

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (*պատ. խմբագիր*), Վ. Մ. Թառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանգիլյան, Հ. Հ. Զալթիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

Խմբագրության ղարիչ՝ Ա. Ա. Դավրյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Օ. Մ. Նիազյան, Ա. Հ. Մանքաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Գազ ֆազում բենզոլի ֆոտոքիմիական, սնդիկի զոլորշիներով զգայունացված օքսիդացում 671
- Տ. Վ. Գրմայան, Է. Բ. Բոխյան, Ա. Ա. Փաշայան — Ջրի զոլորշիացումը միաշերտի միջով և նրա բացակայության դեպքում փակ՝ մասնակի դատարկված տարածությունում 680
- Կ. Ա. Կոստանյան, Ս. Հ. Նրզգկյան — Երկու ալկալիների էֆեկտը հալված սիլիկատային ապակիներում. II. 686

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

- Հ. Գ. Բարայան, Ռ. Ս. Նդոյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սխտեմների ֆիզիկա-քիմիական հետազոտություններ. VII. Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 սխտեմի հալույթներում ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունը 692
- Դ. Ս. Գալբախյան, Մ. Մ. Ատուրյան — Հազվագյուտ էլեմենտների նրբաշերտ ջրոմատոգրաֆիա. I. Ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) բաժանումն ու իդենտիֆիկացիան անջուր և ջրախառն սպիրտների լուծույթներում 696

Օրգանական բիմիա

- Գ. Մ. Մկրյան, Է. Ս. Ղափլանյան, Շ. Լ. Մնջոյան — Զհագեցած ուղիկայիներով եթերների քիմիա. IX. 4-Ալկօքսի-3-մեթիլբրուտադեն-1,2-ների 1,4-ճեղքում 701
- Կ. Ա. Կուրդիյան, Ռ. Գ. Կարապետյան — Կուպրոկատալիզային մի ջանի ռեակցիաների մասին. II. Պղնձի ջրթիզների աղաթթվային լուծույթներում դիֆուզիոն, վինիլի ջրթիզի և վինիլացետիլենի առաջացման պայմանների ուսումնասիրություն 703
- Ա. Մ. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան — Հետազոտություններ օրգանական միացությունների ջրում և ջրթաթանցյալների փոխարկումների խնդրառում. VI. Էթանի ջրթաթանցյալների և ցիկլոհեքսանի մեջ ջրածինը ջրով փոխարինելու դիֆուզիոն և ճեղքի ճեղքի հարկված ռեակցիան 716
- Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Ա. Հակոբյան — Վինիլէթիլիզարբիտիլների գլիցերիլային եթերների ռադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրություն 719
- Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Ս. Բ. Գևորգյան — Մինթեզներ դիմեթիլէթիլիլիզարբիտիլ գլիցերիլային եթերի և նրա ածանցյալների հիման վրա 726
- Մ. Գ. Զալինյան, Վ. Ս. Հաբաթյան, Ե. Հ. Ղազարյան, Մ. Տ. Դանդաշյան — Էթիլմազնեզիումբրոմիդի հետ α-ալկիլ-γ-ացետիլբրուտիլալկոտների փոխազդեցություն մասին. III. 735
- Ս. Հ. Վարդանյան, Է. Լ. Ասոյան, Վ. Ն. Ժամազորյան — Վինիլացետիլենի քիմիա. LXXIX. 2,2,5-Եթիլէթիլ-3-իդոպրոպիլէթիլիտետրահիդրոֆուրանոլ-3-ի սինթեզ և փոխարկումները 741
- Ս. Մ. Դավթյան, Հ. Լ. Պապայան — Հետազոտություններ ինդոլի ածանցյալների բնագավառում. 1-Ալկիլ-2-(2'-մեթիլ-3'-ինդոլիլ)պրոպիոնաթթուներ և 3-բրոմ-էթիլային էթերներ 747

Քիմիական անալիզիա

- Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Հ. Գրիգորյան — Հիմնական առարկաներ լուծույթների կառուցման ֆիզիկայում. II. Հիմնական առարկաներ լուծույթի կառուցման ֆիզիկայում թրծած զոլմիտով 751

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

О. М. Ниязян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян — Фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути окисление бензола в газовой фазе	671
Т. В. Крмоян, Э. Б. Бохян, А. А. Пашаян — Испарение воды через монослой и без монослоя в закрытом, частично разряженном пространстве	680
К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян — Эффект двух щелочей в расплавленных силикатных стеклах. II.	686

