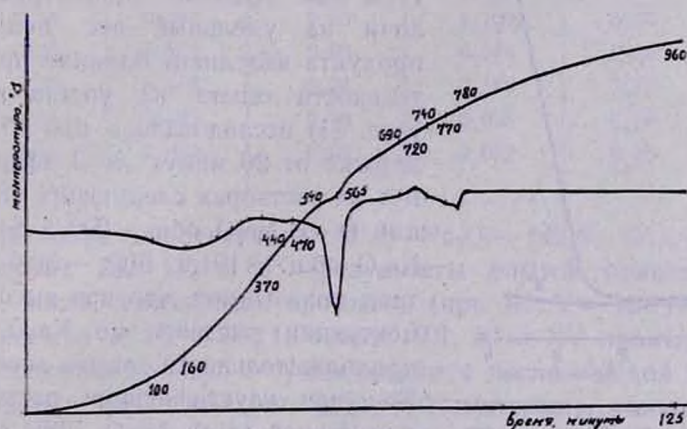


Рис. 10. Термограмма промытого кальций-натриевого гидросиликата ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 1,1$, $\text{Na}_2\text{O} - 11,0\%$), полученного при каустификации раствора ($\text{Na}_2\text{O} - 142,6 \text{ г/л}$, $\text{SiO}_2 - 48,65 \text{ г/л}$) известью при 250° .

В зависимости от температуры процесса и концентрации щелочи в исходном растворе изменяются удельные веса осадков после промывки (табл. 4). Так, с повышением температуры процесса от 80° до 250° при концентрации исходного раствора $\text{Na}_2\text{O} - 51,15 \text{ г/л}$; $\text{SiO}_2 - 50,68 \text{ г/л}$ удельный вес осадка возрастает от $1,7054$ до $2,2497 \text{ г/см}^3$ (1,32 раза).

Таблица 4

Зависимость удельного веса осадка от температуры опыта и концентрации щелочи в исходном растворе

№ п/п	Концентрация исходного раствора, г/л		Температура опыта, °С	Содержание Na_2O в осадке после промывки, %	Молярное соотношение CaO/SiO_2 в осадке	Удельный вес промытого осадка, г/см ³
	Na_2O общ.	SiO_2				
1	51,15	50,68	80	0,73	1,00	1,7054
2	51,15	50,68	80	0,24	1,06	1,7090
3	51,15	50,68	150	0,29	1,00	1,9311
4	51,15	50,68	250	0,74	1,02	2,2497
5	248,00	49,98	200	19,40	1,00	2,5341
6	248,00	49,98	150	16,50	0,99	2,3699
7	248,00	49,98	115	0,566	1,00	2,3549
8	248,00	49,98	80	0,539	1,05	2,3500

При концентрации исходного раствора Na_2O — 248,0; SiO_2 — 49,98 г/л с повышением температуры опыта от 80 до 200° удельный вес полученного продукта возрастает от 2,3500 до 2,5341 г/см³ (1,08 раза).

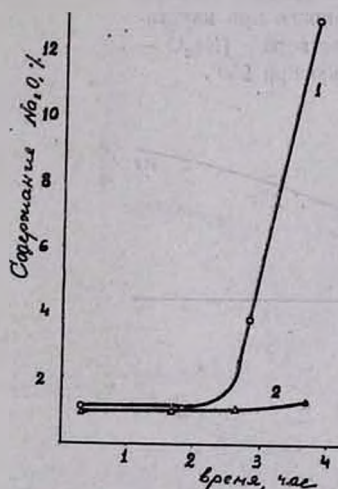


Рис. 11. Зависимость изменения содержания Na_2O в осадке (после промывки и сушки) от продолжительности опыта при 150°С. Концентрация исходных растворов (г/л): 1— Na_2O общ.— 200,3, SiO_2 —49,9 2— Na_2O общ.— 101,9, SiO_2 —50,6.

Таким образом, влияние температуры при высоких концентрациях щелочи на удельный вес полученного продукта невелико. Влияние продолжительности опыта на состав продукта (рис. 11) исследовалось при 150° и выдержке от 20 минут до 3 часов 50 минут на растворах следующих концентраций (г/л): Na_2O общ.—200,3; SiO_2 —49,9; Na_2O общ.— 101,9, SiO_2 —50,6. Результаты показывают, что при высокой концентрации раствора по Na_2O влияние продолжительности опыта значительно. Так, при каустификации раствора концентрацией (г/л) Na_2O — 200,3; SiO_2 — 49,9 с увеличением продолжительности до 2 часов содержание Na_2O в готовом продукте не превышает 1,15%, с увеличением продолжительности от 2,6 до 3,8 часов оно повышается в 7,17 раз (от 1,8 до 12,9%). При каустификации раствора концентрации (г/л) Na_2O — 101,9 SiO_2 — 50,6 повышение продолжительности заметного эффекта не производит.

