

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Ռա-
բայան, Գ. Տ. Քաղնոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալրիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության լարիչ՝ Ա. Ա. Իսվրյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Նրևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Ըճղիաճուր և ֆիզիկական բիմիա

- Ա. Հ. Ալշուրյան, Ա. Շ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Մանուկյան — Հիդրման խառը ազսորբ-ցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրություն, VII. Pd—Ag կատալիզատորները ածխի վրա 457
- Վ. Հ. Դանիելյան, Ռ. Վ. Սոյան — Պատվաստված էլաստոմերների սինթեզ և հետազոտություն, IV. Պոլիէդրոուախիլեն-բլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերի լուծույթների լուսացրումը 455

Անօրգանական և անալիսիկ բիմիա

- Հ. Դ. Բաբայան, Ռ. Ս. Սոյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_2OAlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սխտեմների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություններ, V. Na_2OAlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 սխտեմի հալման դիագրամը 503
- Ռ. Ս. Սոյան, Հ. Գ. Բաբայան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_2OAlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սխտեմների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություններ, VI. Na_2OAlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 սխտեմի հալույթների էլեկտրահաղորդականությունը 510
- Ա. Ա. Աբրամյան, Ա. Ա. Քոչարյան — Մնդիկ պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր տարրերակ 515

Օրգանական բիմիա

- Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Մ. Առաքելյան, Ա. Թ. Բաբայան — Չնաղեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ, VII. Իզոպրենի և պ-վինիլտոլուոլի ամինում լիթիումի և կալիումի ներգայությունը 518
- Լ. Վ. Գյուլբուղաղյան, Ժ. Լ. Բաղրատունի, Վ. Ա. Գրիգորյան — 2,4-Դիօքսիսին-նոյնի նոր ածանցյալներ, II. Թ-Տեղակալված 3-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-3 (լ-բլորկրոտիլ)-2,4-դիօքսիսինոլինների և նրանց 2,4-դիբլորածանցյալների սինթեզ 522
- Լ. Վ. Գյուլբուղաղյան, Ե. Ե. Ղափլանյան, Վ. Ա. Գրիգորյան — պ-Ֆենանտրոլինի նոր ածանցյալներ 526
- Դ. Ա. Գալսյան, Ի. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Ծսայան, Ն. Ռ. Փոստոյան — Կնոլացվող կարբոնիլ իոուր պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների սեպտիկաներ, I. Մի բանի սուլֆոթիոնների 2,3-դիհիդրո-3-կետո-6-պիրիդազինիլալանի և 2,3-դիհիդրո-2-ֆենիլ-3-կետո-6-պիրիդազինիլալանի էսթերները 531

Քիմիական սեխնուղիա

- Դ. Ա. Քամալյան — Լուծույթներից ութածրի անջատումը բույսերի բլորոֆիլի միջոցով 537
- Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ցա. Տարառ, Մ. Ա. Սաֆարյան — Նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթի կարբոնիդացիան փրփրային ապարատում, III. Ածխածրածական գազ — նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթ սխտեմի փրփրային շերտում մասսափոխանցման պրոցեսի նմանությունը 543

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա, Մ. Վ. Օսիպովա, Ի. Վ. Ալեքսանդրովա — Գերոլիզային ացետիլենի խոնոհեղուների վարքը վինիլացետիլենի և քլորապրենի արդյունաբերական սինթեզի կատալիտիկ լուծույթներում: I. Պրիմի քլորիդի ջրային լուծույթներում մեթիլացետիլենի լուծելիության մասին	533
Հ. Գ. Սայադյան, Ա. Հ. Ազիզյան — Գոլիվինիլֆորմալեթիլալի ստացումը պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայից: IV. Գոլիվինիլալիբաղ մըջնալիդեհիդով և քացախալիդեհիդով հիդրոլիզատի միջավայրում ացետալացենիլու օպտիմալ պայմանները	539
Հ. Գ. Սայադյան, Է. Բ. Սաֆարյան, Ժ. Ա. Ղազարյան — Գոլիվինիլֆորմալեթիլալի ստացում՝ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայից: V. Գոլիվինիլացետատի ղեստրուկցիան նրա ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պրոցեսում	564

ՔՆՆագաթուրյուն և գրախոսություն

Վ. Ֆ. Կոչերով — Ս. Հ. Վարդանյանի «Վինիլացետիլենի և նրա ածանցյալների քիմիան» գրքի մասին	571
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. VII. Pd—Ag катализаторы на угле	487
<i>В. А. Даниелян, Р. В. Егоян</i> — Синтез и исследование привитых эластомеров IV. Светорассеяние растворов привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен	495

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян</i> — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . V. Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6	503
<i>Р. С. Едоян, Г. Г. Бабаян, М. Г. Манвелян</i> — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . VI. Электропроводность расплавов системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6	510
<i>А. А. Абрамян, А. А. Кочарян</i> — Новый вариант микроопределения углерода и водорода в ртутьсодержащих органических соединениях	515

Органическая химия

<i>Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, А. Т. Бабаян</i> — Синтез и превращения β,γ-непредельных аминов. VII. Амнирование изопрена и <i>n</i> -винилтолуола в присутствии лития и калия	518
<i>Л. В. Гюльбудагян, Ж. Л. Багратуни, В. А. Григорян</i> — Новые производные 2,4-диоксихинолина. II. Синтез 6-замещенных 3-(<i>n</i> -алкоксбензил)-3-(γ-хлоркритил)-2,4-диоксихинолинов и их 2,4-дихлорпроизводных	522
<i>Л. В. Гюльбудагян, Е. Е. Каплян, В. А. Григорян</i> — Новые производные <i>n</i> -фенантролина	526
<i>Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, Н. Р. Постоян</i> — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енозилирующую карбонильную группу. I. 2,3-Дигидро-3-кето-6-пиридазиниловые и 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазиниловые эфиры некоторых сульфокислот	531

<i>Г. А. Камалян</i> — Способ извлечения серебра из растворов с помощью хлорофиллов растений	537
<i>М. Г. Манвелян, Э. Я. Тарат, М. А. Сафарян</i> — Карбонизация раствора метасиликата натрия в пенном аппарате. III. Подobie процесса массопередачи в пенном слое в системе углекислый газ—раствор метасиликата натрия	543
<i>Н. Г. Карипетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. В. Осипова, М. В. Александрова</i> — Поведение примесей пиролизного ацетилена в каталитических растворах промышленного синтеза винилацетилена и хлоропрена. I. О растворимости метилацетилена в водных растворах хлористой меди	553
<i>А. Г. Сядян, А. Г. Азизян</i> — Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата. IV. Оптимальные условия ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в среде гидролизата	559
<i>А. Г. Сядян, Э. Б. Сафарян, Ж. А. Казарян</i> — Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата. V. О деструкции поливинилацетата при гидролизе его водной дисперсии	564

Критика и библиография

<i>В. Ф. Кучеров</i> — О книге С. А. Вартаняна „Химия винилацетилена и его производных“	571
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

VII. Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Исследованы свойства Pd—Ag катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности угля в отношении гидрирования бензола. Катализаторы содержали в качестве постоянного компонента 1,0 и 0,2% Pd от веса угля, а соотношение Pd : Ag менялось от 49:1 до 1:49. Обнаружено, что при сравнительно большом заполнении поверхности угля палладием (1,0%) по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов снижается. При малом заполнении поверхности угля палладием добавление серебра до 40 ат. % не влияет на активность катализатора. При дальнейшем увеличении его содержания активность резко повышается, проходя через максимум. Установлено, что характер изменения активности Pd (0,2%)/пром. уголь катализаторов по мере увеличения содержания серебра в общих чертах напоминает картину соответствующих катализаторов на очищенном носителе. Установлено, что в случае применения промышленного угля в качестве носителя наиболее активными являются Pd (0,2%)—Ag катализаторы, содержащие ~60 ат. % серебра.

Было установлено, что при постоянном количестве палладия в смешанном Pd—Ag катализаторе, по мере увеличения содержания каталитически неактивного по отношению к гидрированию бензола серебра, активность катализаторов уменьшается, и при содержании 70 ат. % серебра практически становится равной нулю [1, 2]. В работе [3] были исследованы свойства Pd—Ag катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля при гидрировании бензола. Было установлено, что, в отличие от металлических Pd—Ag катализаторов, характер действия серебра на активность Pd/SiO₂ катализаторов различен в зависимости от содержания палладия на поверхности силикагеля. В случае содержания сравнительно больших количеств палладия (1,0% от веса носителя) на поверхности SiO₂ с увеличением содержания серебра активность катализаторов меняется аналогично изменению активности смешанных Pd—Ag металлических катализаторов. При сравнительно малых содержаниях палладия (0,2% от веса носителя) на поверхности SiO₂ увеличение содержания серебра приводит к резкой активации катализатора. Это было неизвестным до сих пор явлением. Необходимо было шире и разносто-

роннее изучить его (подробности см. в работе [3]). В первую очередь нужно было выяснить, является ли действие серебра на палладий на носителе следствием „разведения“, или это зависит и от природы носителя. С этой целью нами предпринято изучение сложных Pd—Ag адсорбционных катализаторов на угле. Полученные результаты приводятся в данной статье.

Методика экспериментов и опытные данные

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в работе [3].

Носителем служил предварительно очищенный уголь БАУ Киевского завода РИАП (за исключением катализаторов третьей серии, для которых применялся этот уголь без предварительной очистки). Уголь измельчался, просеивался и отбиралась фракция с размерами зерен от 0,5 до 2,0 мм; последняя в течение 2 часов кипятилась в химически чистой соляной кислоте и затем промывалась кипящей водой до удаления ионов хлора. Обработанный таким образом активированный уголь прокаливался в печи под непрерывной откачкой при 500° до прекращения выделения газов. Затем при температуре 250°С обрабатывался струей водорода (скорость $H_2=2,6$ л/час) в течение 6 часов и хранился в закупоренных сосудах. Удельная поверхность этого образца угля, определенная по адсорбции воздуха при температуре жидкого азота, равна 380 м²/г*. Зольность очищенного угля 0,237%. В состав золы входили Si, Ca, Fe. Из них содержание Fe количественно определялось спектральным анализом и фотокolorиметрически и составляло 0,014%** . Установлено, что данный образец активированного угля является совершенно неактивным по отношению к реакции гидрирования бензола.

Приготовление исходного раствора аммиаката палладия $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и аммиаката серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ производилось аналогично описанному в [3].

Были испытаны три серии катализаторов, отличающихся количеством постоянного компонента—палладия (1 и 2 серии) на поверхности угля и чистотой носителя (3 серия).

Катализаторы первой серии за №№ 1—9 содержали 1,0% Pd от веса угля и переменные количества Ag. Катализатор № 1 содержал только палладий, а №№ 2—9 содержали 2,0; 5,0; 11,0; 25,0; 40,0; 55,0; 65,0 и 85,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Для изучения брались навески в расчете на 1 г угля.

* Определение сделано в лаборатории проф. А. М. Рубинштейна в ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

** Определение сделано М. О. Хосровяном и С. С. Арутюняном в Центральной лаборатории Управления геологии и охраны недр при Совете Министров АрмССР, за что выражаем им свою благодарность.

Заполнение поверхности у катализаторов этой серии наибольшее и составляет для катализатора, содержащего только Pd (1,0% от веса угля) 0,0088 и при максимальном содержании Ag (1,0% Pd от веса угля; Pd : Ag = 3 : 17) 0,0637.

Характеры изменения скорости гидрирования по времени заметно не отличались друг от друга. Для примера приводятся данные только для катализаторов № 1 и № 7, представленные на рисунке 1. Как видно из этих кривых, с течением времени скорость гидрирования снижается и устанавливается на постоянном уровне. Такая установившаяся скорость и принимается во всех опытах как активность данного катализатора. Установление постоянной активности происходит тем раньше, чем больше процентное содержание серебра в катализаторе.

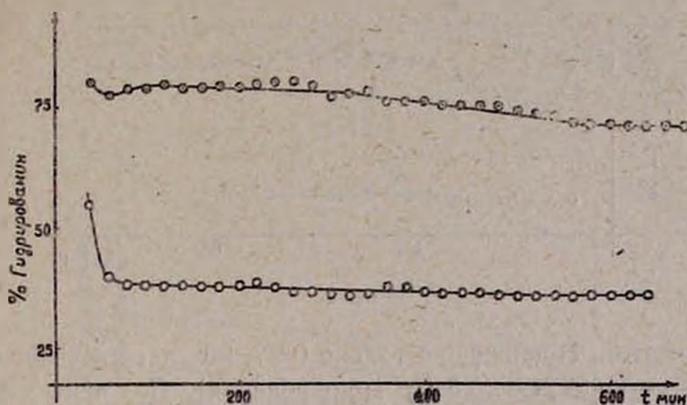


Рис. 1.

Изменение активности по мере увеличения процентного содержания серебра в Pd—Ag адсорбционных катализаторах данной серии представлено на рисунке 3, кривой 1. Как видно из этой кривой, по мере увеличения содержания Ag активность катализатора сначала резко снижается, затем до содержания 70 ат. % Ag остается почти постоянной и далее снова следует резкое снижение активности.

Приведенные данные показывают, что серебро снижает каталитическую активность адсорбционного палладиевого катализатора на угле, как было и в случае металлических Pd—Ag [1] и адсорбционных Pd (1,0%)—Ag/SiO₂ [3] катализаторов. Однако изменение активности Pd—Ag/C катализаторов при изменении соотношения Pd : Ag имеет совершенно иной характер. На кривой активности обнаруживается почти горизонтальная площадка в пределах содержания серебра от 40 до 70 ат. %.

Катализаторы второй серии, содержащие 0,2% Pd от веса угля и переменные количества серебра, пронумерованы от № 10 до № 20. Катализатор № 10 содержал только палладий. Остальные —соответственно 5,0; 15,0; 25,0; 40,0; 50,0; 58,0; 65,0; 85,0; 95,0 и 98,0 ат. %

Ag от суммы палладия и серебра. Навески катализаторов равнялись 10 г в расчете на уголь. Заполнение поверхности в этой серии составляет для катализатора, содержащего только Pd (0,2% от веса угля) 0,00176 и при максимальном содержании Ag (0,2% Pd от веса угля; Pd : Ag=1 : 49) 0,09666.

Результаты исследования активности катализаторов № 10 и № 16 приведены на рисунке 2. Кривая 1 выражает изменение активности катализатора № 10 во времени, а кривая 2 — катализатора № 16. Из этих кривых видно, что после первоначального снижения активность катализаторов повышается и в дальнейшем остается постоянной.

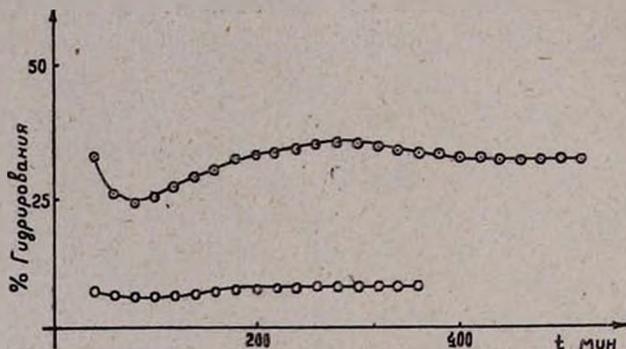


Рис. 2.

Катализатор, содержащий только 0,2% Pd от веса угля, обладает небольшой активностью (8,34% гидрирования). По мере увеличения содержания Ag (до 40 ат. %) активность Pd—Ag/C адсорбционных катализаторов данной серии остается постоянной, затем резко возрастает, и при содержании 58 ат. % Ag достигает максимума (31,74%; возрастание примерно в 4 раза). В дальнейшем активность уменьшается и при содержании 98 ат. % серебра становится равной 2,0% (рис. 3, кривая 2).

Эти данные показывают, что при разведении адсорбционного слоя в пять раз серебро проявляет резкое активирующее действие (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3), как и в случае Pd—Ag/SiO₂ катализаторов [3].

Катализаторы третьей серии. Носителем для катализаторов третьей серии служил технический активированный уголь БАУ, без предварительной очистки. Катализаторы этой серии (№№ 21—29) содержали 0,2% Pd от веса носителя. Катализатор № 21 содержал только Pd, а №№ 22—29 содержали соответственно 20,0; 40,0; 58,0; 61,0; 65,0; 70,0; 85,0 и 95,0 ат. % Ag от суммы Pd и Ag. Навески катализаторов брались в количестве 10 г в расчете на уголь. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,2% Pd от веса угля — 0,00149 и при максимальном заполнении (0,2% Pd от веса угля; Pd : Ag=1 : 19) — 0,03104.

Кривая изменения активности этих катализаторов в зависимости от содержания Ag в них приведена на рисунке 4.

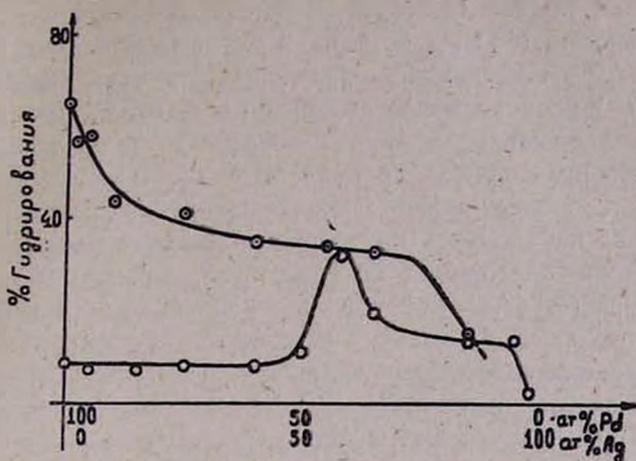


Рис. 3.

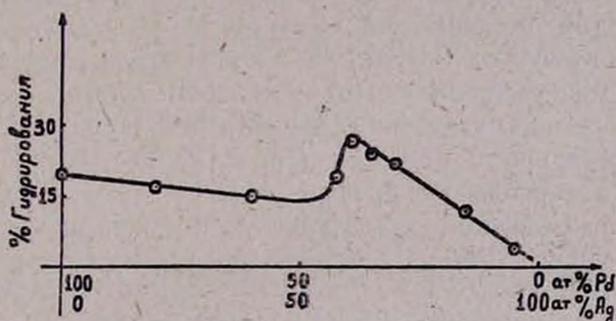


Рис. 4.

Необходимо отметить, что Pd/C катализатор этой серии обладает более высокой активностью, чем такой же катализатор второй серии (№ 10), для приготовления которого применялся очищенный носитель. Как видно из кривой, при добавлении Ag активность слегка уменьшается, затем, резко возрастая, при 61,0 ат. % Ag достигает максимума, после чего постепенно уменьшается.

Сопоставляя кривую 2 на рисунке 3 с кривой на рисунке 4, можно заметить, что максимумы активностей в обоих случаях приходятся на почти одни и те же составы катализаторов (~60 ат. % Ag).

Обсуждение результатов

Обнаруженные при изучении активности Pd—Ag/C катализаторов закономерности лишь частично сходны с закономерностями изменений активности Pd—Ag/SiO₂ катализаторов.

Серебро при введении в состав катализатора в случае большого заполнения поверхности угля палладием (1,0% Pd от веса угля) по

мере увеличения содержания Ag дезактивирует его в общем аналогично тому, как действует Ag на палладиевый без носителя [1] и Pd (1,0%) / SiO₂ [3] катализаторы. В последних случаях резкое снижение активности (от 95% до 15% в случае металлических Pd—Ag и от 70% до 7% гидрирования бензола с применением Pd—Ag/SiO₂ катализаторов) происходит до содержания 40 ат. % Ag. Дальнейшее увеличение содержания серебра в катализаторах медленно снижает их активность практически до нуля. В случае же Pd—Ag/C катализаторов после аналогичного резкого снижения на кривой „активность—состав“ наблюдается почти горизонтальная площадка в пределах содержания серебра от 40 до 70 ат. %. Лишь большие количества серебра (Pd : Ag = 1 : 3 и больше) снижают активность до нуля.

Горизонтальные площадки на кривых „активность—состав“ при средних значениях содержания Ag обнаружены также в работах [4—6]. Наличие горизонтальных площадок авторы этих работ объясняют тем, что каталитическая активность Pd—Ag сплавов не зависит от абсолютного числа *d*-вакансий.

В случае малых заполнений поверхности угля палладием (0,2% Pd от веса угля) введение Ag до 40 ат. % не влияет на активность палладия в отличие от Pd—Ag/SiO₂ катализаторов, где малые количества Ag резко увеличивают их активность. При дальнейшем увеличении содержания серебра активность резко возрастает, проходя через максимум при 58 ат. % Ag (см. кр. 2, рис. 3).

На угле серебро не проявляет столь высокое активирующее действие на палладиевый катализатор (возрастание активности ~4 раза), как в случае Pd/SiO₂ катализаторов (возрастание активности ~12 раз).

Примерно одинаковая активность Pd/C и Pd/SiO₂ катализаторов, вероятно, является следствием того, что в случае таких монометаллических катализаторов на первый план выступает влияние величины поверхности носителя (одинаковое для угля и силикагеля), а влияние его природы проявляется слабо. Но с введением второго металлического компонента в состав адсорбционных катализаторов такое влияние уже проявляется.

Как показано в работе [3], увеличение активности палладиевых катализаторов за счет введения серебра является следствием увеличения величины активной поверхности палладия. При Pd—Ag/C это имеет место при средних значениях содержания серебра в катализаторе. Наличие горизонтальных участков на кривых „активность—состав“ и не столь резкое активирующее действие Ag и Pd/C по сравнению с таким действием на Pd/SiO₂ указывает на определенное влияние носителя. Говорить о существовании такого влияния мы считаем пока преждевременным.

У катализаторов с большим заполнением поверхности (1,0% Pd от веса угля), видимо, наблюдается взаимодействие палладия и серебра уже при введении начальных порций серебра, что и приводит

к постепенной дезактивации катализатора. В случае малых содержания палладия такое взаимодействие, видимо, затруднено.

В работах Зубовича [7] серебро проявляет токсическое воздействие на Pd/BaSO₄ катализаторы для реакций разложения H₂O₂ и восстановления *m*-нитрофенола, причем основное отравляющее действие оказывают начальные порции серебра. В нашем случае такое действие имеет место при больших заполнениях поверхности (1,0%, Pd от веса угля; кривая 1, рис. 1), а также при последовательном нанесении на носитель сначала Pd, а затем серебра*. Токсическое воздействие серебра Зубович объясняет спариванием холостых электронов палладия и серебра, а также поляризующим и деформирующим действием носителя в случае Pd/BaCO₃ катализаторов, где Ag не проявляет токсического действия.

Активирующее действие Ag на Pd/SiO₂ [8] и дезактивирующее действие Ag на Pd без носителя [1] нами было объяснено соответственно повышением и снижением парамагнетизма палладия. Мы пока не располагаем данными об изменении парамагнетизма Pd—Ag систем в адсорбционных слоях на угле. Однако трудно представить, что наблюдаемая картина изменений активности не является следствием взаимодействия Pd и Ag.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса,
кафедра общей и неорганической химии

Поступило 8 XII 1966

ՀԻՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

VII. Pd—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ԱԾԽԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԶՈՒՐՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ի մ

Ուսումնասիրված են ածխի վրա նստեցրած Pd—Ag խառը ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ հատկությունները բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հետազոտված է Pd—Ag/C կատալիզատորների երեք սերիա: I՝ ըստ կրողի կշռի 1,0% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ (մինչև 85 ատ. % Pd+Ag ատոմների գումարալին թվից) պարունակող կատալիզատորներ, II՝ ըստ կրողի կշռի 0,2% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ (մինչև 98 ատ. % Pd+Ag ատոմների գումարալին թվից) պարունակող կատալիզատորներ (երկու սերիաների դեպքում էլ որպես կրող օգտագործված է նախապես մաքրված ԲԱՈՒ ածուխ), III՝ ըստ կրողի կշռի 0,2% Pd ու Ag-ի փոփոխական

* Изучению катализаторов, приготовленных последовательным нанесением компонентов на носитель, посвящена отдельная статья.