Неорганическая и аналитическая химия

Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . Растворимость глинозема в расплавах системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6	692
Д. С. Гайбалян, М. М. Атурян — Тонкослойная хроматография редких элементов. I. Разделение и идентификация рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в среде безводных и водносмешанных растворов спиртов	696

Органическая химия

Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплянян, Ш. Л. Мнджоян — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. IX. 1,4-Расщепление 4-алкокси-3-метилбутadiens-1,2	701
К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян — О некоторых купрокаталитических реакциях. II. Выяснение условий образования диацетилена, винилхлорида и винилацетилена в солянокислых растворах хлоридов меди.	705
А. Н. Акопян, А. М. Саакян — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлоропроизводных. VI. Иницирированная дивинилацетиленом реакция замещения водорода хлором в хлоропроизводных этана и в циклогексане	716
С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян — Изучение радикальной полимеризации глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов	719
С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян — Синтезы на основе глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола и его производных	726
М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Ш. А. Казарян, М. Т. Дангян — О взаимодействии α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов с этилмагнийбромидом. III	735
С. А. Вартамян, Э. Л. Асоян, В. Н. Жамагорцян — Химия винилацетилена. LXXIX. Синтез и превращения 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола	741
С. М. Давтян, Г. Л. Папаян — Исследования в области производных индола. β -Хлорэтиловые эфиры 1-алкил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот	747

Химическая технология

Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян — Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов. IV. Каустификация щелочно-кремнеземистого раствора обожженным доломитом	751
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.943+547.532

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ПАРАМИ
 РТУТИ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

О. М. НИАЗЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Изучено фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути окисление бензола в газовой фазе. Показано, что продуктами реакции являются фенол и органическая перекись неизвестного строения. Определена температурная зависимость скорости накопления фенола. Установлено, что скорость накопления фенола описывается эмпирическим уравнением $W = \frac{A}{B + C(PhH)}$, где (PhH) — концентрация бензола. Установлено, что скорость накопления фенола в определенных условиях может быть функцией времени.

В работе [1] было показано, что при облучении бензол-кислородной смеси в газовой фазе ультрафиолетовым светом длиной волны $\lambda < 270 \text{ мμ}$ бензол с заметной скоростью окисляется в фенол.

Наряду с кинетическими исследованиями окисления бензола при прямом фотоинициировании представляется интересным исследование процесса в случае сенсibilизированного парами ртути фотоинициирования. Известно, что сенсibilизированное парами ртути фотоинициирование в случае окисления парафиновых углеводородов приводит к образованию алкильных радикалов, которые кладут начало развитию цепи [2].

Настоящая работа посвящена изучению некоторых кинетических закономерностей фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления бензола в газовой фазе.

Методика эксперимента

Опыты проводились на вакуумной струевой установке при малых временах контакта. Установка, конструкция реактора и методика эксперимента описаны в работе [3]. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2.

Реагирующая смесь готовилась испарением бензола в заранее эвакуированный объем с последующим добавлением туда кислорода. При этом давление бензола в колбах бралось несколько ниже, чем упругость его пара при комнатной температуре. После каждого опыта реактор промывался от загрязнений, мешающих прохождению света, и тем самым достигалась воспроизводимость.

Из возможных продуктов реакции фенол анализировался фотоколориметрически по методике, описанной в работе [4], а органическая перекись — йодометрическим способом.

Результаты опытов и их обсуждение

Опыты показали, что уже при комнатной температуре бензол с заметной скоростью окисляется в фенол и органическую перекись, как и в случае прямого фотоинициирования.

Кинетика накопления перекиси в настоящей работе не изучалась. На рисунке 1 представлена кинетическая кривая накопления фенола, полученная при $T = 120^\circ\text{C}$.

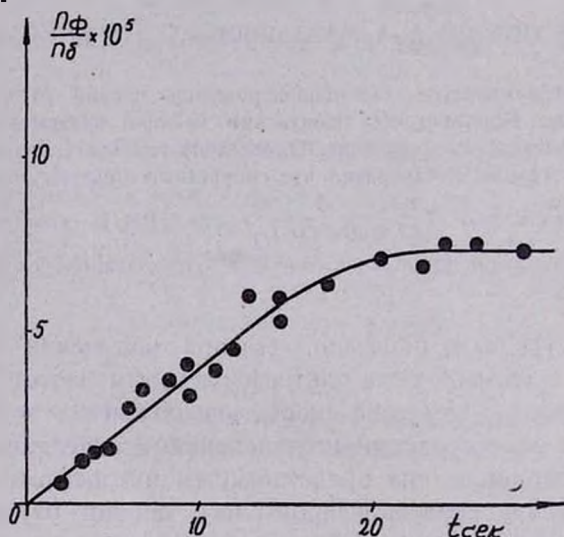


Рис. 1. Кинетика накопления фенола при 120° . Давление паров бензола в реакторе 24 мм. Давление кислорода 6 мм.