Для установления устойчивости связи между Na_2O и $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры опыта осадок, полученный каустифи-

Таблица 5

Состав осадков, полученных при различных температурах

Температура опыта, °С	Состав фильтрата, г/л			Состав осадка до промывки, %							Молярное соотношение CaO/SiO ₂
	Na ₂ O общ.	SiO ₂	степень каустифи- кации, %	влаж- ность	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	ппп	R ₂ O ₃	сумма	
250	122,14	1,20	97,7	53,14	29,40	28,60	32,10	9,8	следы	99,9	1,09
115	128,26	0,85	98,2	69,2	23,40	24,50	40,20	11,6	следы	99,7	1,02
80	132,52	0,67	98,5	69,5	24,25	25,44	40,00	10,3	следы	99,99	1,02

Таблица 6

Количество Na₂O, отмываемого водой после каждой промывки из осадка, полученного при разных температурах

№№ промывок	250°С		115°С		80°С	
	Концентра- ция Na ₂ O в фильтрате после про- мывки, г/л	Абсолютное количество Na ₂ O, пере- ходящей в раствор, г	Концентра- ция Na ₂ O в фильтрате после про- мывки, г/л	Абсолютное количество Na ₂ O, пере- ходящей в раствор, г	Концентра- ция Na ₂ O в фильтрате после про- мывки, г/л	Абсолютное количество Na ₂ O, пере- ходящей в раствор, г
1	6,97	2,020	43,00	12,420	43,01	12,460
2	1,30	0,380	15,50	4,490	15,50	4,500
3	0,68	0,197	5,95	1,720	6,30	1,830
7	0,25	0,072	0,60	0,174	0,36	0,104
8	0,20	0,116	0,31	0,180	0,25	0,144
11	0,15	0,087	0,10	0,058	0,09	0,052
15	0,15	0,087	0,09	0,052	0,06	0,034

кацией раствора концентрации (г/л) Na₂O — 142,6; SiO₂ — 48,65 при температурах 250, 115 и 80° (результаты опытов приведены в таблице 5), после семикратной промывки (при Ж:Т = 10:1) промывали еще 8 раз при Ж:Т = 20:1. После VII, XI и XV промывок определялось содержание Na₂O в сухом осадке, а после каждой промывки — в фильтрате. Результаты (см. табл. 6) показывают, что из I осадка в течение первых двух промывок, а из II и III осадков в течение 7 промывок Na₂O выделяется легко, после чего выделение Na₂O очень замедляется. Суммарное количество Na₂O, выделенное в результате 15 промывок из осадков, соответственно составляет 3,741; 20,966 и 20,958 г. Несмотря на то, что до промывки содержание Na₂O в I осадке значительно меньше, чем во II и III (табл. 5), после 15 промывок во II и III осадках количество Na₂O незначительное, а в I — почти в 70 раз больше (11,0; 0,134 и 0,156%).

По нашему мнению, выделенная сравнительно легко, при начальных промывках (от 1 до 3—7, в зависимости от концентрации

щелочи в исходном растворе и температуры опыта), окись натрия была адсорбирована осадком, а остальное количество ее находится в составе химического соединения и выделяется лишь вследствие гидролиза, проходящего при данных условиях очень медленно.

Количество адсорбционной Na_2O в I осадке приблизительно в 8 раз меньше, чем во II и III осадках (табл. 6).

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 29 VII 1966

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

III. ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ ՔՐԾԱԾ ԿՐՈՎ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրել ենք հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուստիֆիկացման սառեցմանը կախված փորձի ջերմաստիճանից և կրաքարի թրծման պայմաններից:

Ուսումնասիրել ենք նաև նատրիում-կալցիումային սիլիկատի առաջացումը՝ կախված հիմքասիլիկատային լուծույթում հիմքի խտությունից (50—250 գ/լ Na_2O), փորձի ջերմաստիճանից (50—250°C) և տեղումնից (20 րոպե 3 և 40 րոպե) կատարել ենք ստացված նստվածքների քիմիական, ռենտգենաֆազային, թերմիկ և բյուրեղագիտական ուսումնասիրություններ:

Ցույց է տրված, որ առավելագույն կառուստիֆիկացում կարելի է ապահովել Արարատի կրաքարից 1100°-ում 2 ժամ տեղումնով թրծումով ստացված կրի օգտագործման դեպքում: Փորձի ջերմաստիճանի բարձրացումը մինչև 80° մեծացնում է կառուստիֆիկացման աստիճանը. ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը որոշակի փոփոխություն չի առաջացնում:

Որոշված են լուծույթի կոնցենտրացիայի, փորձի ջերմաստիճանի և տեղումնի սահմանները, որոնց դեպքում կառուստիֆիկացման արդյունքում ստացվում է նատրում-կալցիումային հիդրոմեթասիլիկատ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, ЖПХ, 39, 266 (1966), Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, ЖПХ, 40, 36 (1967).
2. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 15, 113, 237 (1961).
3. М. М. Гольдман, Л. П. Ни, Изв. АН Каз. ССР, серия металлургии обогащения и огнеупоров, вып. 1 (7), 32 (1960).
4. Физическая химия силикатов, сборник статей под ред. Н. А. Торопова, ИЛ, Москва, 1956 г.

5. K. W. Ray, F. C. Mather, Ind. Eng. Chem. 20, 415 (1928); H. R. Staley, S. H. Grenfeld, Ind. Eng. Chem. 41, 520 (1949); H. T. Britton, S. J. Gregg, G. W. Winsor, J. Appl. Chem. 2, 693 (1952); П. П. Будников, А. Г. Гулинова, „Строительные материалы“, № 7, 16 (1936); П. П. Будников, А. Я. Заборикин, Известия Иваново-Вознесенского политехнического института, 8, вып. 1, 3 (1924); Г. В. Брусиловский, Производство извести, Госхимиздат, Москва, 1954; П. Н. Григорьев, А. М. Кузнецов, Известь, ее производство и применение, Стройиздат, Москва, 1944; И. А. Конопелько, К. И. Беляй, Из зарубежного опыта по обжигу известняка, Стройиздат, Минск, 1960.
6. Г. Шварцман, Р. Прибил, Комплексометрия, Теоретические основы и практические применения, Сборник переводов, Госнауч.-тех. изд. Москва, 1958 г.
7. В. А. Воробьев, Техничко-химический контроль в производстве извести, Стройиздат, Москва, 1946.