քանակներ պարունակող կատալիզատորներ, նստեցրած տեխնիկական մաքրության ակտիվացրած Pd ածխի վրա:

Ցույց է տրված, որ ըստ կրողի կշռի $1,00\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը Ag -ի պարունակության մեծացման հետ նվազում է: Ըստ կրողի կշռի $0,20\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների դեպքում մինչև 40 ատ. $\%$ Ag -ի ավելացումը չի ազդում կատալիզատորի ակտիվության վրա. այնուհետև Ag -ի պարունակության հետագա մեծացման հետ կտրուկ աճում է, 58% Ag պարունակության դեպքում անցնելով մաքսիմումով (աճը մոտ 4 անգամ):

Տեխնիկական մաքրության ածխի վրա կրողի կշռի $0,2\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը Ag -ի քանակության մեծացման հետ միասին փոխվում է համարյա նույն կերպ, ինչ որ երկրորդ սերիայի կատալիզատորներինը, անցնելով մաքսիմումով՝ 61 ատ. $\%$ Ag պարունակության դեպքում:

Ենթադրվում է, որ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման դիտված պատկերը ածխի վրա նստեցրած Pd և Ag -ի էլեկտրոնային փոխազդեցության հետևանք է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр. Ереванского политехнического института, вып. 16, 137 (1957); Известия АН АрмССР, ХН 10, 333 (1957); 12, 305 (1959); Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1954.
2. G. Rienäcker, S. Engels, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 4, 213, 716 (1962).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1691 (1959).
4. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Труды ГИПХ, 49, 244 (1962).
5. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, 46, 199 (1960).
6. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, 46, 257 (1960).
7. И. А. Зубович, ЖФХ, 29, 917, 1696 (1955); 31, 61, 589 (1957).
8. М. А. Мантикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1965.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

IV. СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИИЗОБУТИЛЕН—ХЛОРОПРЕН

В. А. ДАНИЕЛЯН и Р. В. ЕГОЯН

Исследованы два образца, представляющие средние „привитые“ фракции продуктов радикальной полимеризации хлоропрена, инициированной соответственно гидроперекисью кумола (ГПК) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДНАМК) в присутствии полиизобутилена. Методом светорассеяния, согласно теории Бенуа относительно сополимерных систем, обладающих полидисперсностью по составу и массе, измерены кажущиеся средневесовые молекулярные веса названных образцов в шести растворителях, с показателями преломления от 1,4445 до 1,5598 и найдены истинные средневесовые молекулярные веса: для первого образца — $2,15 \cdot 10^5$, для второго — $4,00 \cdot 10^5$. Установлено, что в отличие от ГПК, ДНАМК не способен инициировать привитую сополимеризацию хлоропрена на полиизобутилене и приводит к образованию лишь смеси гомополимеров. Одновременным измерением молекулярных весов гомополимерных фракций продуктов реакции установлено, что привитый сополимер, полученный с ГПК, состоит в среднем из полиизобутиленового скелета со средним $\bar{M}_w = 7,4 \cdot 10^5$ и четырех разветвлений с $\bar{M}_w = 3,15 \cdot 10^5$. В ходе реакции полимеризации хлоропрена в массе в присутствии полиизобутилена, при концентрации 3% молекулярный вес последнего увеличивается.

В предыдущей работе одного из авторов совместно с Шагиняном [1] было сообщено о синтезе привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен методом радикальной полимеризации хлоропрена в присутствии полиизобутилена, в растворе или массе.

Фракционным осаждением продуктов реакции, а также определением химического состава и вискозиметрированием выделенных фракций было показано, что из применяемых инициаторов — гидроперекись кумола (ГПК), динитрил азоизомасляной кислоты (ДНАМК) и перекись бензоила (ПБ) только первый способен инициировать привитую сополимеризацию в условиях опытов. Вискозиметрически измеренные средние молекулярные веса полиизобутиленовых фракций оказались увеличенными по сравнению с молекулярным весом исходного полиизобутилена, а полихлоропреновые фракции имели разные средние молекулярные веса, в случае полимеризации в равных условиях, с применением указанных трех инициаторов. Это указывает на очевидное взаимодействие как радикалов инициаторов, так и макро-радикалов растущих цепей полихлоропрена с полиизобутиленом, приводящее к изменению молекулярных весов полиизобутилена и образовавшегося гомополихлоропрена.

Нам показалось интересным светодисперсионное изучение средних фракций (сополимеров) для окончательного заключения об эффективности инициаторов и, что самое главное, для определения частоты прививки и длины прививаемых полихлоропреновых цепей. Изучены два образца, представляющие средние фракции продуктов полимеризации хлоропрена в массе, иницированной ГПК и ДНАМК, в присутствии полиизобутилена.

Светорассеяние разбавленных растворов сополимеров. Релеевское рассеяние света растворами гомополимеров дает однозначные средневесовые молекулярные веса, не зависящие от природы растворителя. Однако, для сополимеров, как статистических, так и блок или привитых, измеренные молекулярные веса имеют разные значения в разных растворителях. Это связано с композиционной неоднородностью сополимеров. Теория светорассеяния растворами сополимеров была разработана сравнительно недавно Бенуа и Бушуком [2] после того, как было установлено их аномально интенсивное рассеяние при весьма малых инкрементах показателя преломления [3]. Последняя величина для сополимеров в данном растворителе зависит только от химического состава и не зависит от молекулярного весового распределения, как и для смеси полимеров, и аддитивно складывается по уравнению $\nu = x_A \nu_A + (1 - x_A) \nu_B$, где ν — инкремент показателя преломления $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ сополимера, состоящего из мономеров A и B , инкременты гомополимеров которых в данном растворителе соответственно ν_A и ν_B ; x_A — весовая доля гомополимера A в сополимере.

В общем случае, когда образец полидисперсен и по молекулярному весу и по химическому составу и характеризуется рядом молекул с весом M_i и составом x_i с относительной концентрацией γ_i , классическое экспериментальное определение средневесового молекулярного веса дает кажущееся значение

$$M_{\text{квж.}} = \frac{1}{\nu} \sum_i \gamma_i M_i \nu_i^2, \quad (1)$$

где ν_i — инкремент молекул состава x_i .

Согласно Бенуа и сотр. [2], $M_{\text{квж.}}$ связано с истинным средневесовым молекулярным весом \bar{M}_w сополимера, состоящего из гомополимерных компонентов A и B с молекулярными весами M_A и M_B соотношением:

$$M_{\text{квж.}} = \bar{M}_w + 2P \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + Q \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2, \quad (2)$$

где

$$2P = \sum_i \sum_j \gamma_i \gamma_j M_{ij} \delta x_i = (1 - x_A) (M_w - M_B) - x_A (M_w - M_A) \quad (3)$$

$$Q = \sum_i \sum_j \gamma_i M_{ij} \delta x_i^2 = x_A (1 - x_A) (M_A + M_B - M_{\square}). \quad (4)$$

В этих выражениях суммирование производится дважды, по различным составам молекул (i) и по различным молекулярным весам (j). $\delta x_i = x_i - x$ обозначает отклонение состава i -ой частицы от среднего состава x . Таким образом, параметры P и Q имеют определенный смысл и являются мерой дисперсности сополимера по массе или композиции.

По измерениям $M_{\text{квж}}$ сополимера в разных растворителях получаются значения, график зависимости которых от соответствующих величин $(v_A - v_B)/v$ представляет параболу. Значение функции в точке $(v_A - v_B)/v = 0$ (отрезок, полученный на оси $M_{\text{квж}}$ в точке ее пересечения параболой) и будет представлять истинный средневесовой молекулярный вес сополимера M_w . В принципе, измерение $M_{\text{квж}}$ в трех растворителях позволяет вычислить все три неизвестные величины M_w , P и Q , а также M_A и M_B . В частном случае *однородного состава цепей* $\delta x_i = 0$, а $P = Q = 0$ и уравнение (2) дает $M_{\text{квж}} = M_w$, а из (3) и (4) получается $M_A = xM_w$ и $M_B = (1 - x)M_w$. В случае *смеси двух гомополимеров* A и B с молекулярными весами M_A и M_B и относительной концентрацией γ_A и γ_B

$$P = x(1 - x)(M_A - M_B), \quad Q = x(1 - x)[(1 - x)M_A + xM_B],$$

а уравнения (1) приводит к

$$M_{\text{квж}} = \frac{1}{v^2} (v_A^2 \gamma_A M_A + v_B^2 \gamma_B M_B). \quad (5)$$

Полученные результаты и их обсуждение

Были исследованы как вторые фракции (ПП) продуктов реакций с использованием инициаторов ГПК и ДНАМК, так и соответствующие первые и третьи гомополимерные фракции, соответственно полиизобутилен (ПИБ) и полихлоропрен (ПХ). Определенные элементарным анализом химические составы средних фракций очень близки: 1) для образца, полученного с ГПК (ПП-1), ПХ=88,4% ($x_A = 0,884$), ПИБ=11,6% ($x_B = 0,116$); 2) для образца, полученного с ДНАМК (ПП-II), ПХ=89,7% ($x_A = 0,897$), ПИБ=10,3% ($x_B = 0,103$). Гомополимерные фракции в обоих случаях имели составы, очень близкие к теоретическим.

Были определены средневесовые молекулярные веса (\bar{M}_w) всех фракций: для ПП в шести растворителях, указанных ниже, для ПХ в четыреххлористом углероде, для ПИБ в бромбензоле. В последнем растворителе был определен также молекулярный вес исходного ПИБ. \bar{M}_w были определены по известному соотношению

$$\left(\frac{Kc}{R_{90}} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2C + \dots, \quad \text{где } K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2.$$

Здесь c — концентрация полимера [г/мл] в данном растворителе с показателем преломления n , в котором инкремент показателя преломления данного полимера или сополимера $\frac{dn}{dc}$, λ — длина волны света (для зеленой линии ртутной лампы 546 мμ), N — число Авогадро, R_{90} — избыточная интенсивность рассеянного света [см⁻¹], A_2 — второй вириальный коэффициент.

Измеренные для гомополимеров инкременты в разных растворителях ν_A и ν_B , а также вычисленные по этим данным инкременты для ПП—I и ПП—II, ν_I и ν_{II} и соответствующие величины $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_I$ и $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_{II}$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Растворитель	n_D^{20}	ν_A	ν_B	ν_I	ν_{II}	$\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_I$	$\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)_{II}$
1. Хлороформ	1,4445	0,0920	0,0586	0,0881	0,08875	0,379	0,376
2. Четыреххлористый углерод	1,4597	0,0855	0,0455	0,0808	0,0815	0,496	0,491
3. Толуол	1,4960	0,0520	0,008	0,0468	0,04752	0,940	0,926
4. м-Ксилол	1,4967	0,1518	0,0104	0,0470	0,04757	0,882	0,871
5. Хлорбензол	1,5239	0,0290	-0,021	0,02316	0,02391	2,16	2,095
6. Бромбензол	1,5598	-0,0033	-0,0595	-0,0099	-0,0091	-5,68	-6,17

Вычисленные по данным таблицы 1 константы Дебая K , а также определенные по данным светорассеяния растворов ПП—I и ПП—II в указанных растворителях, отношения $\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$ и кажущиеся среднемолекулярные веса $\bar{M}_{квж}$ для ПП—I и ПП—II приведены в таблице 2.

Таблица 2

Растворитель	K_I	K_{II}	ПП—I		ПП—II	
			$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_{квж} \cdot 10^{-6}$	$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_{квж} \cdot 10^{-5}$
1. Хлороформ	$5,94 \cdot 10^{-8}$	$6,06 \cdot 10^{-8}$	$0,475 \cdot 10^{-6}$	2,10	$0,265 \cdot 10^{-5}$	3,78
2. Четыреххлористый углерод	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$5,21 \cdot 10^{-8}$	$0,480 \cdot 10^{-6}$	2,08	$0,27 \cdot 10^{-5}$	3,71
3. Толуол	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-8}$	$0,464 \cdot 10^{-6}$	2,16	$0,17 \cdot 10^{-5}$	5,90
4. м-Ксилол	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$0,484 \cdot 10^{-6}$	2,07	$0,24 \cdot 10^{-5}$	4,17
5. Хлорбензол	$0,458 \cdot 10^{-8}$	$0,489 \cdot 10^{-8}$	$0,455 \cdot 10^{-6}$	2,20	$0,17 \cdot 10^{-5}$	5,90
6. Бромбензол	$0,875 \cdot 10^{-9}$	$0,743 \cdot 10^{-9}$	$0,33 \cdot 10^{-6}$	3,03	$0,33 \cdot 10^{-6}$	30,4

Графики зависимостей $\frac{Kc}{R_{90}} = f(c)$ для ПП—I и ПП—II и $\bar{M}_{\text{кжж}} = f\left(\frac{v_A - v_B}{v}\right)$ для ПП—I и ПП—II представлены соответственно на рис. 1, 2, 3 и 4. Из рис. 3 и 4 видно, что истинные средневесовые молекулярные веса $\bar{M}_{\text{шпп-I}} = 2,15 \cdot 10^6$ и $\bar{M}_{\text{шпп-II}} = 4,0 \cdot 10^5$.

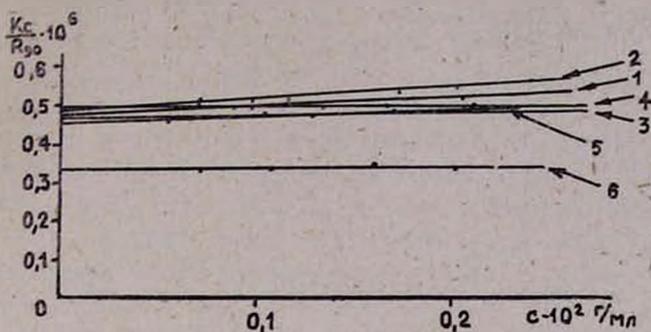


Рис. 1. Зависимость $\frac{Kc}{R_{90}}$ от концентрации растворов ПП—I в растворителях: 1) хлороформе, 2) четыреххлористом углероде, 3) толуоле, 4) *m*-ксилоле, 5) хлорбензоле, 6) бромбензоле.

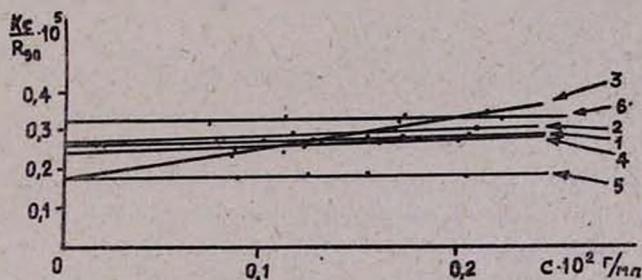


Рис. 2. Зависимость $\frac{Kc}{R_{90}}$ от концентрации растворов ПП—II в растворителях: 1) хлороформе, 2) четыреххлористом углероде, 3) толуоле, 4) *m*-ксилоле, 5) хлорбензоле, 6) бромбензоле (масштаб $\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^5$).

В таблице 3 приведены результаты определения \bar{M}_w гомополимерных ПИБ исходного, фракций ПИБ—I и ПИБ—II в бромбензоле, а также ПХ—I и ПХ—II в четыреххлористом углероде.

Определенные из совместного решения системы трех уравнений типа (2) для точек параболы ПП—II с абсциссами $\frac{v_A - v_B}{v} = 0,491$, 2,095 и (-6,17) найдены величины $\bar{M}_{\text{шпп-II}} = 3,72 \cdot 10^5$, $P = -0,43 \cdot 10^4$ и $Q = 0,173 \cdot 10^5$.

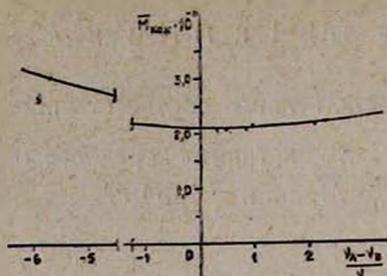


Рис. 3. Зависимость кажущихся средневесовых молекулярных весов ПП—I в разных растворителях от соответствующих величин $(v_A - v_B)/v$.

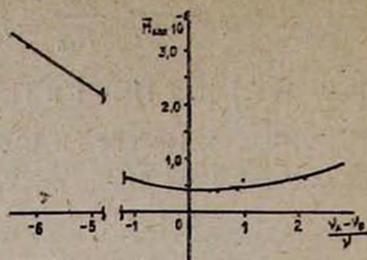


Рис. 4. Зависимость кажущихся средневесовых молекулярных весов ПП—II в разных растворителях от соответствующих величин $(v_A - v_B)/v$.

Таблица 3

Полимер	K	$\left(\frac{Kc}{R_{90}}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
1. ПИБ исходный	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,140 \cdot 10^{-5}$	7,16
2. ПИБ—I	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,135 \cdot 10^{-5}$	7,40
3. ПИБ—II	$3,175 \cdot 10^{-8}$	$0,125 \cdot 10^{-5}$	8,00
4. ПХ—I	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$0,285 \cdot 10^{-5}$	3,51
5. ПХ—II	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$0,510 \cdot 10^{-5}$	1,965

Суммирование полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

Образец ПП—II представляет смесь гомополимеров ПХ и ПИБ. Действительно, совместно решая два уравнения типа (5), составленных для значений $M_{\text{квж}}$ в растворителях, в которых инкременты для ПХ и ПИБ селективно максимальны (хлороформ и бромбензол), находим значения молекулярных весов составных компонентов смеси $\bar{M}_{\text{ПХ}} = 3,56 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_{\text{ПИБ}} = 6,82 \cdot 10^5$. Одновременно, из предположения о смеси гомополимеров, среднее расчетное значение $\bar{M}_{\text{ПП-II}}$ будет $0,897 \cdot 3,66 \cdot 10^5 + 0,103 \cdot 6,82 \cdot 10^5 = 3,89 \cdot 10^5$, что очень близко к найденному по параболе и рассчитанному значениям $4,0 \cdot 10^5$ и $3,72 \cdot 10^5$.

Очень высокое значение $\bar{M}_{\text{ПП-I}} = 2,15 \cdot 10^6$ исключает возможность наличия смеси гомополимеров и говорит в пользу привитой структуры. Из предположения о среднем молекулярном весе полиизобутиленового скелета $7,4 \cdot 10^5$ и степени полимеризации полихлоропреновых ветвей, равной таковой у гомополимерной фракции ($M_w = 3,51 \cdot 10^5$), на каждую привитую молекулу ПИБ приходится в среднем 4 ответвления.

Приведенные в настоящей работе данные хорошо согласуются с выводами, сделанными в нашей предыдущей работе [1], и еще раз подтверждают неспособность ДНАМК инициировать прививку хлоро-

прена на ПИБ, что согласуется с предположением Долгопоска и сотрудников [4] о малой активности четвертичных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ в реакции отрыва атома водорода от насыщенных углеводородов. Высокая активность ГПК в этой реакции, вероятно, связана с возможностью возникновения очень активных радикалов CH_3^{\cdot} [5] вследствие разложения промежуточных оксикумиленов радикалов по схеме $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}_3 + \text{CH}_3^{\cdot}$ [6]. Как и в предыдущей нашей работе, большие молекулярные веса фракций ПИБ по сравнению с исходным ПИБ, можно объяснить взаимодействием и рекомбинацией их макрорадикалов при концентрациях больше 2% [7]. Последние могут возникнуть вследствие передачи цепи от макрорадикалов полихлоропрена (в случае ДНАМК) или отрывом H атома (преимущественно в случае ГПК). Наконец, смесь гомополимеров во фракции ПП—II, по всей вероятности, составлена из высокомолекулярной части фракции ПХ—II и сольватированной (а не деструктурированной, как предполагалось в [1]) части фракции ПИБ—II. Во всяком случае, изменение распределения по молекулярным весам исходного полимера налицо и должно быть учтено при любой реакции привитой полимеризации.

Экспериментальная часть

Изученные образцы синтезированы и фракционированы по методике, описанной ранее [1], и подготовлены к измерениям после повторного осаждения метанолом из бензольных растворов и сушки под остаточным давлением в 1—2 мм рт. ст. и температуре, не выше 50°C до постоянного веса. Для измерений инкрементов показателей преломления и светорассеяния растворов использовались растворители одинаковых партий, во избежание возможных ошибок. Вся использованная посуда, а также кюветы для светорассеяния, были тщательно очищены и обеспылены, а растворы и растворители были обеспылены повторным фильтрованием через стеклянный фильтр Шотта № 3 или № 4. Оптическая чистота растворителей проверялась отсутствием асимметрии индикатрисы светорассеяния под углом 45° и 135°. Инкременты показателей преломления растворов были измерены на рефрактометре ИРФ-23 типа Пульфриха, снабженном натриевой лампой и термостатированной при $20 \pm 0,05^\circ$ кюветой. Измерение светорассеяния растворов производилось на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-1 конструкции ЦКБ АН СССР. Прибор снабжен осветителем—ртутной лампой ДРШ-250 и тремя светофильтрами, пропускающими белый, синий и зеленый свет. Нами была использована зеленая линия с $\lambda = 546 \text{ м}\mu$. Рассеянный свет детектировался фотоумножителем ФЭУ-35, соединенным по дифференциальной нулевой потенциометрической схеме со вторым ФЭУ-35 канала сравнения, на который падала определенная часть первичного светового пучка, величина которой регулировалась поляридом. Дифференциальный сигнал, после усиления,

подавался на самописец электронного потенциометра ПСИ-02. Шкала последнего была калибрована в $см^{-1}$ по двум эталонным жидкостям: с известными R_{90} : бензол ($R_{90} = 16,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$) и сероуглерод ($R_{90} = 72,9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 II 1966

ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

IV. ՊՈԼԻԻՋՈՐՈՒՑԻՎԵՆ-ՔԼՈՐԱԳՐԵՆ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիիզոբուտիլենի վրա պոլիքլորապրենային ճյուղերի պատվաստման ռեակցիայում կոմոլի հիդրոպերօքսիդ (ԿՀՊ) և ազո-իզոկարագաթթվի դինիտրիլ (ԱԿԴՆ) հարուցիչների ակտիվությունը պարզելու համար կատարված է նշված հարուցիչներով ստացված և կոտորակային նստեցմամբ անջատված «պատվաստված» ֆրակցիաների նմուշների ուսումնասիրությունը լուսացրման միջոցով:

Համատեղ պոլիմերների միջին կշռային մոլեկուլային կշռի որոշման Բենուայի տեսության համաձայն $1,4445$ -ից մինչև $1,5598$ բեկման ցուցիչ ունեցող վեց լուծիչներում որոշված են երկու պոլիմերային նմուշների մոլեկուլային կշռները: Հստ ստացված արդյունքների արված է եզրակացություն այն մասին, որ ԱԿԴՆ-ով ստացված նմուշը հոմոպոլիմերների խառնուրդ է, միջին ԿՀՊ-ով սինթեզված նմուշը պատվաստված համատեղ պոլիմեր է, որի մոլեկուլային կշռն է $2,15 \cdot 10^6$, և կաղմված է $7,4 \cdot 10^5$ մոլեկուլային կշռ ունեցող պոլիիզոբուտիլենային հիմնական իրանից, որի վրա պատվաստված են միջին հաշվով $3,51 \cdot 10^5$ մոլեկուլային կշռ ունեցող չորս պոլիքլորապրենային ճյուղեր: Կոտորակային նստեցումով անջատված հոմոպոլիմերային ֆրակցիաների ուսումնասիրությունից եզրակացվում է նաև, որ ռեակցիայի ընթացքում տեղի է ունենում պատվաստման ենթակա պոլիիզոբուտիլենի միջին մոլեկուլային կշռի մեծացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, К. М. Шагинян, Арм. хим. ж., 19, 889 (1966).
2. W. Bushuk, H. Benoit, С. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
3. R. Rivest, M. Rinfret, J. Chem. Phys., 18, 1513 (1950).
4. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопосок, В. А. Кроль, С. Я. Френкель, ЖОХ, 26, 2200 (1956); Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, П. М. Романов, ЖОХ, 24, 1775 (1954).
5. Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 311.
6. М. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
7. Л. М. Романов, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, ДАН СССР, 105, 298 (1955).

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

V. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

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

Впервые методом термического и рентгеновского анализов исследована система Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 ; построена диаграмма плавкости, которая содержит:

а) поля первичной кристаллизации, отвечающей выделению следующих фаз Na_3AlF_6 ; $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$; $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$; $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$; $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и Li_3AlF_6 ;

б) двадцать линий моновариантного равновесия;

в) инвариантные точки:

Е — тройная эвтектика, соответствующая совместной кристаллизации фаз Na_3AlF_6 , Li_3AlF_6 и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$, при температуре 636°C , состава 5% мол. Na_3AlF_6 , 77,0% мол. Li_3AlF_6 и 18,0% мол. K_3AlF_6 .

Одиннадцать двойных эвтектик и девять переходных точек;

г) наиминимальной температурой плавления обладает тройная эвтектика (636°C).

На основании полученных данных по двойным системам Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 [1], K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 [2], Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 [3] и диаграмм плавкости 10 разрезов [4], лежащих на тройной системе, построена диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 . Для изучения этой системы применен метод термического и рентгенографического анализов.

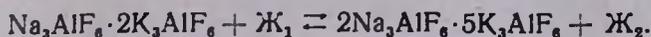
Как уже было показано, в бинарной системе Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 образуются шесть химических соединений, а в бинарной системе K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 — три химических соединения. Бинарная система Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 представляет собой систему с простой эвтектикой.

Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 (рис. 1) содержит:

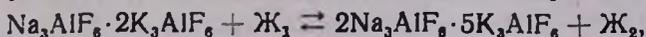
а) Поле первичной кристаллизации

Фаза Na_3AlF_6 . Поле фазы Na_3AlF_6 занимает большую часть концентрационного треугольника, оно ограничено эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации: Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$; Na_3AlF_6 и

Поле фазы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ ограничено эвтектическими линиями совместной кристаллизации: Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, переходной линией, вдоль которой протекает реакция



Поле фазы $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ ограничено переходной линией:



эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации: Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и K_3AlF_6 , $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$, $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$; и наконец $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

Поле фазы K_3AlF_6 ограничено эвтектическими линиями отвечающими совместной кристаллизации K_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, K_3AlF_6 и $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$.

Поле фазы $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$ ограничено эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$ и K_3AlF_6 , $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

Поле фазы $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ограничено эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и Na_3AlF_6 .

Поле фазы $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ограничено эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$, $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и Li_3AlF_6 , $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и Na_3AlF_6 .

Поле фазы Li_3AlF_6 ограничено эвтектическими линиями, отвечающими совместной кристаллизации: Li_3AlF_6 и Na_3AlF_6 , Li_3AlF_6 и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

б) Линии моновариантного равновесия

На диаграмме плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6$ имеется 20 линий моновариантного равновесия:

E_1P_1 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, E_2P_1 — линия совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, P_1P_2 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, E_3P_2 — линия совместной кристаллизации $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, P_2P_3 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, E_4P_3 — линия совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, P_3P_4 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, E_5P_4 — линия совместной кристаллизации $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, P_4P_5 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, PP_5 — переходная линия, вдоль которой протекает реакция $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Ж}_1 \rightleftharpoons 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Ж}_2$, P_5P_6 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, E_6P_7 — линия совместной кристаллизации K_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, E_7P_7 — линия совместной кристал-

лизиции K_3AlF_6 и $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, P_2P_8 — линия совместной кристаллизации $2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$ и $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, E_8P_8 — линия совместной кристаллизации $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$ и $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$, P_8P_8 — линия совместной кристаллизации $2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$ и $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$, P_8P_9 — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$, E_9P_9 — линия совместной кристаллизации $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$, P_9E — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$, $E_{11}E$ — линия совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , $E_{10}E$ — линия совместной кристаллизации Li_3AlF_6 и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$.

в) Нонвариантные точки

E — тройная эвтектика, соответствующая совместной кристаллизации фаз Na_3AlF_6 , Li_3AlF_6 и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ при температуре $636^\circ C$; ей отвечает состав 5% мол. Na_3AlF_6 , 77,0% мол. Li_3AlF_6 и 18,0% мол. K_3AlF_6 . E_1 — двойная эвтектика, соответствующая совместной кристаллизации фаз Na_3AlF_6 и $2Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$, при температуре 832° . E_2 — двойная эвтектика, соответствующая совместной кристаллизации фаз $2Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$ и $5Na_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6$ при температуре 840° . P_1 — переходная точка, отвечающая реакции $2Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 5Na_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 53,0% мол. Na_3AlF_6 , 21,0% мол. Li_3AlF_6 и 26,0% мол. K_3AlF_6 . E_3 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации $5Na_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6$ и $Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$ при температуре 840° . P_2 — переходная точка, отвечающая реакции $5Na_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 44,0% мол. Na_3AlF_6 , 25,5% мол. Li_3AlF_6 и 30,5% мол. K_3AlF_6 . E_4 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации $Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$ и $3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$, при температуре 832° . P_3 — переходная точка, отвечающая реакции $Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 32,0% мол. Na_3AlF_6 , 28,0% мол. Li_3AlF_6 и 40% мол. K_3AlF_6 . E_5 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации $3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$ и $Na_3AlF_6 \cdot 2K_3AlF_6$, при температуре 830° . P_4 — переходная точка, соответствующая реакции: $3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons Na_3AlF_6 \cdot 2K_3AlF_6 + Ж_2$. P — переходная точка, соответствующая реакции: $Na_3AlF_6 \cdot 2K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 33,0% мол. Na_3AlF_6 и 67,0% мол. K_3AlF_6 . P_5 — переходная точка, соответствующая реакции: $Na_3AlF_6 \cdot 2K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 26,0% мол. Na_3AlF_6 , 34,0% мол. Li_3AlF_6 и 40,0% мол. K_3AlF_6 . E_6 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации $2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$ и K_3AlF_6 при температуре 792° . P_6 — переходная точка, соответствующая реакции: $2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 3,0% мол. Na_3AlF_6 , 54,0% мол. Li_3AlF_6 , 43,0% мол. K_3AlF_6 . P_7 — переходная точка, соответствующая реакции: $K_3AlF_6 + Ж_1 \rightleftharpoons 2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6 + Ж_2$ состава: 10,0% мол. Na_3AlF_6 , 30,0% мол. Li_3AlF_6 , 60,0% мол. K_3AlF_6 . E_7 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации K_3AlF_6 и $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$ при температуре $760^\circ C$ и состава: 71,0% мол. K_3AlF_6 и



а



б



в



г

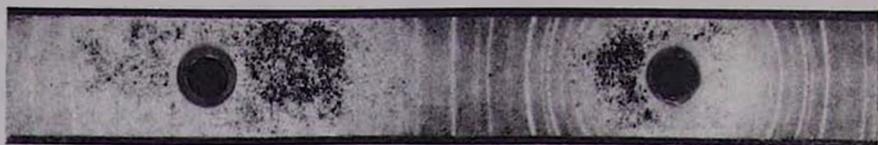


д

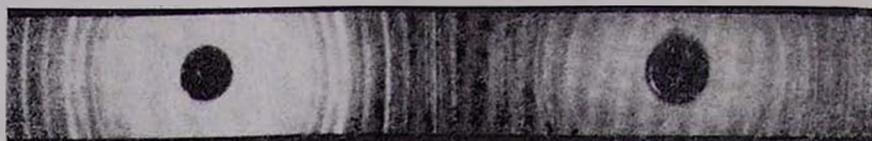


е

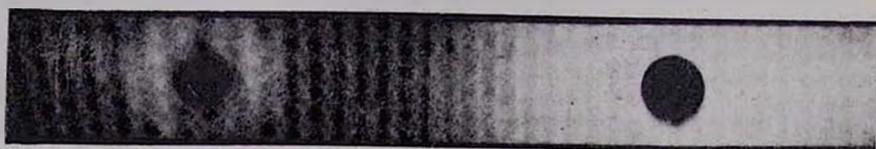
Рис. 2. Рентгенограммы химических соединений: а) Na_3AlF_6 ; б) K_3AlF_6 ,
в) Li_3AlF_6 , г) $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, д) $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, е) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$.



ж



и



к



л



м

Рис. 2. Рентгенограммы химических соединений: ж) $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, и) $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, к) $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$, л) $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$, м) $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

29,0% мол. Li_3AlF_6 . P_8 — переходная точка, соответствующая реакции: $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{Ж}_1 \rightleftharpoons 5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ состава: 3% мол. Na_3AlF_6 , 49% мол. Li_3AlF_6 и 52% мол. K_3AlF_6 . E_8 — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$, при температуре 700° . P_9 — переходная точка, соответствующая реакции: $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{Ж}_1 \rightleftharpoons 3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{Ж}_2$ состава: 2,0% мол. Na_3AlF_6 , 58,5% мол. Li_3AlF_6 и 39,5% мол. K_3AlF_6 . E_9 — двойная эв-

тектика, отвечающая совместной кристаллизации $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ при температуре 690° . E_{10} — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации Li_3AlF_6 и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ при температуре 640° . E_{11} — двойная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 при температуре $678^\circ C$.

Для подтверждения, образующихся фаз было проведено рентгенографическое исследование химических соединений, полученных в системе $Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - Li_3AlF_6$ (рис. 2).

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 24 V 1966

Na₃AlF₆, K₃AlF₆ և Li₃AlF₆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԳԻՄՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

V. Na₃AlF₆—K₃AlF₆—Li₃AlF₆ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻՎԳՐԱՄԸ

Ն. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵՂՈՅԱՆ և Մ. Դ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ո ւ

Թերմիկ և ռենտգենագրաֆիկ անալիզների մեթոդով ուսումնասիրել ենք $Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - Li_3AlF_6$ սիստեմը և կառուցել նրա հալման դիագրամը, որը պարունակում է՝

ա) Na_3AlF_6 ; $2Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$; $5Na_3AlF_6 \cdot 3K_3AlF_6$; $Na_3AlF_6 \cdot K_3AlF_6$; $3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$; $Na_3AlF_6 \cdot 2K_3AlF_6$; $2Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$; $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$; $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$; $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ և Li_3AlF_6 միացությունների սկզբնական բյուրեղացման 12 դաշտեր,

բ) միավորիանո հավասարակշռության 20 գծեր,

վ) նոնվարիանո հավասարակշռության մեկ եռյակ էվտեկտիկ կետ, որին համապատասխանում է 636° ,

գ) նոնվարիանո հավասարակշռության 11 երկէվտեկտիկ կետեր,

դ) նոնվարիանո հավասարակշռության 9 անցման կետեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 8, 10 (1965).
2. Р. С. Едоян, Г. Г. Бабаян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 19, 408 (1966).
3. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 20 (1967).

НОВЫЙ ВАРИАНТ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и А. А. КОЧАРЯН

Разработан новый вариант микроопределения углерода и водорода в ртутьорганических соединениях, сжигаемых в кварцевой трубке для сожжения в токе кислорода. Катализатор сожжения — продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на асбесте, который нагревают при 400—450°C. В этих условиях ртуть превращается в окись ртути, которая задерживается в слоях катализатора. Катализатор сожжения поглощает галогены и их соединения, а также кислотные окислы. Углерод и водород определяют обычным, весовым способом. Точность определения углерода и водорода $\pm 0,25\%$.

Обычно для совместного микроопределения углерода и водорода или углерода, водорода и ртути в ртутьсодержащих органических соединениях последние сжигают в кварцевой трубке в токе кислорода, в присутствии или отсутствии катализатора. Ртуть в трубке сожжения или вне трубки поглощают металлическим золотом или серебром [1]. В качестве катализатора употребляют Co_2O_4 [2а], продукт термического разложения перманганата серебра [2б].

На основании нашей работы [3] мы разработали новый вариант микроопределения углерода и водорода в ртутьорганических соединениях.

Экспериментальная часть

Кварцевая трубка для сожжения заполняется следующим образом. В носовую часть вставляют асбестовый тампон толщиной 2—3 мм, потом слой серебряной ваты длиной 20 мм, асбестовый тампон, толщиной 2—3 мм, слой продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на асбесте, длиной 100 мм и наконец асбестовый тампон толщиной 2—3 мм. Навеску вещества (3—5 мг) берут в кварцевой пробирке, которую помещают в трубку для сожжения и при быстром токе кислорода (30—35 мл/мин) проводят продувку системы так, как описано в [3]. Отделяют от системы поглотительные аппараты для двуокиси углерода и воды, взвешивают и снова присоединяют к системе.

Сжигание производят при 850—900°. Продукты пиролиза проходят через зону окисления, которую нагревают до 800—850°. Здесь происходит полное окисление органических соединений. Далее про-

дукты сожжения проходят через катализатор, который нагревают до 400—450°. Последний поглощает галогены и их соединения, кислотные окислы, а также образовавшуюся окись ртути. Двуокись углерода и воду поглощают и определяют обычным — весовым способом.

Сжигание вещества и последнюю продувку проводят в токе кислорода со скоростью 12—15 мл/мин. Продолжительность сожжения 8—10 минут. Одно наполнение трубки сожжения катализатором достаточно для проведения более чем 60 микроопределений, после чего катализатор можно восстановить, нагревая его до 800—900°. При этом окись ртути разлагается—выделяется металлическая ртуть, которая собирается в капилляре носовой части трубки для сожжения, откуда ее можно извлечь. Если в зоне катализатора сожжения не вся ртуть превратилась в окись ртути, то остатки ртути поглощает серебряная вата. Опыт показал, что можно работать без слоев серебряной ваты.

Результаты анализа некоторых органических соединений приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %		
		вычис- лено	найде- но	разни- ца	вычис- лено	найде- но	разни- ца
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	4,577 3,853	15,06	15,23 15,04	+0,17 -0,02	1,88	1,98 2,06	+0,10 +0,18
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	3,161 3,142	40,60	40,82 40,51	+0,22 -0,09	2,82	3,08 2,96	+0,26 +0,14
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HgBr}$	2,648 3,630	19,80	20,01 19,68	+0,21 -0,12	3,04	3,10 3,22	+0,06 +0,18
$\text{ClHgCH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$	3,318 3,782	29,62	29,74 29,90	+0,12 +0,28	4,19	4,25 4,21	+0,06 +0,02
$\text{ClHgCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$	4,483 4,114	31,49	31,40 31,25	-0,09 -0,24	4,50	4,41 4,62	-0,09 +0,12
$\text{BrHgCH}_2\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$	4,315 4,865	30,15	30,10 29,97	-0,05 -0,18	4,39	4,38 4,32	-0,01 -0,07
$\text{JHgCH}_2\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$	5,230 3,885	27,44	27,42 27,72	-0,02 +0,24	4,00	4,15 3,79	+0,15 -0,21

ՄԵԿԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ ԱՄԵԱՍՆԻ
ԵՎ ԶՐԱՍՆԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ՏԱՐԲԵՐԱԿ

Ա. Ա. ԱՐՐԱԷԱՄՅԱՆ և Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մշակված է սնդիկ պարունակող օրգանական միացություններում ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր տարրերակ: Սնդիկ պարունակող օրգանական միացությունն ալրում ենք թթվածնի հոսանքում: Ալրման խողովակում որպես կատալիզատոր-օքսիդիչ օգտագործել ենք կալիումի պերմանգանատի ջերմալին քայքայման պրոդուկտը՝ նստեցրած 100 մմ երկարությամբ ասբեստի վրա, որը տաքացվում է 400—450°: Այս պայմաններում սնդիկը փոխարկվում է սնդիկի օքսիդի և բռնվում է կատալիզատորի կողմից: Կատալիզատորը բռնում է նաև ալրման արդյունքի մեջ եղած հալոգեններն ու թթվալին օքսիդները: Ածխածինը և ջրածինը որոշում ենք սովորական՝ կշռալին եղանակով: Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը 0,3% է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Frankland, B. F. Duppa, Lieb., Ann. 130, 107 (1864); A. Abelman, Ber., 47, 2935 (1914); M. Böttius, J. prakt. Chem. N. F., 150, 279 (1938); M. O. Коршун, E. B. Лазровская. ЖАХ 3, 329 (1948); M. O. Коршун, ЖАХ, 7, 101 (1952); M. O. Коршун, Н. С. Шевелева, Н. Э. Гельман, ЖАХ, 15, 99 (1960); T. F. Holmes, A. Lauder, Analyst 90, 307 (1965).
2. а) А. И. Лебедева, К. Ш. Крамер, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1305; V. Pechanec, J. Horacek, Coll., 27, 232 (1962). б) А. И. Лебедева, Е. Ф. Федорова, ЖАХ, 16, 87 (1961); V. Pechanec, Coll., 27, 2009 (1962).
3. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).

УДК 537.311+546.32+546.33-546.34

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

VI. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$

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

Определена электропроводность расплавов электролитов, лежащих на тройной системе $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$. Составы расплавов на треугольнике были взяты на разрезах с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6=7:3$, на изоконцентрах 5% вес. Na_3AlF_6 и изоконцентрах 10 и 17% вес. K_3AlF_6 . Полученные данные показывают, что можно (с точностью примерно 10%) подсчитать значение удельной электропроводности любого состава системы по уравнению:

$$\chi = \chi \cdot a + \chi \cdot b + \chi \cdot c.$$

Электропроводность расплавленного электролита с точки зрения электролиза имеет важное значение, так как от ее значения зависит выход алюминия по току. Как уже было найдено, в бинарных системах $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ [1] удельная электропроводность калиевого криолита ниже, чем натриевого, а изотермы удельной электропроводности двойных расплавов очень резко возрастают при переходе от натриевого криолита к литиевому [2].

Данные по удельной электропроводности тройной системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ в литературе отсутствуют. Цель данной работы — показать, как изменяется удельная электропроводность расплавленного электролита в зависимости от содержания калиевого и литиевого криолитов. Составы расплавов на треугольнике были взяты на разрезах с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6=7:3$ и изоконцентрах — 5% вес. Na_3AlF_6 и изоконцентрах 10 и 17% вес. K_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Электропроводность определялась в платиновом тигле, который служил одним из электродов; вторым электродом служила платиновая проволока, опущенная в расплав. Для придания жесткости крепления платиновые проволоки проходили через фарфоровые трубки, закрепленные винтами в держателе. Наполнение ячейки расплавом производилось следующим образом. Навеска исходных компонентов предварительно расплавлялась в большом платиновом тигле. Во время из-

мерений сосуд оставался неподвижным, и путем опускания и поднятия печи на определенную высоту при помощи подъемного механизма производилось наполнение ячейки расплавом. Такой способ наполнения позволил сохранить постоянство емкости сосуда С и работать в широком интервале температур. Температура измерялась платиноплатинородневой термопарой, спай которой помещался непосредственно в расплаве. Так как электропроводность криолитов почти приближается к электропроводности металлов, то средний электрод закреплялся на таком расстоянии от дна, чтобы иметь максимальное сопротивление в ячейке.

Источником тока служил звуковой генератор (тип ЗГ-10), частота переменного тока, питающего схему моста, составляла 1000 пер/сек. Измерение электропроводности производилось мостом типа МО-47; в качестве нулевого прибора служил осциллограф марки ИНО-3М. Определение постоянной сосуда С производилось по 0,1*n* раствору хлористого калия. Так как градуирование измерительной ячейки выполнялось при температурах, отличных от температуры измерения, то вводилась поправка на расширение сосуда. Предварительно была измерена удельная электропроводность чистых криолитов (табл. 1); полученные значения хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 1

Электропроводность чистых криолитов натрия, калия, лития и фторидов лития

Соединение	Удельная электропроводность в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	
	экспериментальное значение	литературные данные
Na_3AlF_6 (1010°)	2,42	2,47 (А. И. Беляев) (1020°) 2,52 (Г. А. Абрамов) (1000°)
K_3AlF_6 (1010°)	3,20	3,00 (К. П. Баташев) (1020°)
Li_3AlF_6 (900°)	4,28	4,30 (В. П. Машовец) (900°)
Li_3AlF_6 (950°)	4,71	4,55 (В. П. Машовец) (950°)
Li_3AlF_6 (1010°)	5,14	4,05 (Г. А. Абрамов) (1000°)
LiF (900°)	5,14	—
LiF (95°O)	5,15	—

Удельная электропроводность расплавов разреза с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6 = 7:3$ (табл. 2) колеблется в пределах от 2,5 до 3,2 $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. С увеличением суммарного содержания $\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Li}_3\text{AlF}_6$ эта величина значительно возрастает (изо-

Таблица 2

Удельная электропроводность расплавов разреза $K_3AlF_6-Li_3AlF_6-7:3$

№ п/п	Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электропроводность $om^{-1} cm^{-1}$			
	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	800°	900°	950°	1000°
1	80,0	14,0	6,0	80,65	11,48	7,83	—	—	2,51	2,88
2	70,0	21,0	9,0	70,88	17,41	11,71	—	—	2,67	2,92
3	60,0	28,0	12,0	61,01	23,17	15,80	—	2,60	2,74	2,87
4	50,0	35,0	15,0	51,05	29,06	19,86	2,05	2,70	2,95	—
5	40,0	42,0	18,0	41,00	35,06	23,98	2,15	2,85	3,00	—
6	30,0	49,0	21,0	30,39	41,07	28,03	2,25	2,95	3,12	—
7	20,0	56,0	24,0	20,65	47,14	32,17	2,31	3,12	3,20	—

терма 950°) с 2,5 до 3,2 $om^{-1} cm^{-1}$. Значение удельной электропроводности при повышении температуры также возрастает. Следует отметить, что удельная электропроводность смеси криолитов во всех случаях выше, чем электропроводность чистого натриевого криолита.

Электропроводность расплавов, содержащих 10,0 и 17,0% вес. K_3AlF_6 (табл. 3) изменяется с изменением содержания литиевого криолита, причем с повышением суммарного содержания $K_3AlF_6+Li_3AlF_6$, удельная электропроводность возрастает. Аналогичная картина наблюдается и для расплавов изоконцентратов 5% вес. Na_3AlF_6 (табл. 4). Обобщая результаты измерений удельных электропроводностей расплавов с различным содержанием калиевого и литиевого криолитов, можно отметить, что удельная электропроводность смеси расплавов значительно выше, чем чистого натриевого криолита. Сказывается, по

Таблица 3

Удельная электропроводность расплавов изоконцентратов 10 и 17% вес. K_3AlF_6

№ п/п	Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электропроводность в $om^{-1} cm^{-1}$		
	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	860°	900°	950°
1	80,0	10,0	10,0	79,13	8,04	12,81	2,24	2,50	2,68
2	70,0	10,0	20,0	67,28	7,81	24,91	2,30	2,60	2,78
3	60,0	10,0	30,0	56,07	7,59	36,32	2,40	2,65	2,85
4	50,0	10,0	40,0	45,54	7,31	4,15	2,45	2,75	2,90
5	40,0	10,0	50,0	35,41	7,19	57,39	2,55	2,84	3,05
6	30,0	10,0	60,0	25,87	6,01	61,11	2,60	2,87	3,12
7	20,0	17,0	63,0	17,31	11,98	70,70	2,84	3,10	3,27
8	10,0	17,0	73,0	8,43	11,68	79,87	3,09	3,42	3,71
9	5,0	17,0	78,0	4,16	11,53	84,29	3,18	3,62	4,05

Таблица 4

Удельная электронпроводность расплавов изоконцентратов 5%₀ вес. Na₃AlF₆

Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электронпроводность в ом ⁻¹ ·см ⁻¹			
Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	860°	900°	950°	1000°
5,0	85,0	10,0	5,73	79,39	14,87	—	—	2,92	3,08
5,0	75,0	20,0	5,14	66,37	28,18	—	—	2,95	3,15
5,0	65,0	30,0	5,16	54,67	40,17	2,55	2,92	3,06	—
5,0	55,0	40,0	4,92	44,03	51,04	2,85	3,14	3,46	—
5,0	45,0	50,0	4,70	34,41	60,89	3,10	3,50	3,56	—
5,0	35,0	60,0	4,49	25,60	69,91	3,45	—	3,62	—
5,0	15,0	80,0	4,13	10,09	85,77	3,00	3,60	3,95	—

всей вероятности, более высокая подвижность калиевого и литиевого катионов при постоянном анионе AlF₆³⁻.

Для расплавов, удельная электронпроводность которых была измерена при 1000° (табл. 2 и 4), было проверено правило аддитивности (табл. 5).

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные значения удельной электронпроводности

Состав в вес. %			Удельная электронпроводность при 1000°		
Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	экспериментальные данные	расчетные значения	% ошибки
80,0	14,0	6,0	2,88	2,69	6,6
70,0	21,0	9,0	2,92	2,83	3,0
60,0	28,0	12,0	2,87	2,96	3,0
5,0	85,0	10,0	3,08	3,35	8,2
5,0	75,0	20,0	3,15	3,55	11,1

Было использовано уравнение

$$\chi_{\text{смеси}} = \chi_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} \cdot a + \chi_{\text{K}_3\text{AlF}_6} \cdot b + \chi_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} \cdot c,$$

где a , b и c — концентрации компонентов в вес. % $\chi_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$, $\chi_{\text{K}_3\text{AlF}_6}$ и $\chi_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ — удельная электронпроводность чистых компонентов. Проверка данного уравнения показала, что в пределах ошибки ~10% можно подсчитать удельную электронпроводность любого состава системы.