Кинетика накопления фенола удовлетворяет уравнению $t = \frac{1}{B} \ln \frac{1}{1 - \frac{(PhOH)}{[PhOH]}}$, приведенному в работе [1] и полученному в

предположении, что накопление фенола определяется его образованием и фотораспадом.

В приведенном уравнении $B = K_2 I$, где K_2 — константа, характеризующая фотораспад, I — интенсивность света, $(PhOH)$ — текущая концентрация фенола, $[PhOH]$ — предельная концентрация фенола. Последняя достигается в момент, когда скорость распада фенола (по мере увеличения его концентрации) становится равной скорости его образования [1].

Таким образом, кинетические кривые накопления фенола при сенсibilизированном параами ртут и прямом фотохимическом окислении бензола аналогичны.

Изучалась температурная зависимость скорости накопления фенола при малых временах контакта ($t_k \leq 4$ сек.), в условиях, когда во всем интервале температур наблюдалась линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта, т. е. при временах контакта, когда накопление фенола определяется главным образом его образованием, а фотораспадом можно пренебречь. Во всех опытах давление бензола в реакторе составляло 24 мм, а кислорода 6 мм рт. ст. Результаты представлены на рисунке 2.

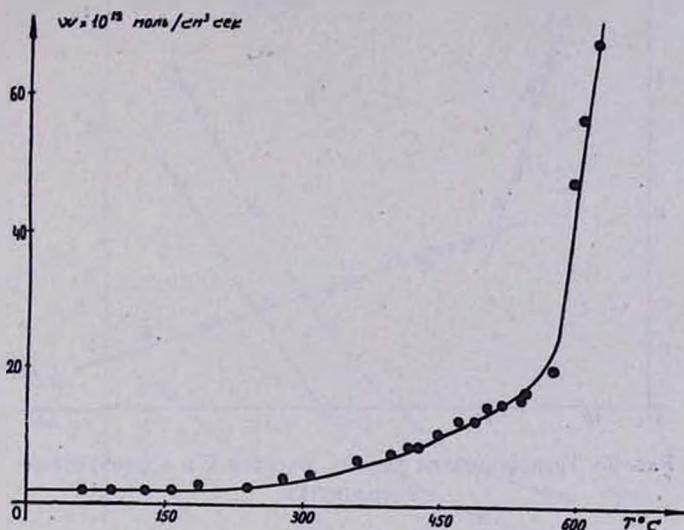


Рис. 2. Зависимость скорости накопления фенола от температуры, полученная при давлении паров бензола в реакторе 24 мм, кислорода — 6 мм и $t_{\text{конт.}} < 4$ сек.

Как видно, при низких температурах нет заметной температурной зависимости скорости накопления фенола. С дальнейшим повышением температуры скорость накопления растет и этот рост при температурах выше 450° довольно резкий.

Надо отметить, что отсутствие температурной зависимости от комнатной температуры до 120—150° наблюдалось и для скорости накопления ацетальдегида при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении этана [5].

На рисунке 3 построена зависимость логарифма скорости накопления фенола от $\frac{1}{T}$ в области температур выше 100—150°. Экспериментальные данные в указанных координатах в изученной области температур ложатся на две прямые с разными наклонами. Вычисленная из наклона прямой (1) эффективная энергия активации для температур вплоть до 450—470° оказалась равной 5 ккал/моль. Для температур, выше указанной, эффективная энергия активации составляет ≈ 55 ккал/моль. Известно, что эффективная энергия активации тер-

мической реакции окисление бензола составляет 56 ккал/моль [6], что совпадает с вышеприведенным значением.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола изучалась при постоянном давлении реагирующей смеси, равном 70 мм рт. ст. и времени контакта $t_k = 2$ сек. Смесь состояла из трех компонентов: инертного газа—азота, кислорода и бензола. Давление