ЭКСТРАКЦИЯ ВОДЫ ИЗ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

М. В. ДАРБИНЯН и Э. Р. СААКЯН

Вода в перлите находится в полостях и каналах его алюмосиликатного каркаса обладающего большой внутренней поверхностью, связана со структурой, подобно цеолитной, обратно и может быть введена и выведена из структуры без ее разрушения.

Методом экстракции проведена замена воды перлита метиловым и этиловым спиртом. Произведено вспучивание спиртосодержащего перлита и изучена кинетика спиртоотдачи.

Примененные методы определения воды в экстракционных вытяжках: натрий-этилацетатный, при помощи реактива Фишера и при помощи измерения показателя преломления после небольшой методической доработки могут служить методами определения воды в перлите и других породах.

Среди горных пород, используемых в строительстве и промышленности строительных материалов, в последние годы все более широкое применение находит перлит — кислая вулканическая, стекловатая, водосодержащая порода.

Ценные промышленные свойства кислых вулканических стекол, обусловленные комбинацией стекла с водой, естественно, возбудили интерес к тонкому строению основного вещества породы — ее стекловатой фазе, а также к физическому состоянию воды, присутствующей в породе, и к тем связям, которые должны существовать между стеклом и находящейся в нем водой.

Интересные соображения о происхождении воды в вулканических стеклах высказаны Берналом [1]. Он проводит аналогию между кислыми вулканическими стеклами и содержащими воду минералами цеолитовой группы, многие из которых также обладают способностью вспучиваться. К аналогичным выводам о природе воды в перлитах пришла Мануйлова, анализируя изменения показателя преломления перлита в различных условиях [2].

Данными рентгеноструктурных исследований цеолитов подтверждена справедливость предположения об их губчатой и канальной структуре. В них могут существовать большие полости, в которые внедряются молекулы воды. Выделение воды из этих каналов происходит, таким образом, без какого бы то ни было изменения структуры.

Представление Фриделя [3] о структуре цеолитов как о „губчатом“ каркасе основано на наблюдении, согласно которому не только вода, но также и другие жидкости — спирт, бензол, хлороформ, сероуглерод и даже ртуть — могут быть введены в цеолиты. В большом количестве цеолиты могут адсорбировать также газы. Во время сорбции цеолиты остаются однородными и только их оптические свойства, главным образом показатели преломления, изменяются в зависимости от концентрации введенного в них вещества.

Замещение воды в цеолитах другими инградиентами проводили также и другие исследователи [4].

Предполагается [5], что „остаточная“ вода перлитов заключает в себе слабо связанную, молекулярную воду (молекулы H_2O) и прочно связанную конституционную, входящую в структуру перлита в виде гидроксильных групп OH .

Молекулярная, слабо связанная „часть остаточной“ воды представляет собой, вероятнее всего, „цеолитную“ воду, так как из всех видов слабо связанной воды цеолитная вода связана наиболее прочно, и поэтому при предварительном обжиге должна удаляться в последнюю очередь. Выделение же конституционной воды возможно только при разрушении кристаллической решетки — алюмосиликатного каркаса, что требует высокой температуры и должно сопровождаться плавлением перлита.

Мануйлова [5] считает, что вода в перлите в основном является молекулярной. Количество гидроксильных групп не превышает 0,1%. Предполагается, что на поверхности алюмосиликатного каркаса перлита располагаются группы OH^- , в центральной части полостей и каналов — ассоциированные молекулы, связанные с гидроксильными группами водородной связью. Сила такой связи зависит от расстояния между H_2O и OH^- ; поэтому центральные молекулы H_2O , наиболее удаленные от поверхности каркаса, связаны наименее прочно.

Таким образом, исследователями проводится аналогия между вулканическими стеклами и водосодержащими цеолитами, обосновывается их губчатая и каналовая структура, делается предположение о характере содержащейся в них воды. В литературе приводятся данные о замещении воды цеолитов органическими жидкостями и, в частности, спиртами. С перлитом такие эксперименты не проводились.

Настоящая работа выполнена с целью определения возможности замещения воды перлита спиртами.

Экспериментальная часть

Замещение воды перлита спиртами производилось с помощью экстракции. Применялись предварительно обезвоженные этиловый и метиловый спирты.

Объектом исследования служил арагацкий перлит светлосерого цвета с размером фракций 0,6—1,2 мм и менее 0,075 мм и содержанием п.п.п.—3,74%.

Навеска перлита суспендировалась в сухом метаноле или этаноле в колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл. Соотношение перлит : спирт составляло 5:3, 1:1, 1:2, 1:3.

Приготовленная смесь в одной серии опытов оставлялась стоять без перемешивания, в другой — перемешивалась на механическом встряхивателе в течение 1, 2, 3, 7 и 10 часов. Затем в части раствора, взятой пипеткой, определялось количество воды, перешедшей в экстрагирующую жидкость с применением следующих физических и химических методов определения воды в спиртах: 1. определение показателя преломления; 2. газометрическое определение ацетилена, выделяющегося при реакции воды с карбидом кальция [6]; 3. натрий-этилацетатный метод определения малых количеств воды в спиртах [7]; 4. титрование реактивом Фишера [8].