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

VI. Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 ՍԻՍՏԵՄԻ
ՀԱՆՈՒԹՅՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ս. ԵՅՈՅԱՆ, Ն. Գ. ԲԱՐԱՅԻՆ և Մ. Գ. ՄԱԿՆԵԼՅԱՆ

Ս Վ Ո Ւ Մ Ո Ւ Մ

Որոշված է մի շարք հալույթների տեսակարար էլեկտրահղորդականությունը, որոնց կոնային բաղադրությունը համապատասխանում է K_3AlF_6 , $\text{Li}_3\text{AlF}_6 = 7:3$ եռանկյան հատվածին. 50% Na_3AlF_6 հաստատուն բաղադրությամբ իդոկոնցենտրատին և 10 ու 17% K_3AlF_6 հաստատուն բաղադրությամբ իդոկոնցենտրատներին:

Պարզված է, որ մոտավորապես 10^6 սխալով կարելի է հաշվել ցանկացած հալույթի տեսակարար էլեկտրահղորդականությունը համաձայն ադիտիվության կանոնի՝

$$\gamma_{\text{հալույթ}} = \gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6} \cdot a + \gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} \cdot b + \gamma_{\text{LiAl}} \cdot c$$

որտեղ a , b և c -ն՝ կոմպոնենտների բաղադրություններն են կոնային $\frac{0}{10}$ -ներով, իսկ $\gamma_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$, $\gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6}$ և $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ ՝ մաքուր բաղադրիչների տեսակարար էլեկտրահղորդականությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. П. Баташев, Легкие металлы, 10, 48 (1936).
2. В. П. Машовец, В. И. Петров, ЖИХ, 11, 1695—98 (1957).
3. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Котюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Metallurgizdat, Москва, (1953).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.233+547.315.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

VII. АМИНИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА И *n*-ВИНИЛТОЛУОЛА
 В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и А. Т. БАБАЯН

Изучена реакция аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия. Установлено, что литий мало пригоден для этой реакции, а калий по каталитической активности уступает натрию.

Нами было показано, что аминирование сопряженных диенов [1—2] и активированных олефинов [3] первичными и вторичными аминами происходит исключительно легко в присутствии каталитических количеств натрия. В настоящей статье сообщается об изучении реакции аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия.

Оказалось, что для этих целей литий менее пригоден, так как в его присутствии реакция аминирования либо не идет, либо продукты получают с худшими выходами, чем при применении натрия. Так, если в присутствии натрия аминирование изопрена и *n*-винилтолуола диэтиламиноом происходит очень бурно и заканчивается за 20—30 минут, соответствующие третичные амины получают с почти количественными выходами и значительная часть натрия возвращается обратно, то в присутствии лития, последний целиком превращается и диэтиламид лития и для реакции аминирования требуется многочасовое перемешивание или нагревание реакционной смеси.

Циглером с сотрудниками было показано, что при взаимодействии стехиометрических количеств вторичного амина, лития и стирола, бутадиена или изопрена [4] получают диалкиламиды лития.



Поставленные нами аналогичные опыты с диэтиламиноом и *n*-винилтолуолом или изопреном показали, что диэтиламид лития получается с 70% выходом; при этом имеет место также и реакция аминирования, в результате чего получают соответствующие третичные амины с выходами 28,5 и 5,4%, соответственно.

Таблица

Результаты аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия

Продукты реакции	Щелочной металл/ время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	Температура плавления пикрата в °С
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Li/5	25,5	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(C_2H_5)_2NLI$	Li/5	70	—	$C_4H_{10}NLI$	—	—
* $(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Li/5	5,4	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/6	74	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(CH_3)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/5,5	88	116—119/680	$C_7H_{15}N$	1,4290	100—101
$(C_4H_9)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/8,5	53	100—105/13	$C_{13}H_{27}N$	1,4462	—
$(C_4H_9)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Na/3,5	72	85/5	$C_{13}H_{27}N$	1,4462	—
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	41	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
** $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	66	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_2H_5)_2NLI$	Li/5	70	—	$C_4H_{10}NLI$	—	—
* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	28,5	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	K/1	55	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_4H_9)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	K/5,5	42	161—162/8	$C_{17}H_{29}N$	1,4900	—

* Опыт проводился по [4].

** Опыт проведен при нагревании 66—70°.

В присутствии калия реакция аминирования изопрена и *n*-винилтолуола протекает довольно хорошо, но все же хуже, чем в присутствии натрия. Результаты аминирования изопрена, и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия приведены в таблице.

Все наши попытки осуществить аминирование изопрена и *n*-винилтолуола анилином и метиланилином в присутствии натрия, лития или калия, как на холоду, так и многочасовым нагреванием на кипящей водяной бане, не увенчались успехом.

Экспериментальная часть

Аминирование изопрена и n-винилтолуола диэтиламиноом в присутствии лития. Реакционная смесь, состоящая из 0,1 моля диэтиламина, 0,1 моля изопрена или *n*-винилтолуола и 0,014 г-ат. (0,1 г) лития перемешивалась. Через 5—10 минут весь литий исчезал, температура поднималась до 30° и в последующие 20 минут падала до комнатной. После пятичасового перемешивания смесь подвергалась перегонке. Данные приведены в таблице.

Аминирование изопрена и n-винилтолуола в присутствии каталитических количеств калия. 1-Диметиламино-3-метилбутен-2. 61,2 г (0,9 моля) изопрена и 0,5 г мелко нарезанного калия поместили в круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина.

К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 40,5 г (0,9 моля) сухого диметиламина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднялась выше $+7^{\circ}\text{C}$. После подачи всего диметиламина реакционную смесь перемешивали еще 1 час. На следующий день перегонкой реакционной смеси получено 90 г (0,8 моля, 89%) 1-диметиламино-3-метилбутена с т. кип. $116\text{--}119^{\circ}/680$ мм, n_{D}^{20} 1,429, т. пл. пикрата $100\text{--}101^{\circ}$ [1].

1-Диэтиламино-3-метилбутен-2. Реакционная смесь, состоящая из 3,4 г (0,5 моля) изопрена, 23 г (0,5 моля) диэтиламина и 0,2 г мелконарезанного калия, перемешивалась в течение 6 часов. Через 20—30 минут температура смеси поднялась до $70\text{--}75^{\circ}$, смесь сильно закипела и для умеренного течения реакции временами приходилось охлаждать водой. Перегонкой получено 52 г (0,368 моля, 74%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. $42\text{--}46^{\circ}/13$ мм n_{D}^{20} 1,4385 и т. пл. пикрата $97\text{--}99^{\circ}$ [1].

1-Дибутиламино-3-метилбутен-2. Опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что перемешивание продолжалось 8,5 часов, и с самого начала около 30 минут реакционная смесь нагревалась при $40\text{--}50^{\circ}$. Из 34 г (0,5 моля) изопрена, 65 г (0,5 моля) дибутиламина и 0,5 г мелконарезанного калия получено 52,65 г (0,267 моля, 53,4%) 1-дибутиламино-3-метилбутена-2 с т. к. $100\text{--}105^{\circ}/13$ мм, n_{D}^{20} 1,4462, d_4^{20} 0,7965. Найдено M_{R}^{D} 65,98, вычислено 65,7. Найдено %: С 79,69; Н 13,7, N 7,06. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}$. Вычислено %: С 79,18; Н 13,7; N 7,1.

*N,N-Диэтил-N- $[\beta$ -(*n*-толил)этил]амин*. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что реакционная смесь перемешивалась 1 час; при этом температура самопроизвольно поднялась до 78° . Из 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина, 11,8 г (0,1 моля) *n*-винилтолуола и 0,2 г мелконарезанного калия получено 10,5 г (0,055 моля, 55%) *N,N*-диэтил-N- $[\beta$ -(*n*-толил)этил]амина с т. кип. $120\text{--}121^{\circ}/13$ мм, n_{D}^{20} 1,4991, и т. пл. пикрата $99\text{--}100^{\circ}$ [3].

*N,N-Дибутил-N- $[\beta$ -(*n*-толил)этил]амин*. Опыт проводили аналогично предыдущему. Перемешивание продолжалось 5,5 часов. Из 11,8 г (0,1 моля) винилтолуола, 12,9 г (0,1 моля) дибутиламина и 0,2 г мелконарезанного калия получено 10,3 г (0,0417 моля, 41,7%) *N,N*-дибутил-N- $[\beta$ -(*n*-толил)этил]амина с т. кип. $161\text{--}162^{\circ}/8$ мм, n_{D}^{20} 1,490 [3].

ՉԶԱԳԻՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

VII. ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՏՈԼՈՒՈՒԻ ԱՄԻՆՈՒՄ ԻԹԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ի. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԵՅԱՆ

Ս. մ. ի. ո. թ. լ. մ

Հոգվածում նկարագրվում է իզոպրենի և վ-վինիլտոլուոլի ամինումը լիթիումի և կալիումի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ լիթիումի ներկայությամբ ամինում կամ չի կատարվում, կամ էլ ռեակցիայի պրոդուկտներն ստացվում են շատ ցածր ելքերով:

Մետաղական կալիումի ներկայությամբ այդ ռեակցիան ընթանում է բավարար, բայց ոչ այնքան լավ, ինչպես նատրիումի ներկայությամբ:

Փորձերի արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Լիթիումի և կալիումի ներկայությամբ իզոպրենին կամ վ-վինիլտոլուոլին անիլին կամ մեթիլանիլին միացնելու բոլոր փորձերը, ինչպես սառը պայմաններում, այնպես էլ եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելով, հաջողություն չունեցան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 31 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthap, A. Wenz, Lieb. Ann., 517, 64 (1934).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,4-ДИОКСИХИНОЛИНА

II. СИНТЕЗ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-3-(γ -ХЛОРКРОТИЛ)-2,4-ДИОКСИХИНОЛИНОВ И ИХ 2,4-ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, Ж. Л. БАГРАТУНИ и В. А. ГРИГОРЯН

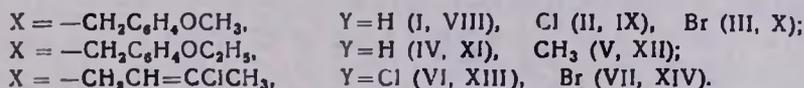
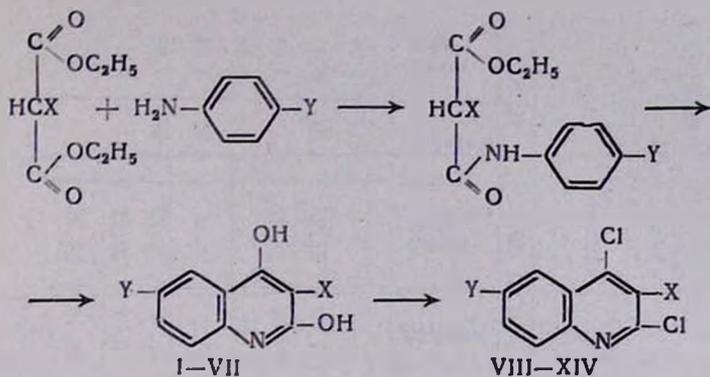
Нагреванием *п*-метоксибензилмалонового эфира до 220° в вазелиновом масле с анилином, *п*-хлоранилином и *п*-броманилином получены 2,4-диокси-3-(*п*-метоксибензил)-хинолин (I) и его 6—Cl (II) и 6—Br (III) производные, а нагреванием *п*-этоксисбензилмалонового эфира с анилином и *п*-толуидином — 2,4-диокси-3-(*п*-этоксисбензил)-хинолин (IV) и его 6—CH₃ (V) гомолог. Такой же термической циклизацией γ -хлоркротилмалонового эфира с *п*-хлоранилином и *п*-броманилином получены соответственно: 2,4-диокси-3(γ -хлоркротил)-6-хлорхинолин (VI) и 2,4-диокси-3 (γ -хлоркротил)-6-бромхинолин (VII). 2,4-Диоксихинолины под действием хлорокиси фосфора превращены в соответствующие 2,4-дихлорхинолины. Таким путем получены 2,4-дихлорпроизводные 3-(*п*-метоксибензил) — (VIII), 3-(*п*-метоксибензил)-6-хлор — (IX), 3-(*п*-метилбензил)-6-бром — (X), 3-(*п*-этоксисбензил)—(XI), 3-(*п*-этоксисбензил)-6-метил—(XII), 3-(γ -хлоркротил)-6-хлор — (XIII) и 3-(γ -хлоркротил)-6-бром — (XIV)-хинолинов.

Ранее одним из нас совместно с Григоряном и Погосяном был синтезирован ряд новых производных 3-(γ -хлоркротил)-2,4-диоксихинолина [1]. В данном сообщении частично заполняется прежний ряд и одновременно положено начало синтезу нового ряда производных 2,4-диоксихинолина, в которых в положение-3 введены *п*-алкоксибензильные радикалы. Исходными веществами для получения указанных 2,4-диоксихинолинов, как и ранее [1], служат монозамещенные малоновые эфиры и ароматические первичные амины со свободным орто-положением. В данной работе в качестве исходных веществ использованы *п*-метокси- и *п*-этоксисбензилмалоновые эфиры и γ -хлоркротилмалоновый эфир, а в качестве ароматического амина — анилин, *п*-толуидин, *п*-хлоранилин и *п*-броманилин.

Данные о полученных диоксихинолинах приведены в таблице 1.

С помощью хлорокиси фосфора указанные 2,4-диоксихинолины превращены в 2,4-дихлорхинолины (см. табл. 2).

Проделанную работу в общих чертах можно представить в следующем виде:



Экспериментальная часть

3,6-Дизамещенные-2,4-диоксихинолины. В 250 мл трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, нисходящим воздушным холодильником (40 см), верхний конец которого соединен с наклонно поставленным водяным холодильником (для конденсирования удаляющихся паров этанола), а также термометром, доходящим до дна колбы, помещают 50 мл вазелинового масла и нагревают до 150°, поддерживая эту температуру в течение 10—15 минут, прибавляют 0,11 моля монозамещенного малонового эфира и 0,1 моля ароматического амина. Затем смесь нагревают в течение 1 часа, доводя температуру смеси до 210—220°. После охлаждения смесь фильтруют, фильтр промывают бензином (с т. кип. до 80°) и перекристаллизовывают из спирта. Полученные 2,4-диоксихинолины — белые кристаллические вещества; выходы, константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

3,6-Дизамещенные-2,4-дихлорхинолины. Смесь 0,1 моля соответствующего 3,6-дизамещенного-2,4-диоксихинолина и 15 мл хлорокси фосфора нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Затем из смеси под уменьшенным давлением (водоструйный насос) удаляют излишек хлорокси фосфора, к остатку в колбе прибавляют лед, хорошо перемешивают с оставшимся маслом и оставляют на ночь. На следующий день фильтрованием отделяют осадок, а фильтрат, осторожно подщелачивая, экстрагируют эфиром. После удаления эфира осадок присоединяют к фильтру и перекристаллизовывают из 50% спирта. Полученные 3,6-дизамещенные-2,4-дихлорхинолины — белые кристаллические вещества, хорошо растворяются в спирте. Константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

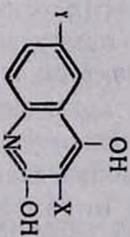
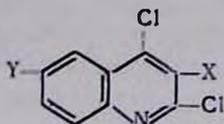


Таблица 1

X	Y	Выход в %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	% С		% Н		% Cl (Br)		% N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	H	61,8	215	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	73,41	72,59	5,41	5,33	—	—	5,13	4,98
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	Cl	66,0	210	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$	64,81	64,65	4,62	4,43	11,09	11,25	4,57	4,43
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	Br	74,4	216	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Br}$	56,47	56,66	3,98	3,61	22,34	22,22	3,72	3,61
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	H	65,1	220	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	73,12	73,22	6,01	5,75	—	—	4,93	4,74
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	CH_3	51,2	230	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	73,91	73,78	6,27	6,15	—	—	4,67	4,53
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	Cl	68,5	217	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}_2$	55,13	54,93	4,05	3,87	25,12	25,22	5,27	4,93
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	Br	57,2	236	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{ClBr}$	47,05	47,49	3,44	3,34	10,92	10,81	—	—
									24,46	24,35		

Таблица 2



X	Y	Выход в %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	% Cl		% Br	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	H	75,6	87	C ₁₇ H ₁₃ NOCl ₂	22,06	22,32	—	—
CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	Cl	65,7	84	C ₁₇ H ₁₂ NOCl ₃	29,97	30,2	—	—
CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	Br	70,0	126	C ₁₇ H ₁₂ NOCl ₂ Br	17,52	17,88	19,93	20,15
CH ₂ C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	H	71,8	106	C ₁₈ H ₁₆ NOCl ₂	21,1	21,32	—	—
CH ₂ C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	CH ₃	68,9	112	C ₁₉ H ₁₇ NOCl ₂	20,23	20,52	—	—
CH ₂ CH=CClCH ₃	Cl	72,9	148	C ₁₃ H ₉ NCI ₄	43,92	44,23	—	—
CH ₂ CH=CClCH ₃	Br	68,1	152	C ₁₃ H ₉ NCI ₂ Br	29,41	29,16	22,1	21,88

2,4-ԴԻՕՔՍԻԻՆՈԼԻՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐ

II. 6-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ 3-(պ-ԱԼԿՓՍԻՔՆԶԻԼ)-3-(γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-2,4-ԴԻՕՔՍԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ 2,4-ԴԻՔԼՈՐԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. Վ. ԳՅՈՒԼՐՈՒԳԱՂՅԱՆ, Ժ. Լ. ԲԱԳՐԱՏՈՒՆԻ ԵՎ Վ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մենք սինթեզել ենք 3-(γ-քլորկրոտիլ)-2,4-խինոլինադիոլի մի շարք նոր ածանցյալներ: Ներկա հաղորդման մեջ մասամբ լրացվում է նախորդ շարքը և սկիզբ է դրվում 2,4-խինոլինադիոլների նոր շարքի սինթեզին, որոնց մեջ երրորդ դիրքում կանգնած են պ-ալկոքսիբենզիլ ռադիկալներ:

Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք, բացի γ-քլորկրոտիլմալոնաթրթվական էսթերից, նաև պ-մեթօքսի- և պ-էթօքսիբենզիլմալոնաթրթուների էսթերները, իսկ որպես արոմատիկ ամին՝ անիլինը, պ-տոլուիդինը, պ-քլորանիլինը և պ-բրոմանիլինը:

Սինթեզված խինոլինադիոլները և նրանց մասին եղած տվյալները բերված են 1 աղյուսակում: Ստացված դիոլների վրա ֆոսֆորի օքսիքլորիդով ազդելով, նրանց փոխարկել ենք համապատասխան 2,4-դիքլոր-խինոլինների, որոնց մասին ստացված տվյալները ամփոփված են 2 աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюлбудагян, В. А. Григорян, А. А. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 223 (1964).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *п*-ФЕНАНТРОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, Е. Е. КАПЛАНЯН и В. А. ГРИГОРЯН

2-Метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-аминохинолин (I), взаимодействуя с ацетоуксусным эфиром, образует β -[2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-хинолиламино]-кротоновый эфир (II), который циклизацией превращается в 3,8-диметил-2-(γ -хлоркротил)-1,10-диокси-*п*-фенантролин (III). Последний синтезирован также и другим путем: 2-метил-4-окси-6-аминохинолин введен в реакцию с α -(γ -хлоркротил) ацетоуксусным эфиром и полученный α -(γ -хлоркротил)- β -[2-метил-4-окси-6-хинолиламино]-кротоновый эфир (IV) термической циклизацией превращен в III. I, вступая в реакцию с α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусным эфиром, образует α -(γ -хлоркротил)- β -[2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-хинолиламино]-кротоновый эфир (V), который при термической циклизации превращается в 1,10-диокси-3,8-диметил-2,9-ди-(γ -хлоркротил)-*п*-фенантролин (VI). *п*-Фенилендиамин, взаимодействуя с α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусным эфиром, образует двойной анил (VII), который при дальнейшей циклизации также превращается в VI. При этой реакции получается также некоторое количество I.

В поисках биологически активных веществ, в частности антималярийных и трипаноцидных препаратов [1], синтез 6-амино-4-хинальдинола и его производных представлял определенный интерес.

Аминогруппа в положении 6-хинолинового кольца показывает все свойства, присущие ароматическим первичным аминам, как-то: способность к алкилированию, ацилированию, диазотированию и т. д. [2]. Одним из нас, совместно с Калдрикян, ранее был синтезирован 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-аминохинолин [3]. Интересно было, используя его аминогруппу в шестом положении и замыкая второе пиридиновое кольцо, получить 5,6,3',2'-пиридохинолин (*п*-фенантролин). С другой стороны, можно было, используя *п*-фенилендиамин, получить дианил за счет двух аминогрупп и, одновременно замыкая два пиридиновых кольца, получить тот же самый 5,6,3',2'-пиридохинолин.

Осуществляя поставленную выше задачу, мы ввели 3-(γ -хлоркротил)-6-амино-4-хинальдинол (I) в реакцию с ацетоуксусным эфиром и полученный α (2-метил)-3-(γ -хлоркротил)-(4-окси-6-хиноламино)-кротоновый эфир (II) подвергли термической циклизации. Получили 1,10-диокси-3,8-диметил-2-(γ -хлоркротил)-*п*-фенантролин (III). Строение данного *п*-фенантролина (III) доказано встречным синтезом. С этой целью был синтезирован 2-метил-4-окси-6-аминохинолин [4] и введен в реакцию с α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусным эфиром, а затем полученный α -(γ -хлоркротил)- β -(2-метил-4-окси-6-хинолиламино)кротоновый эфир (IV) был подвергнут термической циклизации. Этим путем также получен соответствующий *п*-фенантролин (III) (схема I).

Нами был синтезирован также 1,10-диокси-3,8-диметил-2,9-ди-(γ -хлоркротил)-*p*-фенантролин (VI) двумя путями. Сначала I вводили в реакцию с α -(γ -хлоркротил)-ацетоуксусным эфиром, полученный анил α -(γ -хлоркротил)- β -[2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-хинолиламино]-кротоновый эфир (V) подвергли дальнейшей циклизации. Получили *p*-фенантролин (VI). Последний был получен также встречным синтезом, исходя из *p*-фенилендиамина и α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусного эфира. Подвергая циклизации двойной анил фенилендиамина (VII), получили тот же *p*-фенантролин (VI). Смешанные пробы образцов (III) и (VI), полученных разными путями, депрессии температур плавления не дали. При синтезе *p*-фенантролина (VI) на базе фенилендиамина получено некоторое количество 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-аминохинола (I), который хорошо растворяется в воде и этим путем отделяется от VI. Прделанная работа представлена в схеме 1.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир β -[2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-хинолиламино]кротоновой кислоты (II). В 250 мл круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и нисходящим холодильником, помещалось 2,63 г (0,01 моля) 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-аминохинолина (I), 1,3 г (0,01 моля) ацетоуксусного эфира, 100 мл метилового спирта и 2 капли соляной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане около 10 часов. После охлаждения осадок отделен фильтрованием и перекристаллизован из метанола. Белые кристаллы с температурой плавления 258°. Выход составляет 3,25 г (86,8%) Найдено %: N 7,53; Cl 9,61. $C_{20}H_{23}N_2O_3Cl$. Вычислено %: N 7,47; Cl 9,48.

*3,8-Диметил-2-(γ -хлоркротил)-1,10-диокси-*p*-фенантролин (III)*. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром, доходящим до дна колбы и двумя воздушными холодильниками, верхний конец одного из которых присоединен к обратному водяному холодильнику, а верхний конец второго расширен в виде воронки, наливают около 50 мл вазелинового масла. К вазелиновому маслу, нагретому до 250°, через открытый воздушный холодильник в течение 5 минут прибавляют 3,75 г (0,01 моля) II и, энергично перемешивая смесь, поддерживают температуру 250° еще 5 минут. После охлаждения смесь отфильтровывают, осадок промывают легкой бензиновой фракцией (до 80°) и перекристаллизовывают из спирта. Получены желтоватые кристаллы с температурой плавления 328°. Выход составляет 2,11 г (64,23% от теоретического). Найдено %: N 8,27; Cl 10,43; $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$. Вычислено %: N 8,52; Cl 10,80.

Этиловый эфир α -(γ -хлоркротил)- β -(2-метил-4-окси-6-хинолил-амино)-кротоновой кислоты (IV). В 250 мл круглодонной колбе,

присоединенную через водоотделитель к обратному холодильнику, было налито 5,22 г (0,03 моля) 2-метил-4-окси-6-аминохинолина, 6,56 г (0,03 моля) α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусного эфира, 50 мл абсолютного бензола и 3—4 капли ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане около 8 часов, пока отделилось необходимое количество воды (0,5 мл). Затем под уменьшенным давлением отогнан бензол и остаток перекристаллизован из спирта; получены желтоватые кристаллы (IV) с температурой плавления 273°. Выход составляет 6,68 г (67,8%). Найдено %: N 7,63; Cl 9,23; $C_{20}H_{23}N_2O_3Cl$. Вычислено %: N 7,48; Cl 9,48. IV, подобно II, подвергнуто циклизации в вазелиновом масле. Полученный продукт после очистки плавился при 328°; смешанная проба с III депрессии не дала.

Этиловый эфир α -(γ -хлоркротил)- β -(2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-окси-6-хинолиламино)кртоновой кислоты (V). Эфир (V) получен аналогично эфиру II. С этой целью 7,87 г (0,03 моля) I, было введено в реакцию с 7,2 г (0,033 моля) α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусного эфира. Полученный продукт — белые кристаллы (из метанола) с температурой плавления 232°. Выход 11,02 г (79,4%). Найдено %: N 6,33; Cl 15,12; $C_{24}H_{28}N_2O_4Cl_2$. Вычислено %: N 6,05; Cl 15,33.