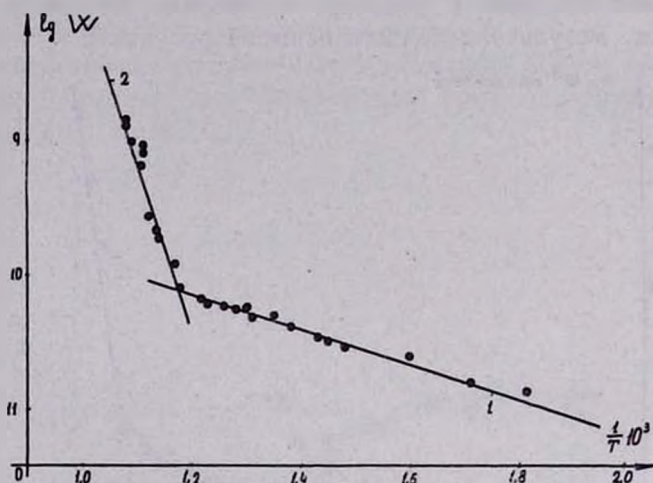


Рис. 3. Трансформация данных рисунка 2 в аррениусовых координатах.

кислорода в смесях сохранялось постоянным и равным 10 мм рт. ст. Изменение давления бензола в смесях производилось таким образом, чтобы сумма давлений бензола и азота сохранялась постоянной и равной 60 мм рт. ст. Результаты опытов представлены на рисунке 4. Каждая кривая получена при одной, постоянной температуре. Из приведенных данных видно, что повышение концентрации бензола в реагирующей смеси приводит к понижению скорости накопления фенола. Этот результат является несколько неожиданным и не согласуется с данными по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению парафиновых углеводородов.

Полученная зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при всех исследованных температурах описывается эмпирическим уравнением:

$$W = \frac{A}{B + C(PhH)}, \quad (1)$$

где (PhH) — концентрация бензола, A , B и C — постоянные при постоянной температуре.

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\frac{1}{W} = \frac{B}{A} + \frac{C}{A}(PhH). \quad (2)$$

Если предположить, что A , B , C константы скоростей элементарных стадий, или представляют производные, или частное от деления констант скоростей, то их можно представить в виде экспоненциальных функций:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad B = B_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right), \quad C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right),$$

где E_a , E_b и E_c — эффективные энергии активации.

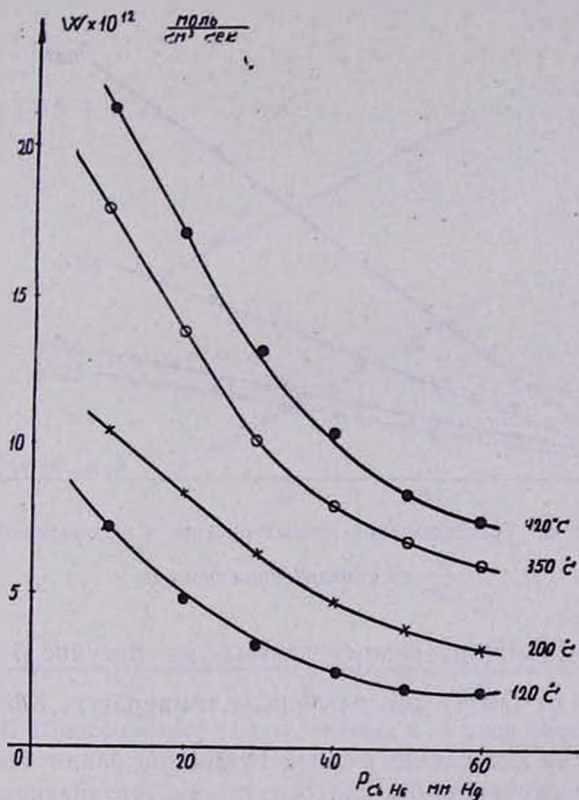


Рис. 4. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при различных температурах и при $t_{\text{конт.}} < 4$ сек. Общее давление в реакторе 70 мм. $P_{O_2} = 10$ мм., $P_{C_6H_6} + P_{N_2} = 60$ мм.