В другой серии опытов смесь оставлялась при комнатной температуре и периодическом взбалтывании в течение 1, 4, 8, 96, 156 часов,

а затем определялось количество воды титрованием реактивом Фишера. В этом случае оставленные растворы через определенное время от перехода новых порций воды из породы в раствор желтели и потому снова титровались. Повторные титрования продолжались до тех пор, пока краснобурый оттенок не исчезал, что свидетельствовало о конце замещения.

Для сопоставления и контроля вода определялась также в исходных спиртах, а также специально приготовленных спиртовых растворах известной концентрации.

Результаты испытаний приведены в таблице. Так как количества воды, выделенной из обеих взятых фракций перлита, одинаковы, разграничения по фракциям не дается.

Анализ результатов по определению воды в спиртовых вытяжках показывает, что данные, полученные при различных методах, довольно близки. Исключение составляет метод определения карбидом кальция. Определение реактивом Фишера, натрий-этилацетатным методом и измерением показателя преломления можно считать одинаково точными. Первый более заманчив в смысле удобства и быстроты определения.

Можно считать, что при экстракции с непрерывным встряхиванием полное замещение воды спиртом наступает через 10 часов. При отсутствии встряхивания полное замещение происходит гораздо позже (156 часов). Возможно, это медленное действие объясняется трудностью замещения молекул воды более крупными молекулами метанола и этанола.

Из таблицы видно, что максимальное количество выделенной при экстракции воды составляет 3,50—3,60%. На данном этапе работы нельзя с достоверностью сказать, вся ли вода перлита замещается спиртом. Возможно, что происходит замещение только слабо связанной молекулярной воды, которая, подобно цеолитной, может быть выведена из породы без изменения структуры. Так как вода—одно из веществ, обладающих наиболее сильным поглощением в инфракрасной области спектра, то выяснение типа замещенной воды в дальнейшем будет исследовано при помощи инфракрасной спектроскопии.

Примененные методы определения воды в экстракционных вытяжках: натрий-этилацетатный, при помощи реактива Фишера и при помощи измерения показателя преломления после небольшой методической доработки могут служить методами определения воды в перлите и других породах, так как потери при прокаливании перлита состоят из воды и летучих газов (N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 и др.), и потому не отражают количества воды в породе.

Некоторые свойства перлита, подвергнутого экстракции. Перлит после экстракции испытывался на вспучиваемость и определялся его насыпной объемный вес.

Спиртосодержащий перлит хорошо вспучивается и имеет объемный вес, одинаковый с обычным вспученным перлитом.

Таблица

Содержание воды в зависимости от времени экстракции, способа экстрагирования и соотношения перлит:спирт (определение различными методами)

Образец	Соотношение перлит-этиловый спирт	Время экстракции, часы	Метод определения				Примечания
			реактивом Фишера	натрий-этил-ацетатным методом	карбидом кальция	измерением показателя преломления	
Перлит воздушно-сухой	5:3	1	—	2,97	—	—	Экстракция при непрерывном встряхивании
		7	—	3,59	0,88	—	
		10	—	3,56	—	—	
	1:1	1	2,58	2,37	—	2,50	
		7	3,45	3,38	0,74	3,40	
		10	—	3,38	—	—	
	1:3	1	2,11	—	—	—	
	1:2	0	1,87 (1,87)*	—	—	—	
		1	2,20 (2,11)*	2,175	0,85	2,20	
		3	3,30 (3,17)*	2,34	—	3,30	
		7	3,57	—	—	3,60	
		10	3,59 (3,44)*	3,5	—	—	Экстракция без встряхивания
		0	(1,87)*	—	—	—	
		1	(2,54)*	—	—	—	
	1:2	4	(2,54)*	—	—	—	После 156 ч. раствор больше не желтеет
		48	(3,12)*	—	—	—	
		96	(3,51)*	—	—	—	
		156	(3,59)*	—	—	—	
		1	(2,02)*	—	—	—	Реакция без встряхивания
Перлит, высушенный при 105°C**	1:2	48	(2,70)*	—	—	—	После 108 ч. раствор больше не желтеет
		108	(3,06)*	—	—	—	
Этиловый спирт, исходный							
		99,5%	—	0,437	0,466	—	
		97,5	—	2,49	2,499	—	
		95,67	—	4,15	4,75	—	

* В скобках приведены данные по экстракции в метиловом спирте.

** Количество гигроскопической влаги составляет 0,15%.

На рисунке показаны кривые потерь при прокаливании водосодержащего и спиртосодержащего перлита. При нагревании до 200° они совпадают. В интервале 200—600° наблюдается разрыв, причем кривая водосодержащего перлита проходит гораздо круче. После 600° кривые сближаются и проходят параллельно. Подобный разрыв

показывает, что эффект удаления спирта, по сравнению с водой, сдвинут в область более высоких температур.

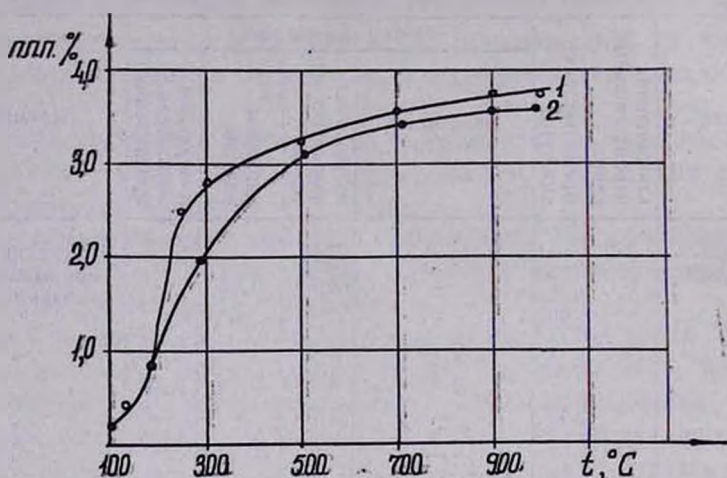


Рис. 1. Кривые потерь при прокаливании 1 — водосодержащего перлита; 2 — спиртосодержащего перлита.