*1,10-Диокси-3,8-диметил-2,9-ди-(γ -хлоркротил)-*n*-фенантролин (VI)*. V подвергнуто циклизации, подобно II, в смеси дифенила и дифенилового эфира при температуре кипения смеси (250°). Из 9,26 г (0,02 моля) V получено 6 г сероватого цвета кристаллов (из спирта) с температурой плавления 313°. Выход составляет 72,02%. Найдено %: N 6,89; Cl 16,84; $C_{22}H_{22}N_2O_4Cl_2$. Вычислено %: N 6,71; Cl 17,03.

*Двойной анил α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусного эфира с *n*-фенилендиамином (VII)*. Смесь 10,8 г (0,1 моля) *n*-фенилендиамина, 52,44 г (0,24 моля) α -(γ -хлоркротил)ацетоуксусного эфира, 1 мл соляной кислоты и 100 мл метилового спирта кипятилась на водяной бане около 10 часов и была оставлена на ночь. После фильтрования осадок перекристаллизован из этилацетата. Белые кристаллы, т. пл. 112°, выход 38,9 г (76,5%). Найдено %: N 5,78, Cl 13,61; $C_{26}H_{34}N_2O_4Cl_2$. Вычислено %: N 5,50, Cl 13,94. 10,18 г (0,02 моля) VII циклизированы подобно V. Полученный продукт — серые кристаллы, т. пл. 313° (из спирта). Выход очищенного продукта 5,61 г (67,3% от теоретического). При определении температуры плавления смешанная проба с VI депрессии не дала.

При частичной перегонке маточного раствора и повторной очистке получилось около 1,4 г белых кристаллов, которые были идентичны I.

պ-Ֆենաներոլինի նոր ևսանճՅԱԼՆԵՐ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Ե. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ և Վ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք սինթեզել էինք 2-մեթիլ-3-(γ -քլորկրոտիլ)-1-օքսի-6-ամինախինոլին (I): Հետաքրքիր էր օգտագործել նրա β -NH₂ խումբը որպես արոմատիկ ամինախումբ և խինոլինի կորիզի վրա գոյացնել պիրիդինի նոր օղակ, այսինքն, անցնել պիրիդախինոլինի (պ-ֆենանտրոլինի):

Իրականացնելով այս միտքը, մենք 1-ը ռեակցիայի մեջ մտցրեցինք ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ: Ստացված β -[2-մեթիլ-3-(γ -քլորկրոտիլ)-4-օքսի-6-խինոլիլամինա]կրոտոնաթթվի էսթերը (II) ենթարկելով թերմիկ ցիկլիզացիայի, փոխարկվել է 3,8-դիմեթիլ-2-(γ -քլորկրոտիլ)-1,10-դիօքսի-պ-ֆենանտրոլինի (III): Վերջինս սինթեզել ենք նաև 2-մեթիլ-4-օքսի-6-ամինախինոլինը α -(γ -քլորկրոտիլ)ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով և ստացված անիլը (IV) ցիկլիզացիայի ենթարկելով:

1-ը ռեակցիայի մեջ մտցնելով α -(γ -ացետոքացախաթթվի հետ, ստացել ենք V, որը թերմիկ ցիկլիզացիայի ճանապարհով փոխարկել ենք 1,10-դիօքսի-3,8-դիմեթիլ-2,9-դի-(γ -քլորկրոտիլ)-պ-ֆենանտրոլինի (VI):

պ-Ֆենիլենդիամինը ռեակցիայի մեջ մտցնելով ավելցուկով վերցրած α -(γ -քլորկրոտիլ)-ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ, ստացել ենք դիամինին համապատասխանող կրկնակի անիլը, որը ցիկլիզացիայի ենթարկելիս փոխարկվում է VI-ի: Ընդ սմին, որոշ քանակությամբ ստացվում է նաև I:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. S. Kaustva, J. Sc. Ind. Research 14c, 187 (1955); [C. A., 50, 1152^b (1956)].
2. J. N. Ashley, M. Davls, J. Chem. Soc., 1957, 812; B. P. Bangdivala, C. M. Desai, J. Ind. Chem. Soc., 31, 688 (1954).
3. Л. В. Гюльбудагян, М. А. Калдрикян, Научные труды ЕГУ, 60, 67 (1957).
4. М. В. Рубцов, В. И. Бунина, ЖОХ, 14, 1129 (1944).

УДК 547.269.351 + 547.852.2

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

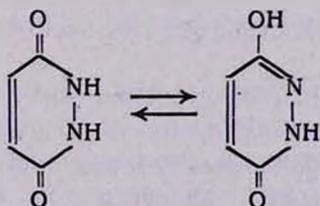
I. 2,3-ДИГИДРО-3-КЕТО-6-ПИРИДАЗИНИЛОВЫЕ И 2,3-ДИГИДРО-2-ФЕНИЛ-
 -3-КЕТО-6-ПИРИДАЗИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН, Г. Т. ЕСАЯН И Н. Р. ПОСТОЯН

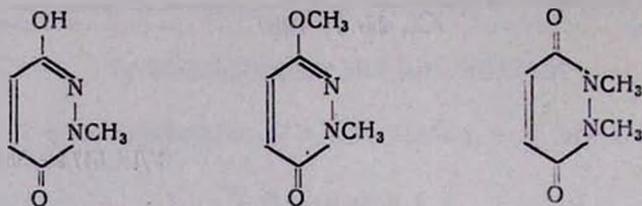
Изучена реакция некоторых сульфохлоридов с малеиновым гидразидом и N-фенилмалеиновым гидразидом в щелочной среде. Показано, что последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот, соответственно. Строение синтезированных соединений доказано гидролизом и данными ИК спектроскопии.

Ранее было показано [1], что при взаимодействии сульфохлоридов с подвергающимся кето-енольной таутомерии дикетоном — димедоном в щелочной среде образуются O-производные енола димедона—эфиры сульфокислот.

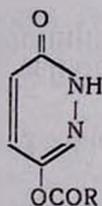
Представлялось интересным изучить реакцию сульфохлоридов с различными енолизирующимися гетероциклическими соединениями, имеющими различные заместители в гетероцикле. В настоящей работе изучена реакция хлорангидридов различных сульфокислот с двумя такими гетероциклическими карбонильными соединениями — малеиновым гидразидом и N-фенилмалеиновым гидразидом. Первый, согласно литературным данным, в кристаллическом состоянии бывает в оксипиридазиновой форме [2]:



Из литературы известно [3], что при метилировании малеинового гидразида диметилсульфатом, в зависимости от условий реакции, могут образоваться продукты O- или N-алкилирования:

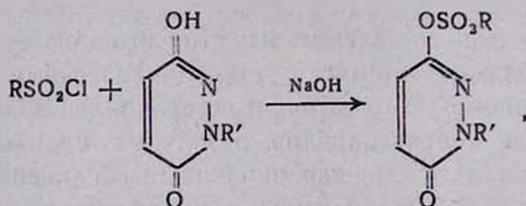


Известно также, что при воздействии хлористого бензоила и хлорангидридов других карбоновых кислот на гидразид малеиновой кислоты получают соответствующие *O*-ацилированные производные строения [4]



На основании этих данных можно было предполагать, что при взаимодействии с сульфохлоридами малеиновый гидразид будет вступать в реакцию в енольной форме с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазиниловых эфиров соответствующих сульфокислот, что и подтвердилось.

Из другого гетероциклического дикарбонильного соединения — *N*-фенилмалеинового гидразида аналогично получены 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазиниловые эфиры тех же сульфокислот:



где $R = C_2H_5, C_3H_7, n-C_4H_9, \text{изо-}C_4H_9, \text{изо-}C_5H_{11}, C_6H_5, C_6H_5CH_2,$
 $n-CH_2C_6H_4, n-ClC_6H_4, n-NO_2C_6H_4; R' = H, C_6H_5.$

Выходы синтезированных сульфэфиров составляют 65—90% ($R' = H$) и 45—90% ($R' = C_6H_5$).

С целью подтверждения строения полученных продуктов был проведен щелочной гидролиз продукта взаимодействия малеинового гидразида с бензолсульфохлоридом. В результате гидролиза были выделены исходный гидразид и калиевая соль соответствующей сульфокислоты.

ИК-спектры также подтвердили образование *O*-производных. В ИК-спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для группы OSO_2 — 1180—1200 cm^{-1} и 1330—1420 cm^{-1} . Хорошо известно, что гидразид малеиновой кислоты (ГМК) является регулятором роста растений и обладает сильными гербицидными свойствами.

Для многих его производных также характерна высокая физиологическая активность — цитостатическое, стимулирующее и регулирующее действие на растения [5, 6]. Кислотные остатки многих алкансульфокислот дают начало физиологически активным веществам [7]. На основании этих данных можно ожидать, что синтезированные нами эфиры могут представить интерес как биологически активные соединения.

Экспериментальная часть

Алифатические сульфохлориды получены по известному методу — хлорированием соответствующих тиоцианатов в водной среде [8]. Бензолсульфохлорид получен хлорированием хлористого S-бензилтиуриония [8].

Малеиновый гидразид получен по известному методу — взаимодействием малеинового ангидрида с сернокислым гидразином [5]. N-Фенилмалеиновый гидразид — из малеинового ангидрида и фенилгидразина [9].

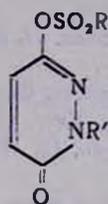
Взаимодействие сульфохлоридов с гидразидом малеиновой кислоты. Смесь эквимолекулярных количеств сульфохлорида малеинового гидразида и едкого натра в виде 10%-ного водного раствора нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 6—10 часов. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт водой, высушен на воздухе и перекристаллизован из этанола. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Взаимодействие сульфохлоридов с N-фенилгидразидом малеиновой кислоты. Реакция проводилась с теми же соотношениями компонентов, в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, при температуре кипения реакционной смеси в течение 12—18 часов. Продукт реакции обрабатывался как в предыдущем случае (см. табл. 2).

Все синтезированные эфиры представляют собой белые кристаллические вещества, стойкие к воздействию воздуха, растворимые в ацетоне и эфире, практически нерастворимые в воде и холодном спирте.

Гидролиз 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфокислоты. Смесь 1,3 г сульфозэфира и 0,3 г едкого кали в 10 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение четырех часов. Кристаллический осадок отфильтрован, высушен на воздухе. Вес 1 г; растворим в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь. С хлористоводородной солью S-бензилизотиомочевинины дает осадок с т. пл. 142—143°; по литературным данным, продукт присоединения соли бензолсульфокислоты к S-бензилизотиомочевине плавится при 144° [10]. Из фильтра после выпаривания спирта осели кристаллы, по свойствам (не

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Т. пл. в °С	Выход п. о/о	% S		% N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	145	80	11,61	11,42	10,42	10,00
C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ N ₂ S	115	50	11,04	10,83	9,03	9,50
н-С ₄ H ₉	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₂ S	160	45	10,80	10,90	10,00	9,95
изо-С ₅ H ₁₁	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ N ₂ S	198	81	9,58	9,93	8,05	8,70
C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	78—80	80	10,00	9,75	8,53	8,50
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₂ S	75	60	9,30	9,36	8,00	8,18
п-СН ₂ С ₆ H ₄	C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N ₂ S	69—70	88	9,00	9,36	8,13	8,18
п-NO ₂ С ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₁ O ₆ N ₂ S	112	62	8,80	8,50	11,53	11,20

плавятся и не разлагаются при нагревании до 300°, плохо растворяются в холодной воде и в обычных органических растворителях) и по содержанию азота (найдено 24,85%, вычислено 25,00%) соответствующие малеиновому гидразиду.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1966

ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻԼ ԵՌԻՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

1. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒԼՖՈԹԻՐԻՆԵՐԻ 2,3-ԴԻԶԻԴՐՈ-3-ԿԵՏՈ-6-ՊԻՐԻԴԱԶԻՆԻԼԱՏԻՆ և 2,3-ԴԻԶԻԴՐՈ-2-ՖԵՆԻԼ-3-ԿԵՏՈ-6-ՊԻՐԻԴԱԶԻՆԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Գ. Ա. ԳԱՂՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՔԱԼՅԱՆ, Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ և Ն. Ռ. ՓՈՍՏՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի շարք սուլֆոթիուրիդների ռեակցիան մալեինաթթվի հիդրազիդի և N-ֆենիլմալեինաթթվի հիդրազիդի հետ: Ցուլց է տրված, որ վերջինները ռեակցիայի մեջ են մտնում ենուլային ձևով և 75—90% էլքով առաջացնում համապատասխան սուլֆոթիուրիդների 2,3-դիհիդրո-3-կետո-6-պիրիդազինիլային և 2,3-դիհիդրո-2-ֆենիլ-3-կետո-6-պիրիդազինիլային էսթերներ:

Մինթեզված միացութիւնների կառուցվածքը հաստատված է հիդրոլիզով և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН АрмССР, 38, 301 (1964).
2. J. Druy, K. Meler, K. Eichenberger, Helv. Chim. Acta, 37, 121 (1954).
3. K. Eichenberg, A. Stachelin, J. Druy, Helv. Chim. Acta, 37, 837 (1954).
4. D. Stefaneu, L. Howard, J. Org. Chem., 19, 115 (1954). Пат. США 2614917 [С. А. 47, 18891 (1953)].
5. Ю. А. Баксаков, Н. Н. Мельников, Хим. пром., 3, 160 (1958).
6. E. Kähle, R. Wegler, Domak G., Пат. ФРГ 1008739 [С. А., 53, 18071b (1959)].
7. О. Ф. Ларионов, Хим. наука и пром., 1, 433 (1955).
8. T. V. Johnson, J. V. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
9. J. Druy, Helv. Chim. Acta, 37, 510 (1954).
10. J. J. Donleavy, J. Am. Chem. Soc., 58, 1004 (1936).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК. 543.062+546.57+547.979.7

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ
 С ПОМОЩЬЮ ХЛОРОФИЛЛОВ РАСТЕНИЙ

Г. А. КАМАЛЯН

Исследовано поглощение серебра хлорофиллом из синтетических растворов. Установлено, что, серебро поглощается хлорофиллом на 100%; максимальное поглощение наблюдается при pH 4—5; наличие в растворах катионов меди, свинца селена и теллура не влияет на поглощение серебра.

Новый способ поглощения серебра хлорофиллом может успешно применяться не только в металлургической промышленности, но и в пробирном анализе.

При переработке металлургического сырья в цветной металлургии получают промежуточные продукты, которые подлежат дальнейшей обработке с целью извлечения из них ценных компонентов. В частности, после электрорафинировки меди получают шламы (исходное сырье для извлечения редких, рассеянных и благородных металлов). Существует ряд способов комплексной переработки указанных шламов [1]. В отношении извлечения серебра эти способы имеют ряд недостатков, которые приводят к удорожанию процесса. В связи с этим, остается актуальным проведение поисковых исследований по изысканию новых способов переработки продуктов металлургического передела.

В данной статье приводится материал по извлечению серебра из шламов Алавердского медно-химического комбината и из других серебросодержащих растворов при помощи хлорофиллов растений. Сущность способа заключается в следующем: шлам растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте. Получаемая пульпа фильтруется. В фильтрат добавляется спиртовый раствор хлорофилла, и смесь перемешивается. Образуется осадок темнокоричнивого цвета, при помощи плавки которого получается металлическое серебро.

Хлорофилл по своей химической структуре является природным катионитом в магниевой форме, который, как показал ряд лабораторных экспериментов, селективно поглощает катионы серебра.

Для проведения лабораторных опытов раствор хлорофилла приготавливался путем протирания листьев дерева или травы в ступке с измельченным стеклом, или же пропусканием через мясорубку. Протертая зелень перемешивалась и растворялась в этиловом спирте. Поглощение серебра проводилось из водных растворов азотнокислого серебра и из кислых растворов шламов медноэлектролизных ванн Алавердского медно-химического комбината, статическим методом. В качестве поглотителя был взят спиртовый раствор хлорофилла, с

концентрацией 5,0 г/л. Обменная емкость хлорофилла определялась по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которая составляла 180—220 мг/г.

Результаты поглощения серебра из водных растворов азотнокислого серебра приведены в таблице 1. Эти данные показывают, что поглощение серебра хлорофиллом (обменная емкость) зависит от концентрации исходного раствора. С повышением концентрации серебра в растворе увеличивается емкость хлорофилла.

Таблица 1

Зависимость поглощения серебра хлорофиллом от концентрации исходного раствора

Концентрация Ag в исходном растворе в мг/л	Кол-во исходного раствора в мл	Кол-во Ag в исходном растворе в мг	Расход хлорофилла в г	Кол-во извлеченного Ag в мг	Количество Ag, извлеченного хлорофиллом	
					к весу сухого хлорофилла, %	мг-экв/г
108,0	100,0	10,80	0,25	10,79	4,32	0,4
432,0	100,0	43,20	0,25	42,70	17,08	1,56
432,0	100,0	43,20	0,50	43,20	—	—
1080,0	100,0	108,00	0,25	51,87	20,76	1,92
1080,0	100,0	108,00	0,50	92,80	18,56	1,70
1080,0	100,0	108,00	0,75	108,00	14,50	1,34
5400,0	100,0	540,00	0,25	89,75	35,88	3,3
5400,0	100,0	540,00	0,50	129,95	26,00	2,4
5400,0	100,0	540,00	0,75	172,06	23,00	2,2
5400,0	100,0	540,00	1,00	220,00	22,00	2,0

Было изучено влияние катионов меди на поглощение серебра из растворов хлорофиллом.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние катионов меди на поглощение серебра из растворов хлорофиллом

Концентрация металлов в исходном растворе, мг/л		Кол-во исходного раствора, мл	Количество металлов в исходном растворе, мг		Расход хлорофилла, г	Количество металлов в растворе после поглощения хлорофиллом, мг		Извлечение серебра из раствора хлорофилла, %
Ag	Cu		Ag	Cu		Ag	Cu	
3170,0	1313,3	10,0	31,70	13,13	0,25	—	13,10	100,0
3170,0	2626,6	10,0	31,70	26,26	0,25	—	26,22	100,0
1585,0	3940,0	10,0	15,85	39,40	0,25	—	39,20	100,0
3170,0	3940,0	10,0	31,70	39,40	0,25	—	39,20	100,0
1080,0	317,5	100,0	108,0	31,75	0,75	—	31,70	100,0
1080,0	1314,0	100,0	108,0	131,4	0,75	—	131,0	100,0
1080,0	2628,0	100,0	108,0	262,8	0,75	1,5	260,4	98,7
1080,0	5256,0	100,0	108,0	525,6	0,75	2,2	521,8	98,0

Данные таблицы 2 показывают, что хлорофилл не поглощает ионов меди и они, следовательно, не влияют на процесс поглощения серебра хлорофиллом.

Было изучено также влияние pH растворов на обменную емкость хлорофилла. Растворы подкислялись азотной кислотой для изменения pH. Влияние pH раствора на поглощение катионов серебра хлорофиллом показано в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Влияние pH раствора на поглощение катионов серебра хлорофиллом

pH раствора	Количество исходного раствора, мл	Количество Ag в исходном растворе, мг	Расход хлорофилла, г	Количество извлеченного Ag, мг	Извлечение Ag %/о
5	100	54,0	0,25	54,0	100,0
4	100	54,0	0,25	54,0	100,0
3	100	54,0	0,25	53,9	99,81
2	100	54,0	0,25	53,4	98,88
1	100	54,0	0,25	52,08	96,44
5	100	108,0	0,75	108,0	100,0
4	100	108,0	0,75	108,0	100,0
3	100	108,0	0,75	107,89	99,89
2	100	108,0	0,75	107,50	99,50
1	100	108,0	0,75	106,30	98,50

Таблица 4

Влияние pH раствора меди и серебра на поглощение катионов серебра хлорофиллом

pH раствора	Количество исходного раствора, мл	Кол-во металлов в исходном растворе, мг		Расход хлорофилла, г	Кол-во металлов в растворе после поглощения хлорофиллом, мг		Извлечение Ag из раствора хлорофиллом %/о
		Ag	Cu		Ag	Cu	
5	100	54,0	15,0	0,25	—	15,0	100,0
4	100	54,0	15,0	0,25	—	15,0	100,0
3	100	54,0	15,0	0,25	0,2	15,0	99,60
2	100	54,0	15,0	0,25	0,7	14,9	98,70
1	100	54,0	15,0	0,25	2,0	14,5	96,30
5	100	108,0	262,8	0,75	1,8	260,4	98,30
4	100	108,0	262,8	0,75	2,0	260,0	98,10
3	100	108,0	262,8	0,75	2,6	260,0	97,60
2	100	108,0	262,8	0,75	3,0	259,8	97,20
1	100	108,0	262,8	0,75	3,54	260,0	95,80

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что хлорофилл поглощает серебро из растворов в интервале рН от 1 до 5, но максимальной обменной емкостью хлорофилл обладает в области рН 4—5.

Результаты поглощения серебра из азотнокислых растворов Алавердских шламов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Поглощение серебра из азотнокислых растворов алавердских шламов*
хлорофиллом растений

Количество элементов в исходном растворе, мг						Расход хлорофилла, г	Кол-во извлеченного Ag, мг	Извлечение Ag, %/о
Ag	Cu	Pb	Zn	Se	Te			
62,0	437,0	53,0	2,0	4,3	4,0	0,5	61,5	99,2
63,0	461,0	54,0	2,2	2,9	5,2	0,5	61,4	97,4
115,0	594,0	21,0	10,2	5,2	2,8	0,75	106,2	92,3
135,0	480,0	18,0	0,04	0,05	0,05	1,0	133,2	98,6

* 1 г шлама растворен в 25 мл азотной кислоты, разведенной в соотношении 1:2, и раствор доведен водой до 100 мл; рН раствора равен 1.

Как показали результаты химического анализа, медь, свинец, цинк, селен и теллур не поглощаются хлорофиллом растений и не влияют на процесс поглощения серебра из растворов шламов.

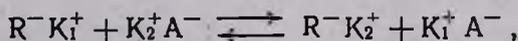
Ионообменное равновесие хлорофилла и электролита серебра достигается за 6—7 часов. Повышение температуры увеличивает скорость движения противоионов и тем самым сокращается время установления равновесия ионного обмена; так, при температуре 50—60°C равновесие обмена устанавливается в течение 45—50 минут.

Механизм взаимодействия ионов серебра с хлорофиллом в растворе, по-видимому, следующий.

Центральное ядро молекулы хлорофилла представляет собой каркас катионита, несущий отрицательные заряды, или представляет матрицу с фиксированными ионами азота, а атом магния является подвижным противоионом, который находится в порах (промежуточное пространство между отдельными группами пиррола).

При действии азотнокислого серебра на раствор хлорофилла происходит диффузия катионов магния из хлорофилла в раствор, а из раствора катионов серебра в хлорофилл.

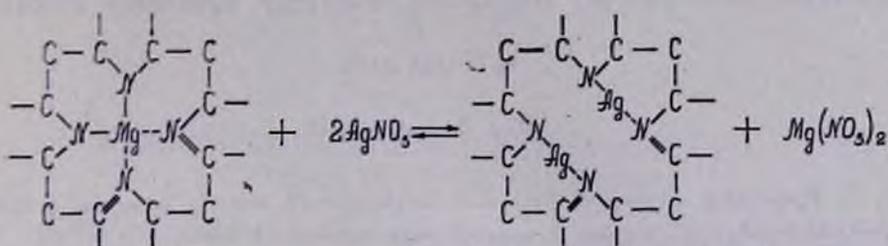
Замещение катионов происходит по следующей схеме:



где R^- — матрица с фиксированными ионами (ядро хлорофилла),

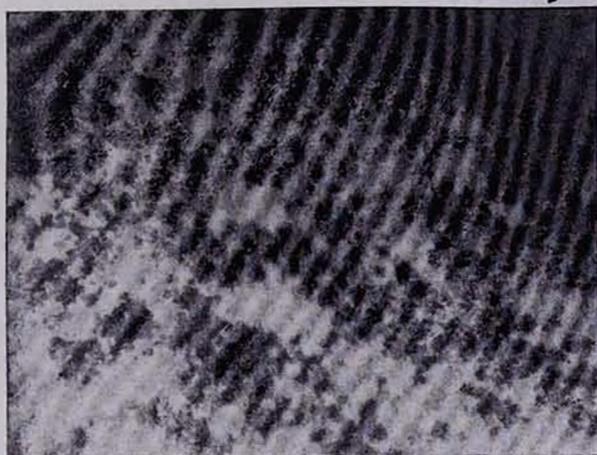
K_1^+ — противоион магния, K_2^+ — катион серебра, A^- — анион NO_3^- .