Предположив $E_a > E_b$, $E_a > E_c$ и обозначив $E_a - E_b = \Delta E_1$, $E_a - E_c = \Delta E_2$,

$$\frac{B_0}{A_0} = K_0 \quad \text{и} \quad \frac{C_0}{A_0} = D_0,$$

уравнение (2) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{W} = K_0 e^{\frac{\Delta E_1}{RT}} + D_0 e^{\frac{\Delta E_2}{RT}} (PhH). \quad (3)$$

В координатах $\frac{1}{W}$, (PhH) уравнение (3) является уравнением прямой с угловым коэффициентом $b = D_0 e^{\Delta E_1/RT}$. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок $a = K_0 e^{\Delta E_1/RT}$. Из уравнения (3) видно, что повышение температуры должно приводить как к уменьшению отрезка, отсекаемого на оси ординат, так и наклона прямой.

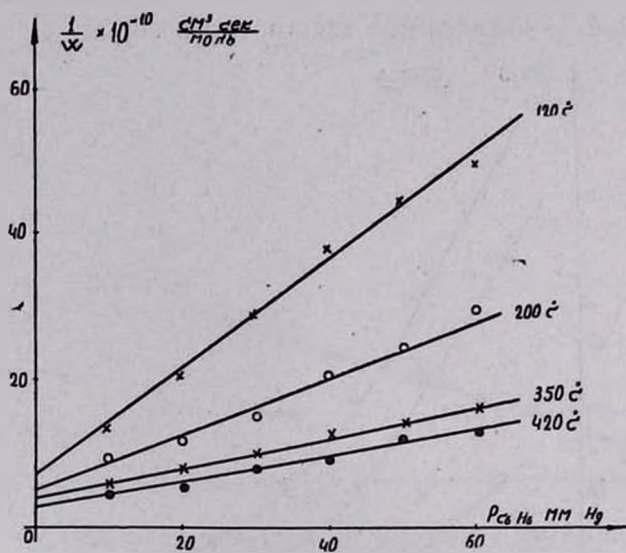


Рис. 5. Трансформация данных рисунка 4 в координатах $\frac{1}{W}$ от концентрации бензола.

На основании приведенных данных на рисунке 5 построена зависимость $\frac{1}{W}$ от (PhH) для различных температур. Как видно, зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола хорошо описывается уравнением (3) или, что то же, уравнением (1).

Из температурной зависимости отрезков, отсекаемых на оси ординат, и угловых коэффициентов прямых можно определить соответственно ΔE_1 и ΔE_2 .

Логарифмируя уравнения для отрезков a и b и угловых коэффициентов, получаем следующие уравнения:

$$\lg a = \lg K_0 + \frac{\Delta E_1}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

и

$$\lg b = \lg D_0 + \frac{\Delta E_2}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

Это уравнения прямой линии в координатах $\left(\lg a; \lg b; \frac{1}{T} \right)$.

На рисунке 6 построены зависимости $\lg a$ и $\lg b$ от $\frac{1}{T}$ по данным, представленным на рисунке 5. Как видим, экспериментальные значения действительно сгруппированы вокруг соответствующих прямых линий. Определенные из наклона прямых значения ΔE оказались равными: $\Delta E_1 = 2,8$ ккал/моль и $\Delta E_2 = 2,6$ ккал/моль, т. е. $\Delta E_1 \approx \Delta E_2$. Это значение близко по величине к значению энергии активации, вы-

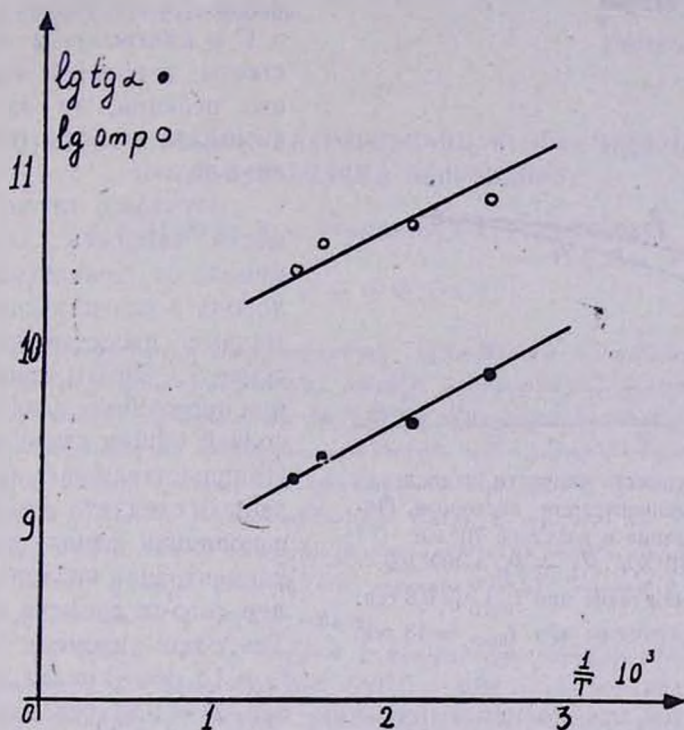


Рис. 6. Трансформация данных рисунка 5 в координатах

$\lg \text{tg } \alpha \bullet \}$
 $\lg \text{отр. } \circ \}$ от $\frac{1}{T}$.