Показатель светопреломления водосодержащего перлита ниже показателя светопреломления спиртосодержащего, но установить какую-либо закономерность в зависимости от содержания введенного спирта не удалось из-за малой чувствительности рефрактометра.

Научно-исследовательский институт
каменя и силикатов

Поступило 14 IV 1966

ՋՐԻ ԷԿՍՏՐԱԿՑՈՒՄ ՋՈՒՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀՐԱՔԵԱՅԻՆ ԹԹՈՒ ԱՊԱԿԵՆԵՐԻՑ

Մ. Վ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և է. Ռ. ՍԱԶԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Շինարարության և շինանյութերի արդյունաբերության մեջ օգտագործվող լեռնային ապարների թվում վերջին ժամանակներս լայն կիրառություն է գտնում պեռլիտը՝ ջուր պարունակող ապակենման հրաբխային թթու ապարը:

Հրաբխային թթու ապակիների արդյունաբերական արժեքավոր հատկությունները, որոնք պայմանավորված են ապակու և ջրի համակցումով, բնականաբար, հետաքրքրություն են առաջացնում ապարի հիմնական նյութի՝ ապակյա ֆազի նուրբ կառուցվածքի, ապարում եղած ջրի ֆիզիկական վիճակի և ջրի ու ապակու միջև եղած կապերի նկատմամբ:

Պեռլիտի դեհիդրատացման և վերահիդրատացման ռեակցիայի ընթացքը ցույց է տալիս, որ ջուրը չի կարող հանդիսանալ նրա կառուցվածքի էական

մալը Ուստի ներկա աշխատանքում պեռլիտի ջրի քիմիական բնույթի որոշման նպատակով կատարել ենք ջրի փոխարինում էթիլալին և մեթիլալին սպիրտներով և ուսումնասիրել ջրալին պեռլիտի անցումը օրգանական աղիկալ պարունակող պեռլիտին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Д. Берналл, Усп. хим., 25, 656 (1955).
2. Н. С. Мануйлова, М. М. Столовицкая, С. И. Вебер, О влиянии структуры и текстуры перлитовых пород на их вспучиваемость. Сборник трудов РОСНИИМС, № 25, 1962.
3. G. Friedel, Bull. Soc. Franc. de mineralogie, 19, 14, 96 (1896).
4. F. Rinne, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage-Band, 2, 28 (1897); O. Welgel, E. Steinhof, Z. Kristallographie, 61, 125 (1925).
5. Н. С. Мануйлова, Микроструктура природных перлитов и ее изменение в процессе вспучивания. Сборник РОСНИИМС, № 19, 1961.
6. W. Boller, Chem.-Ztg., 50, 537 (1926).
7. E. L. Smith, J. Chem. Soc., 1284 (1927). E. S. Gyngell, M. A. Phillips, E. L. Smith, Ind. Chemist, 21, 526 (1945).
8. K. Fischer, Angew. Chem., 48, 394 (1935).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.97+621.315.592

ЭПР И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
 ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Г. А. ИСАЯН, И. Ф. БУЧНЕВ и Ж. М. ГАСПАРЯН

В соответствии с электронной теорией катализа на полупроводниках, развитой Волькенштейном [1], активность катализаторов зависит от концентрации электронного облака на поверхности катализатора. Волькенштейном [2] установлена связь между каталитической активностью полупроводника и его электропроводностью, которая также находится в связи с концентрацией электронного облака на поверхности катализатора.

Связь каталитической активности полупроводника с его электропроводностью получила экспериментальное подтверждение [3]. Однако так как измерение электропроводности полупроводника учитывает все типы проводимости и недостаточно четко характеризует концентрацию электронного облака на его поверхности, электропроводность может служить характеристикой активности лишь различных образцов одного и того же полупроводника, отличающихся содержанием примеси.

Концентрация электронного облака на поверхности полупроводникового катализатора более полно может характеризоваться открытым в 1945 г. Завойским [4] явлением парамагнитной резонансной абсорбции (электронный парамагнитный резонанс).

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению спектров ЭПР некоторых полупроводниковых катализаторов.

По литературным [5] экспериментальным данным, нами построены приведенный на рисунке 1 график зависимости выхода аммиака на промотированных Al_2O_3 железных катализаторах от магнитной восприимчивости этих катализаторов. Эта зависимость получается линейной. Такая же зависимость получается и для активности окислительно-восстановительных нанесенных катализаторов полимеризации этилена, полученная по экспериментальным данным других авторов [6] и [7] (рис. 2). Это хорошо согласуется с выводами Волькенштейна [1]. Боресков и др. [7] указывают, что образцы катализаторов, в спектрах ЭПР которых линий не наблюдается, неактивны, что видно также из рисунка 1 (катализатор серии „в“) и рисунка 2.