Ионообмен между хлорофиллом и электролитом можно представить в следующем виде:



При ионообмене каждые 24,3 весовые части магния замещаются 216 весовыми частями серебра. Иначе говоря, один атом двухвалентного магния замещается двумя одновалентными атомами серебра.

При ионообмене зерна хлорофилла (незаметные в растворе невооруженным глазом) набухают, что наглядно видно из рисунка.



Набухание зерен хлорофилла после ионообмена.

Набухание зерен происходит по ряду причин [2]. Радиус атома серебра равен $1,44 \text{ \AA}$, а радиус атома магния $1,60 \text{ \AA}$ [3]. После обмена в порах молекулы хлорофилла уже имеются по два иона серебра с общим радиусом $2,88 \text{ \AA}$; следовательно, радиус противоиона увеличивается на $1,28 \text{ \AA}$, вследствие чего происходит растягивание ядра (матрицы) хлорофилла, радиус которого до сорбции был равен 10 \AA [4].

Новый способ извлечения серебра из растворов с помощью хлорофилла может быть применен также в пробирном анализе.

Предлагаемый метод анализа наиболее прост по сравнению с известными методами [5].

ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԱՐԾԱԹԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԲՈՒՅՍԵՐԻ ՔՆՈՐՈՖԻԼԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Գ. Ա. ՔԱՄԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քլորոֆիլի մոլեկուլի կորիզում մագնեզիումի ատոմը գրավում է կենտրոնական տեղը և կապված է ազոտի շորս ատոմների հետ:

Հաջվի առնելով քլորոֆիլի մոլեկուլի միջուկի անկայուն կառուցվածքը, նրա կենտրոնական մասում գտնվող մագնեզիումի ատոմը հեշտուժյամբ կարելի է փոխարինել արծաթի ատոմով:

Քլորոֆիլը արծաթի աղի լուծույթի հետ շփման մեջ դնելով տեղի է ունենում իոնների փոխանակում՝ արծաթի իոնները լուծույթից անցնում են քլորոֆիլի միջուկի մեջ, իսկ քլորոֆիլի միջուկից մագնեզիումի իոններն անցնում են լուծույթ:

Այսպիսով քլորոֆիլը արծաթի համար հանդիսանում է բնական ընտրողական կատիոնիտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Смирнов, А. А. Цейдлер, И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов. Металлургия меди, никеля, кобальта. Часть I, Металлургия меди. Металлургиздат, Москва, 1964 г.
2. Фридрих, Гельферих, Иониты, основы ионного обмена, ИЛ, Москва, 1962 г.
3. Н. Л. Глинка, Общая химия. Издательство «Химия» Москва—Ленинград, 1966 г.
4. Н. А. Максимов, Краткий курс физиологии растений (на армянском языке), Ереван, 1951 г.
5. Э. Е. Бегби, Пробирное искусство, Главзолото, Москва, 1937 г.

КАРБОНИЗАЦИЯ РАСТВОРА МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ В ПЕННОМ АППАРАТЕ

III. ПОДОБИЕ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕДАЧИ В ПЕННОМ СЛОЕ В СИСТЕМЕ УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ — РАСТВОР МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

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

В процессе абсорбции углекислого газа раствором метасиликата натрия, как видно, определяющими критериями процесса массообмена двухфазной системы в пенном режиме являются Re_r , $Re_{ж}$, Pe , симплекс гидродинамического подобия $\left(\frac{H}{H_{пл}}\right)$, характеризующий поверхность контакта газа и жидкости, симплекс концентраций карбонатных ионов начала и конца процесса, характеризующий условия массообмена в двухфазном пенном слое.

Имея вышеуказанную функциональную зависимость, определены степенные или чины полученного критериального уравнения массопередачи:

$$\frac{K_{аб. \infty}}{g} = 7,6 \cdot 10^{-1,2} \cdot Re_r^{2,3} \cdot Pe^{-2,1} \cdot \left(\frac{H}{H_{пл}}\right)^{3,3} \cdot \left(\frac{K_{п}}{K_{кп}}\right)^{-0,92} \cdot Re_{ж}^{0,305}$$

Полученное расчетное уравнение массопередачи проверено сравнением с экспериментальными данными и доказана его применимость для расчета процесса массопередачи в двухфазной системе пенного режима углекислого газа с раствором метасиликата натрия.

Процессы массопередачи часто сочетаются с химическим взаимодействием передаваемого с жидкостью компонента. Они связаны с движением частиц, приводящим к выравниванию концентраций газа в газовой смеси и жидкости в данном объеме до равновесного состояния. Благодаря такому подобию имеется возможность изучения массообмена с использованием опытных данных по массообмену.

Теория аналогии процессов тепло- и массообмена разработана советскими и зарубежными учеными Берманом, Кафаровым, Маргулисом и другими [1,2].

Количество вещества G , переданного от одной фазы к другой, в любой двухфазной системе, в том числе и пенном слое, выражается формулой:

$$G = K_m \cdot F \cdot \Delta c \cdot \tau, \quad (1)$$

где K_m — коэффициент массопередачи; F — площадь сечения аппарата; Δc — средняя движущая сила массопередачи; τ — продолжительность процесса.

Количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности в предусмотренном направлении ϕ , согласно закону Фика, выражается равенством:

$$g = -D \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии; $\frac{\partial c}{\partial y}$ — градиент концентрации в направлении нормали.

При наличии движущейся среды необходимо учитывать количество массы, переносимой ею:

$$g = -D \frac{\partial c}{\partial y} + \omega_y \cdot c. \quad (3)$$

Согласно закону диффузии, процесс этот характеризуется только наличием градиента концентрации или парциального давления диффундирующего вещества; процесс диффузии должен быть изотермическим. В действительности же, такой процесс всегда сопровождается теплообменом, влияющим, в свою очередь, на массообмен.

Так как в опытах обычно определяются не частные коэффициенты массоотдачи через пленки газа и жидкости, а общий коэффициент массоотдачи

$$K_M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_r} + \frac{1}{\beta_{ж}}}, \quad (4)$$

где β — частный коэффициент массоотдачи, то вместо критерия Nu целесообразно было бы ввести критерий Маргулиса и Дьяконова, характеризующий соотношение радиального и осевого потоков массы в двигающейся среде.

Итак, в качестве определяемого компонента в рабочее уравнение массопередачи в пенном слое введен критерий Маргулиса—Дьяконова [3, 4]:

$$M = \frac{Nu}{Re \cdot P_2} = \frac{K_M}{\omega}. \quad (5)$$

Согласно описанным ранее принципам работы пенного аппарата и гидродинамики пенного слоя, по теории анализа размерностей получено следующее уравнение для массообмена:

$$\frac{K_{аб} \cdot \omega}{g} = A (Re_r)^a \cdot (Re_{ж})^b \cdot (Pe_r)^c \cdot (Pe_{ж})^d \cdot \left(\frac{K_M}{K_{MH}} \right)^g \cdot \left(\frac{H}{H_{пл}} \right)^n \times \\ \times \left(\frac{m}{d_0} \right)^k \cdot \left(\frac{D_a}{H_{пл}} \right)^q. \quad (6)$$

Раскрывая уравнение, получим:

$$\frac{K_{аб} \cdot \omega}{g} = A \left(\frac{\omega_r \cdot D_a}{\nu_r} \right)^a \cdot \left(\frac{L \cdot D_a}{\nu_{ж}} \right)^b \cdot \left(\frac{\omega_r \cdot D_a}{D_r} \right)^d \cdot \left(\frac{\omega_{ж} \cdot D_a}{D_{ж}} \right)^d \times \\ \times \left(\frac{K_n}{K_{кн}} \right)^g \cdot \left(\frac{H}{H_{пл}} \right)^n \cdot \left(\frac{m}{d_0} \right)^k \cdot \left(\frac{D_a}{H_{пл}} \right)^q, \quad (7)$$

где $Pe_r = \frac{\omega \cdot D_a}{D_r}$ — диффузионный критерий Пекля; $\frac{K_n}{K_{кн}}$ — симплекс концентраций, представляющий отношение начальной и конечной концентраций абсорбируемого компонента в жидкости и характеризующий условия массообмена в двухфазном пенном слое.

Необходимо дальнейшее изучение тех изменений, которые вносятся гидродинамическими условиями в механизм и кинетику массопередачи. Определение значений степеней критериев и комплексов, входящих в уравнение (7), является задачей экспериментального исследования.

Экспериментальное изучение кинетики абсорбции углекислого газа растворами метасиликата натрия. Опыты по изучению кинетики абсорбции углекислого газа раствором метасиликата натрия были проведены с углекислым газом, разбавленным воздухом. Углекислый газ подавался из баллона через редуктор. Для обеспечения равномерной подачи газа баллон и редуктор поливались горячей водой, воздух нагнетался при помощи насоса РМК-2. Расход углекислого газа и воздуха измерялся с помощью реометров. Соответствие состава смесей заданному проверялось с помощью газометра ОРС.

При определенных физических и химических условиях процесс массопередачи хорошо растворимых газов находится в зависимости от величин, пропорциональных высоте пенного слоя и скорости газа. Для плохо растворимых газов, таких, как CO_2 , рост коэффициента массопередачи зависит от скорости абсорбции. В зависимости от скорости газа в пенном слое величина коэффициента скорости абсорбции проходит через максимум.

При рассмотрении рисунка 1 видно, что коэффициент абсорбции увеличивается почти пропорционально скорости газа до 1,5 м/сек, а при дальнейшем повышении скорости рост коэффициента абсорбции замедляется.

При абсорбции углекислого газа щелочными растворами (едкий натр, едкое кали или метасиликат натрия) давление углекислого газа над раствором равно нулю [4, 5, 6]; поэтому движущая сила массообмена для условий малой разницы концентраций абсорбируемого углекислого газа вычисляется как среднелогарифмическая величина разностей концентраций газа.

Известно, что если давление пара компонента над раствором равно нулю, то

$$\Delta\pi = \frac{\pi_1 - \pi_2}{\ln \frac{\pi_1}{\pi_2}}, \quad (8)$$

где $\Delta\pi$ — движущая сила процесса абсорбции,

π_1 — парциальное давление входящего углекислого газа,

π_2 — парциальное давление выходящего углекислого газа.

Зависимость коэффициента абсорбции от высоты пенного слоя при постоянных скоростях газа в пенном слое представлена на рисунке 2.

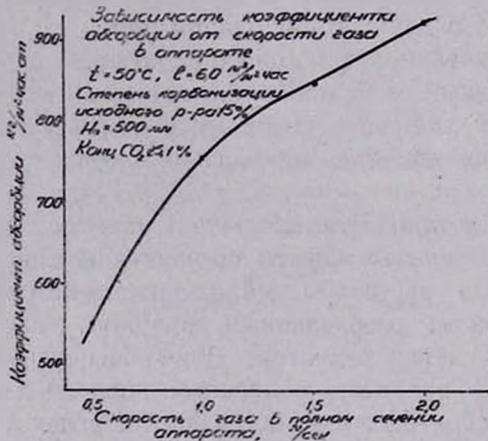


Рис. 1.

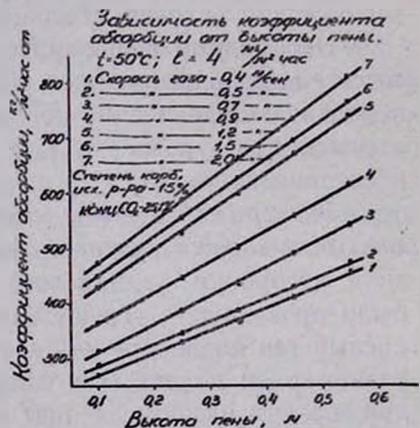


Рис. 2.

Как видно, коэффициент абсорбции углекислого газа раствором метасиликата натрия при данной скорости газа пропорционален высоте пенного слоя в изученных пределах.

Для карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом необходима большая, развитая поверхность контакта фаз и турбулентность. На основе этого можно сказать, что с увеличением высоты пенного слоя и скорости газа коэффициент абсорбции возрастает, потому что с повышением высоты пены поверхность соприкосновения фаз увеличивается, а скорость газа в пенном слое создает турбулентный режим системы.

Обработка опытных данных дала возможность получить эмпирическую формулу для расчета коэффициента абсорбции в зависимости от высоты пенного слоя и скорости газа в аппарате:

$$\text{для скорости } \omega = 0,5 \div 1,5 \text{ м/сек.} \\ K = (233,5\omega + 316,35)H + 153,3\omega + 161,65 \text{ кг/м}^2 \text{ час.} \quad (9)$$

Коэффициент абсорбции в пенном слое пропорционален количеству энергии, затраченному для вспенивания раствора метасиликата натрия.

Это означает, что с повышением гидравлического сопротивления пены, при прочих равных условиях, увеличивается высота пены. С повышением скорости газа в пенном слое меняется гидравлическое сопротивление двухфазной системы, величина которой может служить ориентировочным критерием интенсивности работы пенного аппарата.

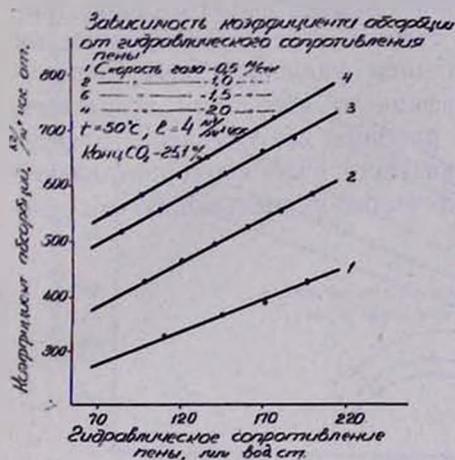


Рис. 3.

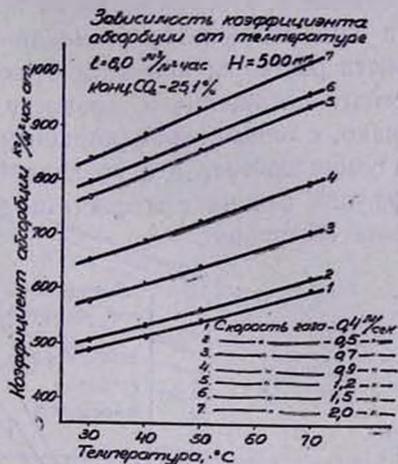


Рис. 4.

При снижении гидравлического сопротивления пены с повышением скорости газа в пенном слое, при прочих равных условиях, коэффициент абсорбции возрастает, поскольку увеличивается поверхность контакта фаз и возрастает турбулентность исследуемой системы. На рисунке 3 показана эта зависимость. Связь между этими величинами для разных значений скорости газа в аппарате выражается уравнением, имеющим следующий вид:

$$K_{аб} = (1,4 \cdot \omega^{0,33}) \Delta p + 290 \omega^{0,53} \text{ кг/м}^2 \text{ час. ат.} \quad (10)$$

При взаимодействии раствора метасиликата натрия с углекислым газом, при изменении температуры системы пенообразование несколько изменяется за счет изменения поверхностного натяжения и вязкости обеих фаз.

Как было показано при исследовании гидродинамики процесса, с повышением температуры высота пены немного увеличивается, а характер пены изменяется—создается более развитая поверхность соприкосновения фаз и поэтому, как видно на рисунке 4, с повышением температуры системы и скорости газа в пенном слое коэффициент абсорбции возрастает. Для расчета зависимости коэффициента абсорбции от температуры системы при разных скоростях газа получено уравнение:

$$K_{аб} = (388 \omega^{0,37}) \cdot t^{0,194}. \quad (11)$$

Зависимость коэффициента абсорбции от концентрации раствора метасиликата натрия представлена на рисунке 5. Как видно, с

увеличением концентрации метасиликата натрия от 200 до 600 г/л значения коэффициента абсорбции возрастают. Это объясняется тем, что при сравнительно низкой концентрации метасиликата натрия в растворе величина движущей силы процесса абсорбции определяется условиями диффузии не только в газовой, но и в жидкой фазах. Нужно отметить, что, несмотря на повышение концентрации раствора, высота пены и характер ее меняются в связи с изменением физических свойств раствора; при этом с возрастанием удельного веса, поверхностного натяжения и вязкости коэффициент абсорбции возрастает. Однако, с повышением концентрации раствора сопротивление диффузии уменьшается, а с увеличением вязкости раствора сопротивление диффузии начинает возрастать, что приводит к уменьшению коэффициента абсорбции.

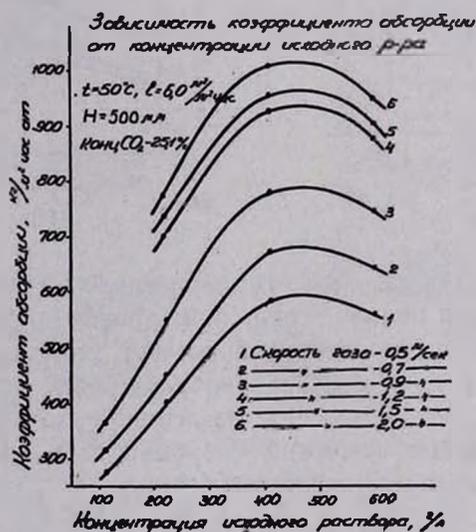


Рис. 5.

Влияние степени карбонизации исходного раствора метасиликата натрия на коэффициент абсорбции показано на рисунке 6.

С повышением степени карбонизации исходного раствора метасиликата натрия наблюдается уменьшение коэффициента абсорбции. Ухудшение условий абсорбции по мере увеличения степени карбонизации раствора приводит к уменьшению активной химической емкости раствора и увеличению диффузионного сопротивления жидкой фазы — из-за повышения содержания в ней CO_3^{*} -иона, поскольку в частично карбонизированном растворе метасиликата натрия растворимость углекислого газа меньше, чем в чистом растворе [5]. По мере повышения степени карбонизации раствора метасиликата натрия коэффициент абсорбции уменьшается, а с увеличением турбулентности системы — повышается.

Зависимость коэффициента абсорбции от степени карбонизации исходного раствора

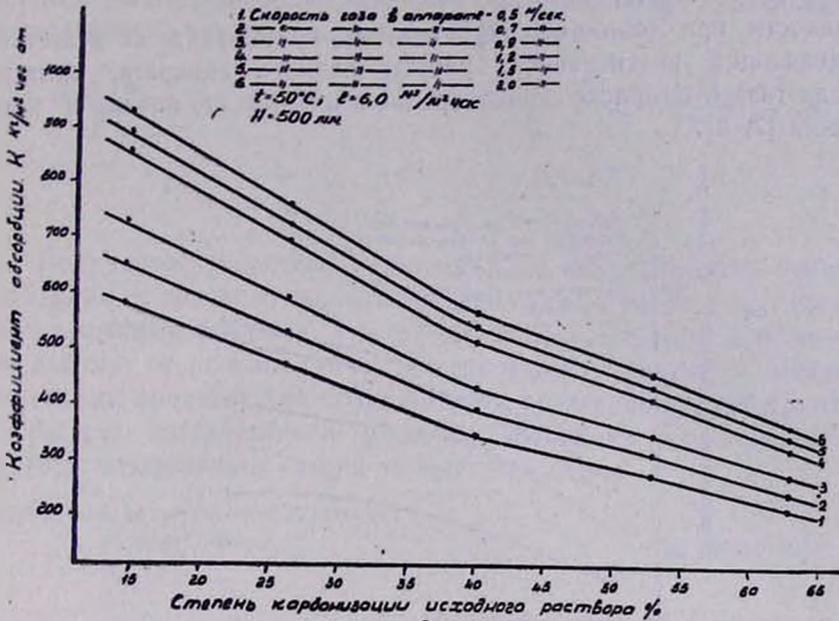


Рис. 6.

Зависимость коэффициента абсорбции от степени карбонизации раствора метасиликата натрия при разных скоростях газа в пенном слое выражена уравнением:

$$K = \frac{\omega}{(3,8 \cdot 10^{-5} \cdot K_n^{0,96}) \omega + 3,2 \cdot 10^{-5} K_n^{0,885}}, \quad (12)$$

где K — степень карбонизации исходного раствора.

На рисунке 7 показано влияние интенсивности подачи раствора, отнесенной на один квадратный метр решетки ($1 \text{ м}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2$), на величину коэффициента абсорбции. Увеличение коэффициента абсорбции по мере увеличения интенсивности подачи раствора объясняется уменьшением диффузионного сопротивления при соприкосновении углекислого газа с новыми поверхностями раствора, созданными при повышении интенсивности подачи раствора. Однако, нужно отметить, что с повышением скорости от 1,5 до 2,0 м/сек возрастание величины коэффициента абсорбции несколько замедляется.

Полученное уравнение (6) для расчета массопередачи или коэффициента абсорбции в пенном аппарате содержит величину исходного слоя жидкости, которая в предусмотренной конструкции аппарата не определяется.

Определяющими критериями процесса массообмена при карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом в аппарате с пенным режимом являются Re_r и $Re_{ж}$ — симплекс гидродинами-

ческого подобия $\frac{H}{H_{пл}}$, характеризующий поверхность контакта газа и жидкости при различном времени их пребывания на решетке и определяющий интенсивность работы пенного аппарата, критерий Pe_r для газа и симплекс концентрации карбоната в начале и конце процесса [7, 8].

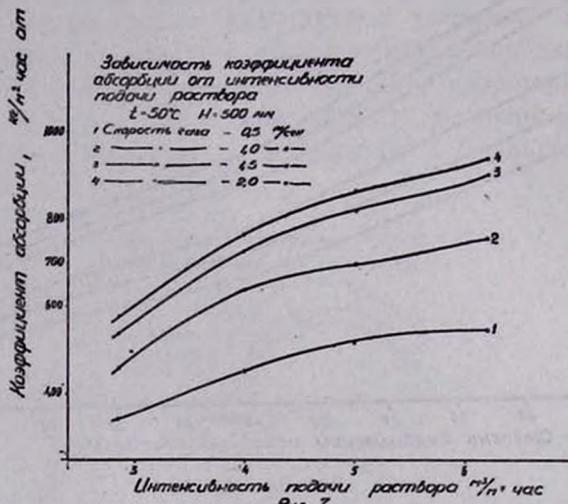


Рис. 7.

Таким образом, уравнение, описывающее процесс карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом в пенном слое, в функциональной степенной зависимости имеет следующий вид:

$$\frac{K_{аб} \cdot \omega}{g} = K \cdot Re_r^n \cdot Re_{ж}^m \cdot Pe_c^c \cdot \left(\frac{H}{H_{пл}} \right)^g \cdot \left(\frac{K_{н}}{K_{кн}} \right)^q. \quad (13)$$

Опыты показали, что коэффициент абсорбции почти не меняется с изменением свободного сечения решетки и, поэтому, симплекс $\frac{S_1}{S_2}$ исключается из критериального уравнения.

Поскольку в литературе нам не удалось найти данных о зависимости изменения коэффициента диффузии раствора метасиликата натрия от увеличения CO_3^{2-} -иона, вместо критерия Пекля ($Pe_{ж}$) в критериальное уравнение, характеризующее массопередачу, подставляем симплекс, зависящий от концентрации карбонатного иона.

Имея уравнение для расчета массопередачи, можно найти величины степеней уравнения. Получена зависимость коэффициента абсорбции от интенсивности подачи раствора, $K = f(L)$, от скорости газа в пенном слое $K = f(\omega)$, от высоты пенного слоя $K = f(H)$, от степени карбонизации исходного раствора и от концентрации углекислого газа $K = f(C)$ [7, 9, 10, 11].