К сожалению, в упомянутых нами работах авторы рассматривают интенсивность сигнала ЭПР только для линий ионов одного окисла металла. Несомненно, что в акте катализа принимают участие и другие парамагнитные ионы, присутствующие в катализаторе. На это указывают Боресков и др. [6]. Вследствие этого можно предположить, что активность полупроводникового катализатора прямо пропорциональна концентрации электронного облака всех парамагнитных ионов, присутствующих в катализаторе, т. е. она — аддитивная величина. Так, с переходом от одного носителя к другому в процессе синтеза аммиака (рис. 1) линия активности сдвигается параллельно себе. Можно предположить, что величина сдвига равна активности катализатора, вызываемой ионами, содержащимися в носителе. Это видно из рисунка 3, где показана зависимость выхода полимера этилена от содержания Al_2O_3 в носителе, полученная по данным [6]. Введение в

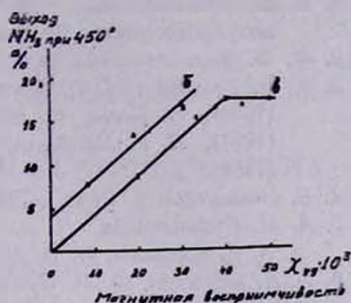


Рис. 1. Зависимость активности промотированных Al_2O_3 железных катализаторов синтеза аммиака от магнитной восприимчивости. худ. катализаторов (после восстановления).

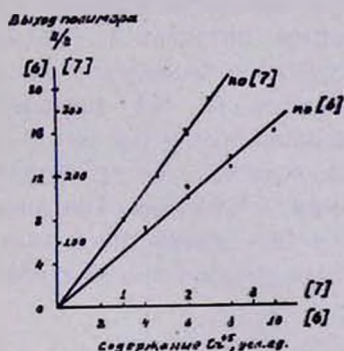


Рис. 2. Зависимость активности окиснохромовых нанесенных катализаторов полимеризации этилена от содержания в них Cr^{+5} .

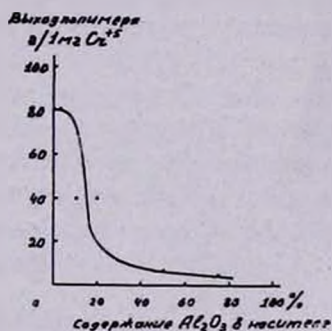


Рис. 3. Зависимость активности окиснохромового нанесенного катализатора полимеризации этилена от содержания в нем Al_2O_3 .

носитель Al_2O_3 приводит к резкому снижению полимеризации этилена. В то же время известно [8], что для алюмосиликатов спектры оказываются разрешенными тем хуже, чем больше содержание Al_2O_3 в носителе.

Кирово-Волжский химический комбинат
им. Ал. Мясникова,
центральная химическая лаборатория

Поступило 28 IV 1966

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 24, 1068, (1950); Электронная теория катализа на полупроводниках, Москва. Физматгиз, 1960 г.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 25, 1214 (1951).
3. К. В. Топчиева, И. Ф. Московская, В. Я. Стаценко, Кинетика и катализ, 6, 1028 (1964); И. Бата, Ф. Шольмоши, Э. Г. Сабо, Кинетика и катализ, 5, 842 (1964); Л. Г. Майдановский, И. А. Кировская, Кинетика и катализ, 5, 1049 (1964).
4. Е. Завойский, J. Phys. (СССР), 9, 211, (1945).
5. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибытков, В. М. Акимов, А. Л. Клячко, Гурвич, А. А. Слинкин, И. В. Мельникова, Кинетика и катализ, 6, 285, (1965).
6. Г. К. Боресков, Ф. М. Буканаева, В. А. Дзисько, В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, Кинетика и катализ, 5, 434 (1964).
7. Ф. М. Буканаева, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, В. А. Дзисько, Кинетика и катализ 3, 358 (1962).
8. Е. В. Кавалерова, В. Б. Голубев, В. Б. Евдокимов, ЖФХ, 37, 226 (1963).

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Ю. К. КАБАЛЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Известно, что температура стеклования (T_g), вязкость [1] и диапазон эластичности [2] полимеров сильно зависят от молекулярного веса. У полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при $M_c > 40000$.

В данном сообщении приводятся результаты исследования электропроводности хлоропренового каучука наирита КР в зависимости от молекулярного веса.

Наирит КР получен эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 40° с использованием комбинированного регулятора (сера+меркаптан). Фракционирование произведено методом дробного осаждения при 20° ; в качестве осадителя использована смесь бензол-метанол, после осаждения полимер высушивался в вакууме 10 мм рт. ст. и температуре 40° до постоянного веса. Образцы в виде пленок, толщиной 0,5 мм изготавливались из бензольных растворов ($2 \div 3\%$) на поверхности ртути. Электрическое сопротивление образца измеряли в специальной вакуумной камере тераомметром Ф-507. Измерения проводили в интервале $-40 \div +49^\circ$. Средние значения молекулярных весов фракционированного наирита КР приведены в таблице.

Таблица

Фракции	$[\eta]$	Средний молекулярный вес
III	2,12	760000
IV	1,02	250000
V	0,74	160000
VI	0,41	72000

На рисунке приведены зависимости логарифма удельного объемного сопротивления ($\lg \rho_v$) от $(1/T)$ для фракционированного наирита КР. Как видно из рисунка, температурная зависимость удельного объемного сопротивления, для хлоропренового каучука со средним молекулярным весом от 750000 до 160000, имеет одинаковый характер. Наирит КР VI фракции во всем температурном интервале изме-

рения имеет удельное объемное сопротивление на порядок больше, по сравнению с остальными фракциями. Таким образом, проводимость

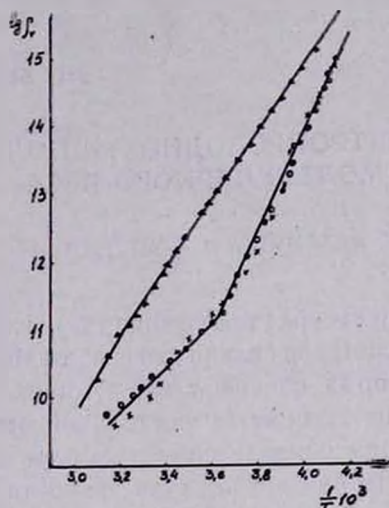


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления хлоропренового каучука от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Δ — фракция VI ($M_v = 72000$);
 $\circ, \times, \bullet$ — фракции III, IV и V ($M_v = 760000 \div 160000$).

хлоропренового каучука не зависит от молекулярного веса при $M_v \geq 160000$.

Всесоюзный научно-исследовательский
 проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, T. Fox, J. Pol. Sci., 3, 647 (1948).
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ МЕТОДОМ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

М. Н. АРУТЮНОВА

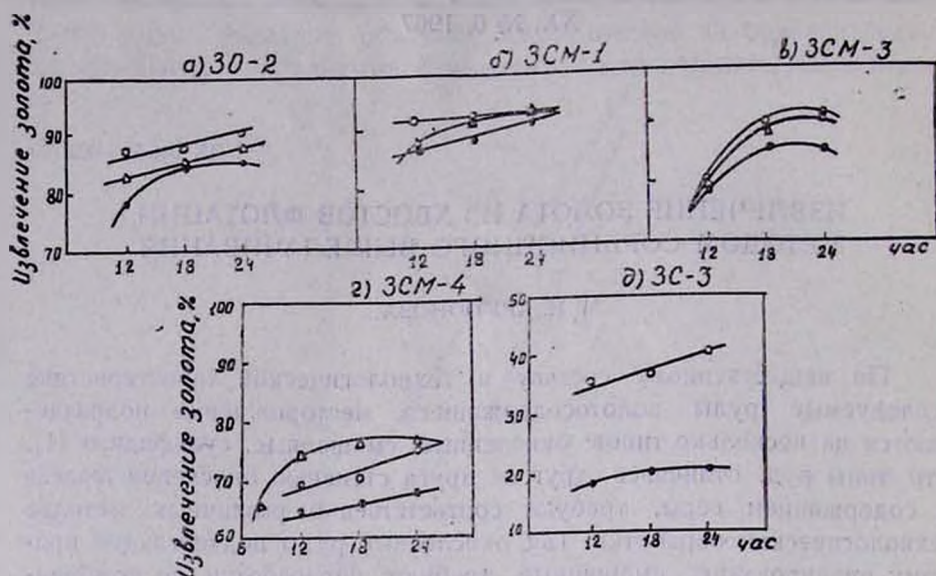
По вещественному составу и технологической характеристике исследуемые руды золотосодержащего месторождения подразделяются на несколько типов: окисленные, смешанные, сульфидные [1]. Эти типы руд, отличаясь друг от друга степенью окисления железа и содержанием серы, требуют соответственно различных методов технологической обработки. Так, окисленные руды подвергаются прямому цианированию, смешанные—требуют переработки по комбинированной схеме: флотация с последующим цианированием хвостов; флотацией сульфидной руды достигается до 92% извлечения золота. Так как нацело окисленные или сульфидные руды встречаются редко, то на обогатительную фабрику будут поступать в основном смешанные руды, которые потребуют переработки по комбинированной схеме, включающей флотацию и цианирование хвостов флотации.

Одним из перспективных направлений в обогащении золотосодержащих руд за последние годы является выщелачивание благородных металлов из руды совместно с ионитами, иными словами, сорбционный метод обработки руд [2]. Этот метод может быть применен также и при выщелачивании флотационных концентратов и хвостов флотации.

С целью изучения возможности применения ионообменных смол для извлечения золота из цианистых пульп при комбинированной схеме обогащения, получения более бедных отвальных кеков и сокращения общего времени цианирования нами были проведены исследования по сорбционному выщелачиванию хвостов флотации, получаемых при обогащении различных технологических типов руд.

Условия опытов по сорбционному выщелачиванию. Навеска исходного продукта—хвосты флотации—в количестве 200 г, степень измельчения продукта—75—80% содержания класса минус 200 меш., при отношении Т:Ж=1:2, концентрация цианида калия—0,04%, извести—0,02%, расход BaO_2 —0,5 г. Навеска анионита—0,5 г, воздушно-сухого в С1-форме, крупностью +0,6 мм. Время цианирования и сорбционного выщелачивания в опытах варьировалось от 8 до 24 часов. Данные исследования приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

Кривые извлечения золота из хвостов флотации показывают, что добавление в цианистую пульпу анионитов АВ-17 или АМП [3] не



Извлечение золота при цианировании
 --- без смолы, Δ-Δ- со смолой АВ-17,
 о-о- со смолой АМП.