Наличие вышеуказанной функциональной зависимости и позволяет определить степенные величины критериального уравнения для массопередачи, которые выражаются уравнением:

$$\frac{K_{аб.} \cdot \omega}{g} = 7,6 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\omega_r \cdot D_a}{\nu_r} \right)^{3,3} \cdot \left(\frac{H}{H_{пл}} \right)^{3,3} \cdot \left(\frac{\omega_r \cdot D_a}{D_r} \right)^{-2,1} \times \left(\frac{K_{н}}{K_{кн}} \right)^{-0,92} \cdot \left(\frac{L \cdot D_a}{\nu_{ж}} \right)^{0,305}, \quad (14)$$

Полученное расчетное уравнение для массопередачи проверено сравнением с экспериментальными данными. Графическая проверка этого уравнения показала, что оно полностью отражает средне-опытные данные; отклонение точек от расчетных находится в обычных допустимых пределах (до 20%), поэтому уравнение вполне применимо для расчета массопередачи процесса абсорбции или карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 II 1967

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՍՈՒՅԹԻ ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑԻԱՆ ՓՐՓՐԱՅԻՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

III. ԱՄԵԱԹԹՎԱԿԱՆ ԳԱՋ—ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՍՈՒՅԹ ՍԻՍՏԵՄԻ ՓՐՓԱՑԻՆ ՇԵՐՏՈՒՄ ՄԱՍՍԱՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՆՄԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. ՅԱ. ՏԱՐԱՏ, Մ. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մասսափոխանցման պրոցեսները հաճախ համընկնում են քիմիական փոխազդեցություն հետ: Մասսափոխանցման պրոցեսները կապված են մասնիկների շարժման հետ, որը հանգեցնում է գազի կոնցենտրացիայի հավասարեցմանը գազային խառնուրդում և լուծույթի տվյալ ծավալում, մինչև հավասարակշռված վիճակը:

Երկֆազ սխեմում (փրփուրի շերտում) մի ֆազից մյուսն անցնող նյութի քանակն արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով $G = K_a \cdot F \cdot \Delta c \cdot r$: Մասսափոխանցման պրոցեսն ուսումնասիրելու համար պետք է ուսումնասիրել դիֆուզիոն երևույթը և նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթում ածխածնի քիմիական գազի արտաբերության կինետիկան: Դժվար լուծվող գազերի, ինչպես օրինակ CO_2 համար, մասսափոխանցման գործակիցը կախված է արտաբերման արագության գործակիցից, որն իր հերթին կախված է փրփուրի շերտում գազի արագությունից: Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ գազի արագությունը մինչև 1,5 մ/վ մեծացնելիս արտաբերման գործակիցը մեծանում է. հետագա մեծացումը շատ քիչ է ազդում արտաբերման վրա: Արտաբերման գործակիցը կախված է փրփուրի շերտի բարձրությունից, հիդրավլիկական

դիմադրուիթյունից, շերմաստիճանից, լուծուիթի կոնցենտրացիայից, կարրոնի-
զացիայի աստիճանից, լուծուիթի մատակարարման ինտենսիվուիթյունից:

Ածխաթթվական գազի և նատրիումի մետասիլիկատի լուծուիթի արտոբ-
ման պրոցեսում մասսափոխանցման պրոցեսը որոշիչ չափանիշներ են հանդի-
սանում $Re_2 \cdot Re_{\text{ж}}$ և հիդրոդինամիկական սիմպլիքսը (H/H), գազի և հեղուկի
շփման մակերեսը, պրոցեսի սկզբում և վերջում կարրոնատային իոնի կոն-
ցենտրացիայի սիմպլիքսը, որը բնորոշում է երկֆազ փրփրային շերտում
մասսափոխանցման պրոցեսը, և չափանիշը:

Այդ բոլորն արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$\left(\frac{K_{\text{a6}} \omega}{g} = 7,6 \cdot 10^{-12} (Re_{\text{r}})^{3,3} \cdot (Re_{\text{ж}})^{0,305} \cdot (Re)^{-2,1} \cdot \left(\frac{H}{H_{\text{III}}} \right)^{3,3} \cdot \left(\frac{K}{K_{\text{KH}}} \right)^{-0,92} \right),$$

որն ստուգված է փորձնական տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тадеуш Хоблер, Массопередача и абсорбция. Изд. „Химия“, Ленинград, 1964 г.
2. В. В. Кафаров, Основы массопередачи. Гос. изд. Высшая школа, г. Москва, 1962 г.
3. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Е. С. Тамаркина, Э. Я. Тарат, Пенный способ обработки газов и жидкостей. Госхимиздат, Ленинград, 1955 г.
4. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, Пенные газоочистители—теплообменники и абсорберы. Госхимиздат. Ленинград, 1959 г.
5. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Э. Я. Тарат, ЖПХ, 22 1004 и 1011 (1959).
6. В. М. Рамм, Абсорбиционные процессы в химической промышленности. Госхимиздат, Москва, 1951 г.
7. Л. С. Эйгенсон, Моделирование, Госхимиздат „Советская наука“, г. Москва, 1952 г.
8. И. П. Мухленов, Докторская диссертация, 1954 г. Э. Я. Тарат, Докторская диссертация, г. Ленинград, 1964 г.
9. Витязело Долегиалак, Подобие и моделирование в химической технологии. Госхимиздат, г. Москва, 1960 г.
10. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике. Госхимиздат, г. Ленинград, 1960 г.
11. М. В. Кирпичев, Теория подобия. Изд. АН СССР г. Москва, 1953 г.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОГО АЦЕТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ХЛОРОПРЕНА

I. О РАСТВОРИМОСТИ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫАН, А. Н. ЛЮБИМОВА,
 М. В. ОСИПОВА и М. В. АЛЕКСАНДРОВА

Изучена растворимость метилацетилен в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония и в сильно-солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, парциального давления метилацетилен и температуры процесса. Показано, что растворимость метилацетилен в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония пропорциональна парциальному давлению метилацетилен, содержанию хлористой меди и обратно пропорциональна содержанию хлористого аммония. Найденная закономерность процесса растворения метилацетилен аналогична ранее установленной зависимости для растворимости ацетилен [1]. В сильно-солянокислых растворах хлористой меди растворимость метилацетилен также прямо пропорциональна его парциальному давлению и содержанию хлористой меди. По виду кривых скорости растворения заключено, что метилацетилен не испытывает заметных химических превращений в изученных условиях.

В настоящее время развивается производство ацетилен из природного газа. В связи с этим многочисленные отрасли химической промышленности, в том числе и производство хлоропренового каучука, переходят на ацетилен, получаемый пиролизом природного газа. Пиролизный ацетилен содержит неизбежные специфические примеси: пропадиен, метилацетилен, диацетилен, дивинил, метан и др. Изучение химизма процессов превращения указанных примесей в каталитических растворах синтеза винилацетилен и хлоропрена представляет, несомненно, как теоретический, так и практический интерес.

Данная работа посвящена изучению закономерностей процесса растворения одного из компонентов пиролизного ацетилен—метилацетилен в указанных растворах. Процесс растворения изучался в статических условиях, в зависимости от состава исследуемых растворов, парциального давления метилацетилен и температуры.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Растворимость метилацетилен в растворах хлористой меди и хлористого аммония. Метилацетилен—сырец состава: 10,7% пропадиена, 12,6% винилацетилен и 76,3% метилацетилен был получен

из 1,3-дихлорбутена-2 [2]. Путем низкотемпературной ректификации метилацетилен-сырца на видоизмененной нами колонке Коха и Гильберата [3] удалось полностью освободиться от винилацетилена, а содержание пропадиена снизить до 1⁰/₀.

Определение растворимости (S) проводилось по замеру скорости поглощения метилацетилена исследуемым раствором в изотермично-изобарных условиях с последующим построением кинетической кривой: объем поглощенного газа (ось ординат) — время (ось абсцисс). Экстраполирование прямолинейного участка кривой на ось ординат давало величину растворимости. Методика опытов подробно освещена ранее [1]. Процесс растворения метилацетилена был изучен в зависимости от его парциального давления, температуры, содержания хлористой меди и хлористого аммония.

Состав исследуемых растворов в молях на 1000 г воды приведен в таблице 1.

Влияние парциального давления метилацетилена на процесс его растворения изучалось в растворе № 1 при температуре 80°. Упругость паров воды над этим раствором при 80° составляла 280 мм рт. ст. Парциальное давление метилацетилена варьировалось в диапазоне 25—800 мм путем изменения общего давления газа над раствором и определялось путем вычитания упругости паров воды над исследуемым раствором от общего давления в системе при заданных условиях.

Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления изображена на рисунке 1. Как видно из этого рисунка, растворимость метилацетилена в изученном пределе давлений растет пропорционально его парциальному давлению. Следует отметить также, что прямая линия проходит через начало координат; поэтому закон Генри соблюдается и на участке 0—25 мм. Отсюда можно сделать практический вывод, что растворенное количество метилацетилена в растворе производственного катализатора будет соответствовать его парциальному давлению в газе, поступающем в реактор.

Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористой меди определялось в растворах №№ 1, 2, 3, 4 при постоянстве количества воды, хлористого аммония и хлористого водорода. На рисунке 2 представлена зависимость растворимости метилацетилена от содержания хлористой меди при 60° и общем давлении в системе 680 мм рт. ст. Экспериментальные точки рисунка хорошо ложатся на прямую линию, что дает возможность сделать

Таблица 1
Состав растворов в молях
на 1000 г воды

№ раст.	CuCl	NH ₄ Cl	HCl
1	8,000	9,81	0,2
2	5,620	9,81	0,2
3	2,810	9,81	0,2
4	1,405	9,81	0,2
5	2,810	6,95	0,2
6	2,810	5,17	0,2

вывод о существовании прямой линейной зависимости между содержанием в растворе хлористой меди и растворимостью метилацетилена.

Влияние хлористого аммония на растворимость метилацетилена было найдено в растворах № 3, 5 и 6 при 60°, общем давлении 680 мм рт. ст. и постоянстве числа молей хлористой меди, воды и хлористого водорода. Рисунок 3, изображающий зависимость растворимости метилацетилена от содержания хлористого аммония, свидетельствует о том, что растворимость метилацетилена уменьшается

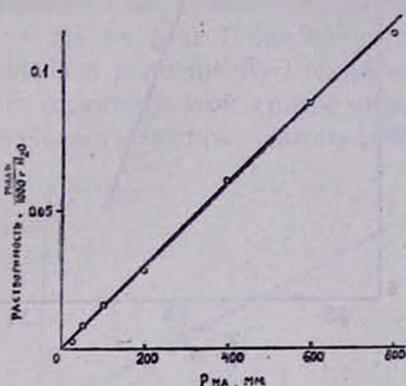


Рис. 1. Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления в растворе № 1 при 60°.

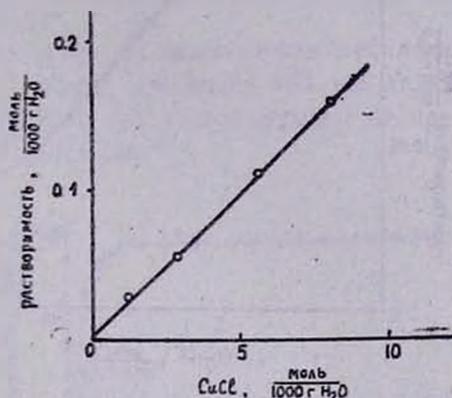
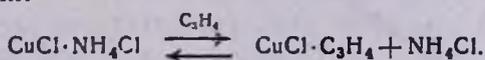


Рис. 2. Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористой меди при 60° и общем давлении 680 мм рт. ст.

пропорционально увеличению количества хлористого аммония. Уменьшение растворимости метилацетилена с увеличением хлористого аммония дает основание полагать о взаимном вытеснении метилацетилена и хлористого аммония из комплексного соединения их с хлористой медью по реакции:



Аналогичная реакция наблюдалась рядом авторов для ацетилена [4].

Экспериментальные данные о влиянии температуры на растворимость метилацетилена изображены на рисунке 4. Полученная линейная зависимость логарифма растворимости от величины, обратной абсолютной температуре, по-видимому, говорит о подвижном равновесии между физически растворенным метилацетиленом и метилацетиленом, химически связанным с компонентами раствора.

Для сравнения характера поведения метилацетилена и ацетилена на рисунке 5 приведены кривые скорости растворения их в растворе № 1 при 80° и давлении 680 мм рт. ст. По виду кривые скорости растворения метилацетилена (1 кривая) и ацетилена (2 кривая) заметно различаются. Для метилацетилена вторая часть кривой, спустя примерно 10 минут от начала процесса растворения, идет параллельно оси абсцисс; при этом изменения растворимости во времени не на-

блюдается, и следовательно, надо полагать, что нет заметных химических превращений метилацетилена. Для ацетилена вторая часть кривой также прямолинейна, но идет с определенным наклоном; изменение растворимости во времени постоянно и свидетельствует о процессе превращения ацетилена в винилацетилен и другие продукты.

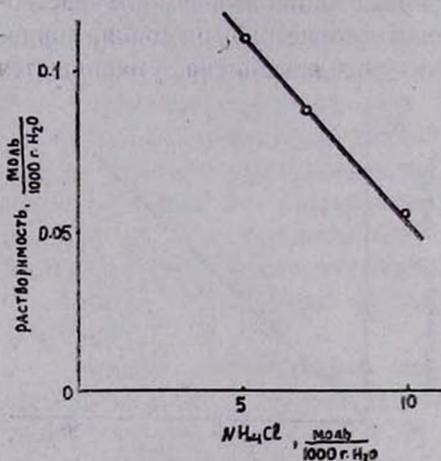


Рис. 3. Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и общем давлении 680 мм рт. ст.

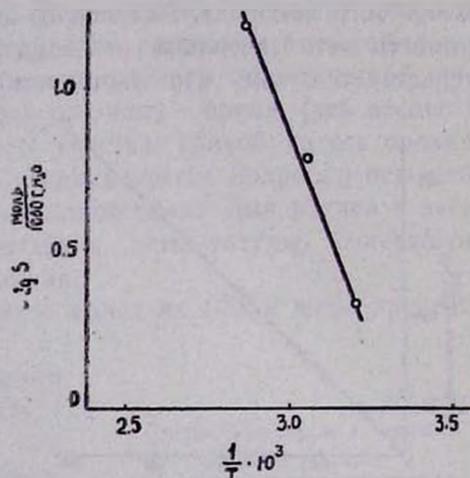


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость метилацетилена (раствор № 1, $P=680$ мм рт. ст.).

Сравнение растворимости метилацетилена и ацетилена в растворе № 1 при 80° показывает, что растворимость метилацетилена (0,0603 моль/1000 г H_2O) более чем в два раза меньше растворимости ацетилена (0,136 моль/1000 г H_2O).

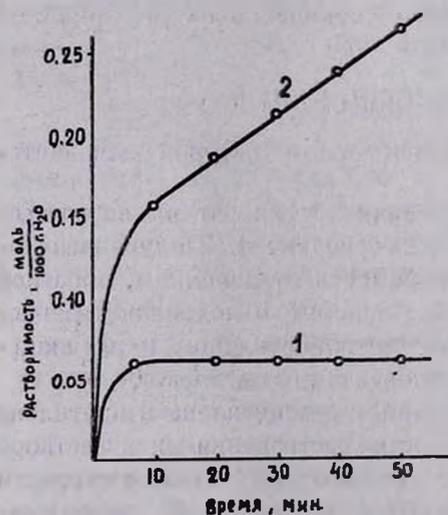


Рис. 5. Кривые скорости растворения метилацетилена (1 кривая) и ацетилена (2 кривая) в растворе № 1 при 80° и давлении 680 мм рт. ст.

Таблица 2
Состав растворов в молях на 1000 г воды

№ раст.	CuCl	HCl	FeCl ₂
1'	2,885	6,08	0,625
2'	1,920	6,08	0,625
3'	0,960	6,08	0,625
4'	0,320	6,08	0,625

Растворимость метилацетилена в солянокислых растворах хлористой меди. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2. Процесс растворения метилацетилена был изучен в зависимости от его парциального давления и содержания хлористой меди при температуре 45° .

В растворе № 1' было изучено влияние парциального давления метилацетилена на процесс его растворения. Из результатов опытов (рис. 6) видно, что величина растворимости растет пропорционально парциальному давлению метилацетилена.

На рисунке 7 приведена кривая скорости растворения метилацетилена в растворе № 1' при 45° и общем давлении 883 мм рт. ст. По характеру этой кривой можно судить, что метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений.

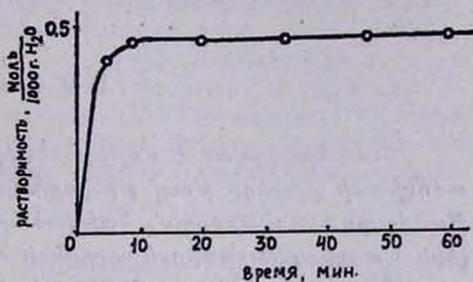
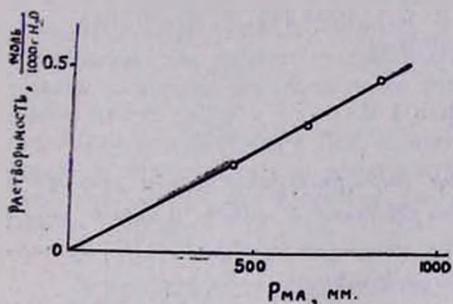


Рис. 6. Зависимость растворимости метилацетилена от его парциального давления в растворе № 1' при 45° .

Рис. 7. Кривая скорости растворения метилацетилена в растворе № 1' при 45° и общем давлении 883 мм рт. ст.

Изменение растворимости метилацетилена в зависимости от числа молей хлористой меди дано в таблице 3. Как видно из этой таблицы, растворимость метилацетилена прямо пропорциональна содержанию хлористой меди в растворе.

Таблица 3

Растворимость метилацетилена в зависимости от концентрации хлористой меди при 45° и $P=680$ мм

моль/1000 г H_2O			Растворимость в молях
$CuCl$	HCl	$FeCl_2$	
0,320	6,08	0,625	0,362
0,960	6,08	0,625	0,105
1,920	6,08	0,625	0,221
2,885	6,08	0,625	0,324

Таким образом, в слабо- и сильно-солянокислых растворах хлористой меди наблюдаются аналогичные закономерности растворения метилацетилен в зависимости от его парциального давления и содержания хлористой меди.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 21 VII 1966

ՊԻՐՈՒԻԶԱՑԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒԴԴՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՎԻԵԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔՆՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

1. ՊԴՆՁԻ ՔՆՐՐԻԻ ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԼՈՒԾՆԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ս. ԲԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒՐԻՄՈՎԱ, Մ. Վ. ՕՍԻՊՈՎԱ
Ե Մ. Վ. ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեթիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թույլ թթվային լուծույթներում և պղնձի քլորիդի աղաթթվային լուծույթներում, կախված նրանց բաղադրությունից, մեթիլացետիլենի պարցիալ ճնշումից և պրոցեսի արագությունից:

Ցույց է տրված, որ մեթիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թույլ թթվային լուծույթներում ուղիղ համեմատական է մեթիլացետիլենի պարցիալ ճնշմանը, պղնձի քլորիդի քանակին և հակադարձ համեմատական է ամոնիումի քլորիդի քանակին:

Նույն օրինաչափությունը՝ մեթիլացետիլենի լուծելիությունը, կախված նրա պարցիալ ճնշումից և պղնձի քլորիդի քանակից, նկատված է նաև պղնձի աղաթթվային լուծույթներում:

Լուծելիության արագության կորերի տեսքից կարելի է եզրակացնել, որ ուսումնասիրված պայմաններում մեթիլացետիլենը չի ենթարկվում նկատելի քիմիական փոփոխություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953; Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 398 (1964).
2. Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян, Н. А. Папазян, Изв. АН АрмССР, 5, 17 (1952).
3. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации. ИЛ, Москва, 1960, 283; Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат, Москва, 1963, 367.
4. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ. Айпетрат, Ереван, 1963, 38—56; А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953; С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. А. Мусаханян, ДАН АрмССР, 27, 81 (1958).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

IV. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ В СРЕДЕ ГИДРОЛИЗАТА

А. Г. САЯДЯН и А. Г. АЗИЗЯН

Изучено постадийное ацеталирование поливинилового спирта (ПВС) формальдегидом и ацетальдегидом в среде гидролизата с целью нахождения наиболее целесообразных и экономичных условий получения поливинилформальэтилаля (ПВФЭ). Установлено, что первую стадию ацеталирования целесообразно вести при 60°C в течение трех часов при соотношении формальдегида к ПВС 0,35 моль/моль, а вторую стадию начать при 3° и в течение 8 часов повышать температуру до 55—60° при соотношении ацетальдегида к ПВС соответственно 0,55—0,50 моль/моль. Подобное изменение технологического режима процесса получения ПВФЭ позволит на половину уменьшить расход ацетальдегида, что должно привести к значительному экономическому эффекту.

В предыдущем сообщении [1] рекомендовалось первую стадию процесса (ацеталирование формальдегидом) вести в течение 4,5—5 часов при 55° и соотношении формальдегида к ПВС 0,35 моль/моль, а вторую стадию процесса (ацеталирование ацетальдегидом) вести в течении 6 часов в температурном интервале 5—40° при соотношении ацетальдегида к ПВС 0,8—0,9 моль/моль. При дальнейшем рассмотрении этого вопроса с практической стороны выяснилось, что вышеупомянутые рекомендации не являются наилучшими с технологической и экономической точек зрения.

Действительно, рекомендованное выше соотношение ацетальдегида к ПВС превышает теоретическое примерно в шесть раз, что приводит к большому и безвозвратному расходу ацетальдегида. Выбор большого соотношения ацетальдегида к ПВС был продиктован тем, что при ацеталировании ПВС в гетерогенной среде скорость реакции сильно замедляется вследствие выпадения полимера, а большой избыток ацетальдегида позволяет ускорить процесс и тем самым достичь нужной степени ацеталирования [2]. Следует отметить, что в существующем промышленном методе получения поливинилформальэтилаля при ацеталировании в водной среде также применяется высокое соотношение ацетальдегида к поливиниловоу спирту [3]; при этом конечная температура процесса ограничивается 40°.

Очевидно, высокая степень ацеталирования во второй стадии процесса может быть достигнута и при относительно небольшом избытке ацетальдегида путем повышения конечной температуры ацета-

лирования, однако опасность комкообразования полимера и, следовательно, снижения степени ацеталирования ограничивала эту возможность.

Наши последующие исследования показали, что подобное явление наблюдается в случае ацеталирования ПВС относительно низкой степени полимеризации и сравнительно невысокого содержания метилальных групп после первой стадии ацеталирования. Между тем, в случае ацеталирования ПВС относительно высокой степени полимеризации и сравнительно большого содержания метилальных групп, при соблюдении определенного температурного режима можно получить ПВФЭ нормальной агрегации с высоким содержанием ацетальных групп и при небольшом избытке ацетальдегида путем некоторого повышения конечной температуры ацеталирования. Подобное изменение приводит к значительному экономическому эффекту.

Вместе с тем, с технологической точки зрения оказалось более целесообразным несколько изменить температурный режим первой стадии ацеталирования. В предыдущей работе [1] было показано, что с повышением температуры скорость реакции значительно возрастает, и это приводит к большому сокращению продолжительности. Ограничение температуры первой стадии ацеталирования 55° , рекомендованное в цитируемой выше работе, было вызвано опасением образования нерастворимого в реакционной среде полимера.

Однако, последующие наблюдения показали, что наличие в гидролизате уксусной кислоты исключает это нежелательное явление.

Экспериментальная часть

Полимеризация винилацетата проводилась в условиях, несколько отличающихся от описанных ранее [4]. Система эмульсионной полимеризации имела следующий состав: винилацетат 46%; поливиниловый спирт 3,5% (с вязкостью исходного полимера 18—22 сантипуаз); бикарбонат натрия 0,35% (рН среды при этом 8,5—9,5); персульфат аммония 0,15%; воды 50%.

После нагрева реакционной массы до 65° задавалось 20% необходимого количества винилацетата, а спустя 40—50 минут остальное количество подавалось непрерывно в течение 1,5—2 часов. Температура процесса в пределах 65 — 67° , продолжительность полимеризации 5 часов, считая с момента загрузки первой порции винилацетата. Полученная таким образом водная дисперсия поливинилацетата (ПВА) содержала 0,3—0,5% свободного мономера и 48,5—49,0% сухого остатка, а вязкость ПВА (10%-ного раствора в бензоле) колебалась в пределах 15—20 *сп*. Далее водная дисперсия ПВА разбавлялась водой до содержания 12—13% сухого остатка и подвергалась гидролизу при температуре 85° в присутствии 1,5% HCl и 0,3% бисульфата натрия [5]. Полученный таким образом гидролизат содержал 7,0—7,5% ПВС и около 7% уксусной кислоты; кроме того, опре-

делялось содержание ацетатных групп в ПВС, которое составляло 2,7—3,5%, а также вискозиметрически определялась степень полимеризации ПВС, которая колебалась в пределах 620—730. Ацеталирование в гидролизате ПВС указанных характеристик проводилось в установленной на водяной бане трехтубусной литровой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и терморегулятором.

Во всех опытах первая стадия ацеталирования проводилась при постоянных условиях: соотношение формальдегида к ПВС=0,35 моль/моль, температура ацеталирования 60°, продолжительность процесса 3 часа. По окончании первой стадии ацеталирования реакционная масса охлаждалась до 3° и бралась проба для определения метилальных групп в частично ацеталированном ПВС, содержание которых составляло 22,5—23,2%. Вторая стадия ацеталирования начиналась при 3°, и в течение 8 часов температура повышалась до 55 или 60°. Эти опыты велись при трех различных молярных соотношениях ацетальдегида к ПВС—40:100; 45:100; 50:100, причем, во всех случаях ацетальдегид подавался в реакционную среду в течение 10—15 минут. Предварительными опытами было установлено, что на агрегацию ПВФЭ в значительной степени влияет скорость повышения температуры в течении установленного времени: при слишком быстром повышении температуры наблюдается образование крупнозернистого, иногда комкообразного продукта, при слишком медленном повышении температуры возможно образование мелкого, иногда порошкообразного ПВФЭ. Для получения мелкозернистого ПВФЭ при указанных выше условиях наиболее целесообразен следующий температурный режим: по окончании подачи ацетальдегида в течение часа температура повышается до 10°, далее при 10—12° выдерживается 1 час, затем по возможности равномерно в течение 1 часа температура повышается до 20° и выдерживается при 20° 1 час, наконец, в течение последующих четырех часов температура доводится до 55 или 60°.

Таблица 1

Содержание ПВС в гидролизате, %	Содержание метилальных групп после 1 стадии, %	Температурный режим, °С	Соотношение ацетальдегида к ПВС	Результат полярографического анализа, %			Агрегация ПВФЭ
				метилальных групп	этилальных групп	сумма альдегидов	
7,2	22,7	3—60	50—100	21,0	16,9	44,2	Мелкозернист.
6,9	23,2	3—60	45:100	21,5	15,7	43,7	.
7,4	23,0	3—60	40:100	21,2	15,0	42,5	Крупнозернист.
7,3	22,8	3—55	50:100	20,9	17,3	44,5	Мелкозернист.
7,0	23,1	3—55	45:100	21,1	15,6	43,0	Крупнозернист.
7,1	22,5	3—55	40:100	20,8	14,8	41,8	С комками

Результаты описанных опытов приводятся в таблице 1, из которой видно, что ПВФЭ, полученный в опытах 1, 2 и 4, как по содержанию ацетальных групп, так и по агрегации вполне соответствует установленным требованиям (согласно ГОСТ-у содержание метилальных групп в ПВФЭ должно быть не менее 20%, а сумма альдегидов должна превышать 43%). Следовательно, при доведении конечной температуры ацеталирования до 60° соотношение ацетальдегида к ПВС можно уменьшить до 50:100, а при доведении конечной температуры до 55°C это соотношение может быть уменьшено до 55:100.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 18 I 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԷԹԻԼԱԿԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՑԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՑԻՑ

IV. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԸ ՄՐՋՆԱԼԴԵԶԻԴՈՎ ԵՎ ՔԱՑԱԽԱԼԴԵԶԻԴՈՎ ՀԻԳՐՈԼԻՋԱՏԻ
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՑԵՏԱԼԱՑՆԵԼՈՒ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄՆԵՐԸ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Ա. Հ. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա ուսումնասիրության նպատակն է եղիլ պոլիվինիլացետատի ջրալին դիսպերսիայի հիդրոլիզով ստացված խառնուրդում պոլիվինիլսպիրտը մրջնալիզինիզով և քաղախալիզինիզով հաջորդաբար ացետալացման ենթարկելով պոլիվինիլֆորմալէթիլալ ստանալու համար առավել նպատակահարմար պայմանների ընտրությունը:

Պարզվել է, որ ացետալացման առաջին փուլը (ացետալացում մրջնալիզինիզով) նպատակահարմար է կատարել 60°-ում, 3 ժամ տեղում լցված, ռեակցիոն միջավայրում ունենալով 1 մոլ պոլիվինիլսպիրտի նկատմամբ 0,35 մոլ մրջնալիզինիզ: Այդ դեպքում ստացված պոլիմերում ապահովվում է ոչ պակաս քան 22,5 տոկոս մեթիլալային խմբերի պարունակություն:

Ացետալացման երկրորդ փուլում ջերմաստիճանի բարձրացումը մինչև 55—60°, նախկին 40°-ի փոխարեն և պրոցեսի տեղում լցված երկարացումը 2 ժամով հնարավորություն է տալիս քաղախալիզինիզի ծախսը նախկինի նկատմամբ պակասեցնել մոտ կիսով չափ: Առաջարկվում է ացետալացման երկրորդ փուլն սկսել 3°-ում և 3 ժամվա ընթացքում աստիճանաբար բարձրացնել մինչև 55 կամ 60°, ռեակցիոն միջավայրում ունենալով 0,55—0,50 մոլ քաղախալիզինիզ 1 մոլ պոլիվինիլսպիրտի դիմաց: Այս պայմաններում ստացված պոլիվինիլֆորմալէթիլալը պարունակում է սահմանված քանակով ացետալային խմբեր և այն ստացվում է նորմալ հատիկավորությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 699 (1965).
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, АН СССР, Ленинград, 1960 г.
3. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, „Химия“, Ленинград, 1964 г.
4. А. Г. Саядян, Ш. Б. Канкян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян, Научно-техн. сб. ГНТК АрмССР, Хим. и хим. техн. 4, (1962).
5. А. Г. Саядян, Авт. свид. № 171561, Бюллетень № 11 (1965 г.).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ИЗ ВОДНОЙ
ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТАV. О ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ
ЕГО ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

А. Г. САДЯН, Э. Б. САФАРЯН и Ж. А. КАЗАРЯН

В работе показано, что процесс кислотного гидролиза водной дисперсии поливинилацетата сопровождается деструкцией его макромолекул, в результате степень полимеризации гидролизованного полимера оказывается значительно меньше таковой исходного поливинилацетата, причем, чем больше молекулярный вес исходного поливинилацетата, тем глубже протекает деструкция. Подобное явление хорошо наблюдается в случаях, если в реакционной среде не содержится ацетальдегид благодаря применению при гидролизе небольшого количества бисульфита или метабисульфита натрия. Предполагается, что при этом деструкция макромолекул поливинилацетата является следствием отщепления от главной цепи разветвлений, связанных с ней эфирными связями. При наличии в реакционной среде ацетальдегида явление деструкции маскируется побочными реакциями, приводящими к присоединению деструктированных макромолекул, вследствие чего степень полимеризации гидролизованного полимера оказывается большей или мало отличается от исходного поливинилацетата. Одной из таких побочных реакций, вероятно, является межмолекулярное ацеталирование гидролизованного полимера ацетальдегидом.

В литературе имеются противоречивые сведения относительно деструкции поливинилацетата при его омылении. По данным одних авторов омыление поливинилацетата приводит к образованию поливинилового спирта с меньшей степенью полимеризации, чем исходный полимер [1]. По мнению других, степень полимеризации при этом не меняется [2]. Третьи наблюдали увеличение степени полимеризации поливинилацетата после его омыления [3]. Наконец, некоторыми исследователями отмечается как уменьшение, так и увеличение степени полимеризации поливинилацетата при его омылении по сравнению с исходным полимером [4].

До сих пор омыление поливинилацетата проводили в органических растворителях, в щелочной или кислой среде. Между тем, за последние годы широкое распространение получили водные дисперсии поливинилацетата, которые уже находят практическое применение для получения поливинилового спирта и его производных. В связи с этим представляет интерес выяснение поведения поливинилацетата при его гидролизе в водной среде.

В одной из наших работ было указано, что при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата, в зависимости от изменения темпе-

ратуры и концентрации кислоты, гидролизат получается от темно-желтого до коричневого цвета [5]. Позднее было установлено, что причиной этого является ацетальдегид, который осмоляется в условиях гидролиза. Для предотвращения этого предлагалось гидролиз вести в присутствии небольшого количества бисульфита или метабисульфита натрия [6]. В последующих работах, изучая свойства поливинилформальдегида, полученного из одной и той же водной дисперсии поливинилацетата, но гидролизованного при различных условиях, замечались большие расхождения в вязкостях [7]. Наиболее вероятной причиной этого, на первый взгляд неожиданного явления, могло быть различие в молекулярных весах исходного поливинилового спирта. В этом случае следовало допустить, что условия гидролиза водной дисперсии поливинилацетата как-то влияют на молекулярный вес поливинилового спирта. Для проверки этого суждения, было проведено несколько опытов следующего характера. Приготавливалось несколько партий водной дисперсии поливинилацетата путем эмульсионной полимеризации винилацетата с тем, чтобы получить полимеры с различными молекулярными весами: последние определялись вискозиметрическим методом с помощью уточненной формулы [8]:

$$[\eta] = 8,91 \cdot 10^{-3} \cdot \rho^{0,62}.$$

Каждый образец водной дисперсии поливинилацетата после разбавления водой (до содержания 15% полимера) подвергался гидролизу: а) при температуре 85° в присутствии 1,5% HCl и 0,3% бисульфита натрия, и б) в отсутствии бисульфита натрия. Молекулярные веса полученных поливиниловых спиртов определялись по формуле [9]:

$$[\eta] = 5,19 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67} \text{ при } 30^\circ\text{C}.$$

Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

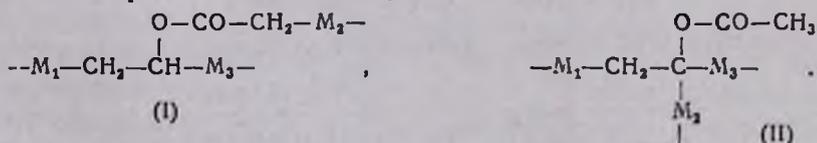
Таблица 1

Степень полимеризации исходного поливинилацетата	Степень полимеризации поливинилового спирта	
	в присутствии бисульфита натрия	в отсутствии бисульфита натрия
314	272	508
372	306	397
692	475	696
750	520	751
1350	670	1250

Из приведенных данных видно, что в случае применения при гидролизе бисульфита натрия степень полимеризации поливинилового спирта значительно меньше исходного поливинилацетата, что говорит об имевшей место деструкции макромолекул поливинилацетата. При этом наблюдается возрастание глубины деструкции по мере увеличе-

ния молекулярного веса исходного полимера. Между тем, в случае отсутствия бисульфита натрия наблюдается иная картина. При относительно малых степенях полимеризации исходного поливинилацетата степень полимеризации поливинилового спирта возрастает, при средних ее значениях она как-бы не меняется, а при более высоких значениях замечается даже некоторое уменьшение степени полимеризации поливинилового спирта. Эти данные говорят о том, что во втором случае, наряду с деструкцией макромолекул поливинилацетата имеют место и другие реакции, которые приводят к присоединению отдельных макромолекул и тем самым маскируют истинную картину деструкции. Выяснение причин, вызывающих изменения молекулярного веса поливинилацетата при его гидролизе, представляет не только теоретический, но и практический интерес, т. к. одной из характеристик поливинилового спирта и его производных является их вязкость.

Еще ранние исследователи деструкцию поливинилацетата связывали со строением его макромолекул [1]. Однако, ясность в этот вопрос была внесена в последние годы. Достаточно убедительно показано, что при полимеризации винилацетата линейный рост цепи полимера имеет место лишь в начальный период полимеризации. Дальнейший рост цепи происходит в основном вследствие передачи цепи через мономер, приводящей к образованию разветвленного полимера [10]. Другие исследователи, более обстоятельно изучившие этот вопрос, подтверждают вышеизложенные высказывания и указывают на два возможных варианта передачи цепи, приводящих к образованию разветвленных полимеров двух типов, строение которых может быть представлено в следующем виде:



Авторы утверждают, что в поливинилацетате содержатся разветвленные макромолекулы, как I так и II строения, а также линейного строения (преимущественно, низкого молекулярного веса). Соотношение макромолекул этих строений в полимере зависит от метода и условий полимеризации винилацетата [4а]. Несомненно, что при омылении деструкции подвергаются макромолекулы I строения вследствие наличия в них эфирной связи и, так как поливинилацетат всегда содержит макромолекулы указанного строения, то при гидролизе следует ожидать уменьшения среднего молекулярного веса полимера. Однако, как указывалось выше, в отдельных случаях (обычно при кислотном омылении) наблюдается увеличение среднего молекулярного веса полимера. Были сделаны попытки объяснить причины, вызывающие это явление; при этом все исследователи единодушны в том, что при кислотном омылении имеют место побочные реакции,

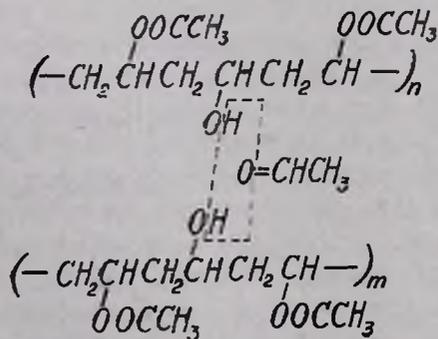
которые приводят к присоединению макромолекул полимера, однако характер этих реакций остается неразгаданным. Так, высказывается предположение [3], что на конце молекул поливинилового спирта имеются карбонильные группы, которые в кислотной среде образуют с другой молекулой полимера как бы внутренние ацетали. Однако, это предположение отвергается на том основании, что всякие попытки обнаружить в гидролизованном полимере альдегидные группы оказались безуспешными [11]. Другие исследователи допускают наличие в цепи полимера небольшого количества кето-групп, которые с другой молекулой поливинилового спирта образуют внутренние кето-спирты [12]. Но и это предположение отвергается [46]. Позднее весьма убедительно показано наличие карбонильных групп в гидролизованном поливинилацетате; так, в одной работе говорится, что в дистиллате щелочного раствора поливинилового спирта обнаруживается значительное количество альдегида и что скорость образования альдегида прямо пропорциональна содержанию карбонильных групп в поливинилово-м спирте [13]. Другому исследователю удалось количественно определить карбонильные группы в поливинилово-м спирте. При этом приводятся следующие данные: на одну молекулу полимера приходится одна карбонильная группа в случае, если полимеризация винилацетата проводилась в массе с добавкой ацетальдегида, и 0,7 молей в случае, если полимеризация проводилась без добавки альдегида [14]. В поливинилацетате, полученном эмульсионной полимеризацией винилацетата в щелочной среде, следовало также ожидать значительного количества карбонильных групп, так как в этой среде при полимеризации имеется значительное количество альдегида вследствие частичного гидролиза винилацетата. Наши исследования показали, что поливиниловый спирт, полученный кислотным гидролизом водной дисперсии поливинилацетата, действительно, имеет карбонильные группы, содержание которых в полимере зависит от условий гидролиза. Подвергая гидролизу одну и ту же водную дисперсию поливинилацетата в отсутствие и в присутствии бисульфита натрия, в полученном поливинилово-м спирте в первом случае было обнаружено 0,75% (весовых) ацетальдегида, а во втором около 0,3%. Полимер после осаждения из водной дисперсии ацетоном тщательно промывался чистым спиртом, высушивался и подвергался разложению двадцатипроцентной серной кислотой, и в полученном при этом отгоне определялся альдегид как химическим, так и полярографическим методом. К сожалению, мы не могли сопоставить эти данные с данными цитированной выше работы, так как в ней не приводится средний молекулярный вес полимера, что дало бы возможность определить весовое содержание карбонильных групп в полимере. Как видно из приведенных данных, содержание альдегидной группы в поливинилово-м спирте в случае отсутствия бисульфита натрия при гидролизе значительно больше. Между тем, следовало ожидать одинаковое количество карбонильных групп в обоих опытах, Армянский химический журнал XX, 7—6

т. к. в том и в другом случае исходный поливинилацетат был один и тот же. Поэтому есть основание допустить, что при наличии в реакционной среде свободного альдегида, при гидролизе имеет место присоединение последнего к полимеру.

Судя по данным собственных исследований, а также рассматривая эксперименты предшествующих исследователей по кислотному омылению поливинилацетата, мы склонны думать, что причиной, вызывающей увеличение молекулярного веса полимера, является свободный ацетальдегид, содержащийся в реакционной среде.

Добавление при гидролизе 0,3% бисульфита натрия оказывается вполне достаточным для полного связывания свободного альдегида, т. к. по нашему определению содержание последнего в реакционной среде не превышает 0,1%. Для полной убедительности нами был поставлен контрольный опыт следующего характера: поливинилацетат известного молекулярного веса, полученный путем эмульсионной полимеризации, после тщательной промывки и сушки подвергался алкоголизу в чистом спирте в присутствии 2% HCl. Из двух параллельных опытов в первый добавлено 0,2% ацетальдегида, считая на количество раствора. По окончании алкоголиза поливиниловые спирты выделялись и определялись их молекулярные веса. Получены следующие данные: степень полимеризации исходного полимера 631, степень полимеризации гидролизованного полимера без добавки ацетальдегида 540 и степень полимеризации гидролизованного полимера в присутствии альдегида 1360.

Полученные данные не вызывают сомнения в том, что ацетальдегид, содержащийся в реакционной среде, способствует увеличению молекулярного веса полимера при кислотном гидролизе и алкоголизе. Напрашивается вопрос, какая побочная реакция может иметь место при этом? Думается, что наиболее вероятной реакцией, приводящей к увеличению молекулярного веса полимера, по-видимому, является реакция межмолекулярного ацеталирования.



Очевидно, такая реакция может иметь место в начальный период гидролиза, когда в макромолекуле полимера появляются изолированные гидроксильные группы. В этом случае следовало ожидать наибольшего прироста молекулярного веса полимера в начале гидролиза с

последующим уменьшением его в конце процесса. Между тем, в отсутствии ацетальдегида уменьшение молекулярного веса полимера должно наблюдаться с начала до конца процесса. Графически это можно представить в следующем виде (см. рис.):

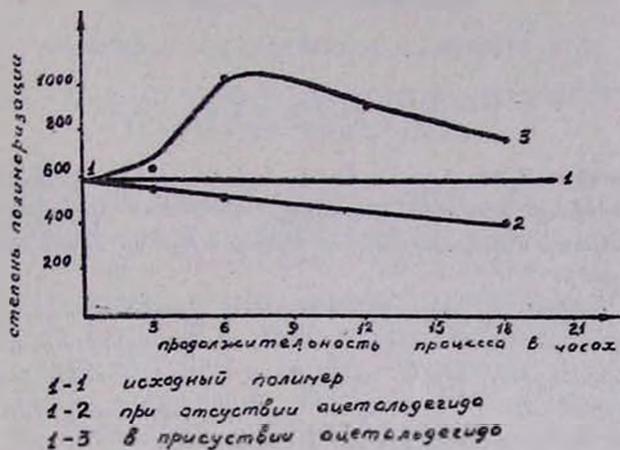


Рис.

Для проверки правильности этого предположения были проведены следующие опыты. Одну и ту же водную дисперсию поливинилацетата подвергали гидролизу — в одном случае в отсутствие, в другом — в присутствии бисульфита натрия. Через 3, 6, 12, 18 часов брались пробы и путем осаждения выделялись полимеры. При этом первые образцы рассматривались как поливинилацетат (слабо гидролизованный), а последние — как поливиниловый спирт. После очистки полимеров (промывки и сушки) определялись их молекулярные веса. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

исходного полимера	Степень полимеризации							
	в отсутствии ацетальдегида				в присутствии ацетальдегида			
	через 3 ч.	через 6 ч.	через 12 ч.	через 18 ч.	через 3 ч.	через 6 ч.	через 12 ч.	через 18 ч.
583	562	525	—	400	605	1030	905	752

Полученные данные согласуются с высказанными выше предположениями. В пользу такого предположения говорит также наблюдавшийся прирост альдегидных групп в поливиниловом спирте в случае, если гидролиз проводится в отсутствие бисульфита натрия.

Таким образом, можно считать вероятным межмолекулярное ацеталирование частично гидролизованного поливинилацетата в присутствии небольшого количества ацетальдегида, приводящее к увеличению молекулярного веса полимера.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՅՈՐՄԱԼԵԹԻԼԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ՝ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԴԵՍՏՐՈՒԿՑԻԱՆ ՆՐԱ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ
ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ն. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ Ե Ջ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրության նպատակն է եղել պարզել պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի թթվային հիդրոլիզի պրոցեսում գոյացող հիդրոլիզված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռի փոփոխությունը սկզբնական պոլիմերի համեմատությամբ:

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի թթվային հիդրոլիզի պրոցեսում տեղի է ունենում պոլիվինիլացետատի մակրոմոլեկուլի դեաստրուկցիա, որը և հանգեցնում է մոլեկուլային կշռի նվազման. ընդ որում, որքան մեծ է սկզբնական պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռը, այնքան մեծ է դեաստրուկցիայի խորությունը:

Նման երևույթ նկատվում է այն դեպքում, երբ ռեակցիոն խառնուրդին ավելացվում է նատրիումի բիսուլֆիտ կամ նատրիումի մետաբիսուլֆիտ, որոնք բացառում են ացետալդեհիդի առկայությունը հիդրոլիզատում: Փորձերը ցույց են տվել, որ ռեակցիոն խառնուրդում ացետալդեհիդի ներկայությունը պատճառ է դառնում կողմնակի ռեակցիաների, որոնցից մեկը, հավանաբար, հանդիսանում է մասնակի հիդրոլիզված պոլիմերի միջմոլեկուլային ացետալացումը, որոնք և հանգեցնում են պոլիմերի մոլեկուլային կշռի աճին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. McDowell, W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 62, 415 (1940).
2. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 106.
3. C. S. Marvel, G. E. Jnskeep, J. Am. Chem. Soc. 65, 1710 (1943).
- 4a. O. L. Whuler, S. L. Ernst, R. N. Crozier, J. Pol. Sci. 8, 409, (1952); б. O. L. Whuler, E. Lavin, R. N. Crozier, J. Pol. Sci. 9, 157 (1952).
5. А. Г. Саядян, Ш. П. Канкаյян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян, «Научно-технический сборник» ГНТК АрмССР, серия хим. и хим. техн. 4, 3 (1962).
6. А. Г. Саядян, Авт. свид. № 171561 18. I. (1963), Бюллетень № 11 (1965).
7. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян, Ж. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 699 (1964).
8. V. V. Varadantian, J. Pol. Sci. 19, 477 (1956).
9. R. H. Wagner, J. Pol. Sci. 2, 21 (1942).
10. R. Inoue, J. Sakurada, [C. A. 46, 4849 (1952)].
11. С. Н. Ушаков, «Поливиниловый спирт и его производные», т. 1. Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960 г., стр. 251.
12. R. T. Clark, E. R. Blout, J. Pol. Sci. 5, 419 (1946).
13. Makoto Shiraishi, [C. A. 54, 2804 (1960)].
14. Kiyokazu Imai, Vuztro Kazusa, [C. A. 54, 2805 (1960)].

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

О КНИГЕ С. А. ВАРТАНЯНА «ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
 И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ»

Можно без всяких преувеличений считать, что в химии непределенных соединений одним из наиболее бурно развивающихся направлений, приведших как к интересным теоретическим, так и большим практическим результатам, является химия винилацетилена и его производных. И это не случайно, т. к. по своей химической природе соединения этого типа способны к такому многообразию превращений, которое во многих отношениях является уникальным. Характерно также и то, что химия этих соединений продолжает бурно развиваться, и с каждым годом появляется большое число публикаций, в которых освещаются все новые и новые аспекты их реакционной способности.

Вместе с тем, в мировой химической литературе до настоящего времени нет монографии, специально посвященной этой области органической химии, хотя потребность в обобщении экспериментальных результатов, накопленных в химии винилацетилена, вполне очевидна. Поэтому появление монографии С. А. Вартапяна является очень своевременным и весьма необходимым.

Автор монографии, сам много и плодотворно работающий в этой области, впервые сделал попытку систематически рассмотреть весь огромный экспериментальный материал, накопленный по химии винилацетилена и его производных. В соответствии с этим, монография разделена на пять основных глав, каждая из которых является самостоятельным и достаточно полным обобщением отдельных вопросов химии винилацетилена. Кроме того в монографии приведен ряд таблиц, содержащих физические константы наиболее важных типов винилацетиленовых соединений, что весьма ценно как справочный материал. Монография С. А. Вартапяна позволяет читателю составить не только общее представление об основных аспектах химии винилацетилена, но и знакомит с теми специфическими и очень интересными превращениями, которые характерны для этого типа непределенных соединений. Для химиков-органиков, работающих в этой области, монография может служить ценным справочным и библиографическим пособием.

Как и всякий первый опыт, монография С. А. Вартапяна не свободна от некоторых недостатков. Желательно, чтобы в ней были более подробно освещены вопросы об электронной природе винилацетиленовой системы, обсуждены данные о химии сложных природ-

ных соединений, содержащих винилацетиленовую группировку, и др. В большинстве случаев литература приведена достаточно полно, хотя и есть некоторые пробелы (напр., об аминах винилацетиленового ряда). Однако эти частные недостатки могут быть легко устранены при последующих переизданиях.

В целом монография С. А. Вартаняна является ценным вкладом в отечественную науку и ее издание несомненно полезно для всех химиков-органиков, в той или иной степени интересующихся химией непредельных соединений.

Доктор хим. наук В. Ф. КУЧЕРОВ