Рис. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные по цианированию и сорбционному выщелачиванию хвостов флотации

Наименование продукта	Извлечение золота. %						Тип руды
	сорбционное выщела- чивание				цианирование без смолы		
	смола АМП		смола АВ-17				
	12 час	24 час	12 час	24 час	12 час	24 час	
Сорбировано смолой	68,1	80,0	61,0	72,3			Окисленная (3О—2)
Осталось в растворе	19,1	10,5	22,0	14,9			
Всего извлечено	87,2	90,5	83,0	87,2	78,8	85,1	
Сорбировано смолой	80,3	92,3	79,1	92,3			Смешанная (3СМ—1)
Осталось в растворе	12,0	нет	8,8	нет			
Всего извлечено	92,3	92,3	87,9	92,3	87,9	91,2	
Сорбировано смолой	61,9	90,5	61,9	81,0			Смешанная (3СМ—3)
Осталось в растворе	16,7	нет	16,7	9,5			
Всего извлечено	78,6	90,5	78,6	90,5	78,6	85,7	
Сорбировано смолой	53,9	67,3	55,8	64,5			Смешанная (3СМ—4)
Осталось в растворе	15,4	7,7	19,2	11,5			
Всего извлечено	69,3	75,0	75,0	76,0	65,4	67,3	
Сорбировано смолой	29,1	36,8					Сульфидная (3С—3)
Осталось в растворе	6,4	3,2					
Всего извлечено	35,5	40,0			19,4	22,5	

только приводит к значительному улучшению процесса цианирования, но и позволяет сократить время, необходимое для максимального извлечения золота до 12 часов вместо 24 часов при цианировании без анионита. При этом извлечение золота возрастает соответственно с 85,1 до 90,5%, с 91,2 до 92,3%, с 67,3 до 75,0% и с 22,5 до 40,0% (см. рис. 1а, б, в, г, д).

Общий расход реагентов—цианида и извести в процессе сорбционного выщелачивания, как выяснилось из опытов, или уменьшается, или остается одинаковым по сравнению с цианированием без смолы. Лишь в случае переработки продуктов окисленной руды (30—2) расход указанных реагентов несколько повышается.

Данные таблицы 1 говорят о том, что извлечение золота при сорбционном выщелачивании из хвостов, полученных из различных типов руд, во всех случаях выше, чем при выщелачивании без смолы; почти все золото, перешедшее в раствор, сорбируется смолой.

Показана также степень сродства анионитов АВ-17 и АМП к цианистому комплексу золота. Так, сорбционная способность смолы АМП выше, чем смолы АВ-17, что неоднократно отмечалось и в исследованиях других авторов.

Количество золота в продуктах обогащения определялось в пробирной лаборатории НИГМИ. Анионит, насыщенный золотом, подвергали предварительно озолению в муфельной печи.

Максимальная сорбция анионитом АМП растворенного золота из цианистых пульп наблюдалась в случае сорбционного выщелачивания хвостов флотации смешанной руды — 92,3%. Последнее обстоятельство выдвигает целесообразность внедрения метода сорбционного выщелачивания при переработке смешанных золотосодержащих руд.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт

Поступило 28 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Акмаева, М. Т. Сулханова, Промышленность Армении, 1965, № 1, 54.
2. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова, А. Ю. Бейлин, ДАН СССР, 129, 1359—1361, (1959); К. В. Чмутов (редактор), Ионнообменная технология, сборник, Наука, Москва, 1965 год; И. Н. Плаксин, С. А. Тэтару, Известия ВУЗов, Цвет. металлургия, 1964, № 2, 106—113.
3. Б. Н. Ласкорин, П. Г. Иоанисиани, Н. А. Алексеева, Г. Н. Никульская, К. Ф. Перельгина, ЖПХ, 34, 881 (1961).

ВАРДУИ ГЕОРГИЕВНА АФРИКЯН

Исполнилась юбилейная дата — 60-летие Вардуи Георгиевны Африкян, заведующей сектором химии гетероциклических соединений ИТОХ АН АрмССР, одной из активных участниц организации и становления Института тонкой органической химии.

Начиная с 1941 года Вардуи Георгиевна работает на кафедре органической химии Ереванского медицинского института, где помимо



педагогической деятельности участвует в организации специальной химической лаборатории при кафедре и занимается синтезом реактивов и индикаторов для нужд Советской Армии.

В связи с образованием в 1944 году научно-исследовательской лаборатории, послужившей основой для организации ИТОХ Вардуи Георгиевна переходит в указанную лабораторию на исследовательскую работу. В 1951 году В. Г. Африкян успешно защищает кандидатскую диссертацию.

В дальнейшем и до настоящего времени Вардуи Георгиевна является руководителем одного из

синтетических отделов ИТОХ, где ведутся исследования по изысканию новых физиологически активных веществ. В основном исследования, проводимые под руководством Вардуи Георгиевны, можно подразделить на поиски новых активных химиотерапевтических соединений среди различных классов гетероциклических систем, и синтез эффективных веществ, действующих на сердечно-сосудистую систему — аминоэфиров гетероциклических и ароматических кислот. Помимо теоретического значения в аспекте изучения проблемы связи между строением химических соединений и их физиологическим действием, эти исследования дали ряд практических результатов. Среди аминоэфиров производных пара-алкоксибензойных кислот найдены активные вещества, которые под названиями „Ганглерон“ и „Кватерон“ прочно вошли в медицинскую практику для лечения стенокардии, язвенной и гипертонической болезней. Получены также другие высокоактивные вещества, которые в настоящее время проходят испытания.

Большая заслуга Вардуй Георгиевны и в воспитании молодой смены научных работников в руководимом ею секторе.

Коллектив ИТОХ АН АрмССР и редакция Армянского химического журнала, отмечая заслуги Вардуй Георгиевны Африкян, желают ей дальнейших творческих успехов и здоровья на долгие годы.