численному по данным, представленным на рисунке 2, в промежутке температур 150—470°. Расхождение в 2,2 ккал можно объяснить тем, что, как было отмечено выше, температурная зависимость скорости накопления фенола определялась при постоянном давлении бензола в реакторе, но не при постоянной концентрации его. Следовательно, с повышением температуры концентрация бензола в реакторе уменьшалась по закону $\frac{T_0}{T}$. Это изменение концентрации согласно уравнению (1) приводит к возрастанию скорости, поэтому в наших опытах скорость накопления фенола должна увеличиваться не только из-за повышения температуры, но и из-за изменения концентрации бензола.

По проведенной оценке, с учетом вышеуказанного, эффективная энергия активации вместо 5 ккал/моль оказывается равной $\approx 3,2$ ккал/моль. Это значение в пределах точности определения совпадает со значениями ΔE_1 и ΔE_2 . Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что $E_b = E_c = 0$ и только в этом случае скорость накопления фенола описывается уравнением (1) и

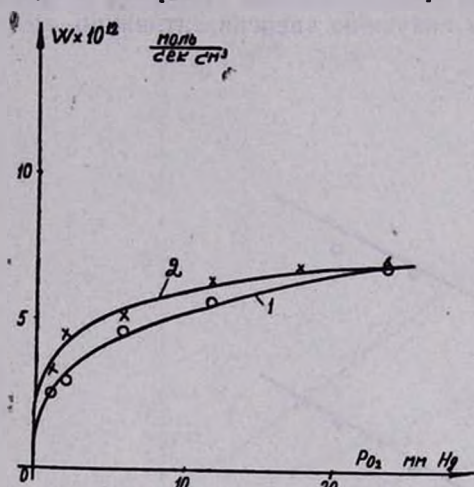


Рис. 7. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода. Общее давление в реакторе 70 мм.

$P_{C_6H_6} = 10$ мм, $P_{O_2} + P_{N_2} = 60$ мм.

Кривая (1)—получена при $t_{\text{конт.}} = 0,8$ сек.

Кривая (2)—получена при $t_{\text{конт.}} = 13$ сек.

ния скоростей накопления выше, чем при $t_k = 0,84$ сек. (кривая 1); кроме того, при $t_k = 13$ сек. скорость накопления достигает предельного значения при меньших значениях давления кислорода в реагирующей смеси, чем при $t_k = 0,84$ сек. Этот интересный факт является новым и не может быть объяснен согласно принятой в настоящее время принципиальной схеме окисления парафиновых углеводородов, построенной на конкуренции различных реакций перекисных радикалов, протекающих в стационарных условиях.

Представленные на рисунке 7 данные говорят о том, что скорость накопления фенола является функцией времени, что характерно только для нестационарных процессов. Судя по полученным данным, независимость скорости накопления фенола от времени контакта следует ожидать при больших t_k .

Проведение опытов при больших временах контакта затруднено тем, что при $t_k \geq 13$ сек. на кинетической кривой наблюдается загиб, т. е. в этих условиях фотораспад фенола протекает с заметной скоростью.

подчиняется закону Аррениуса. Таким образом, если B и C и включают в себя константы скоростей элементарных реакций, то их энергии активации должны быть близки к нулю.

Изучалась также зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода в реагирующей смеси. Данные представлены на рисунке 7. Опыты проводились при постоянном давлении бензола и общем давлении смеси. Из представленных на рисунке данных следует, что скорость накопления фенола зависит от концентрации кислорода и более того от времени контакта. Так, при времени контакта $t_k = 13$ сек (кривая 2), значе-

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что фотохимическое окисление бензола в газовой фазе протекает, по-видимому, по цепному механизму. Для установления природы цепей и радикалов, участвующих в развитии цепи необходимы дальнейшие исследования.

В заключение выражаем благодарность А. О. Аракелян за большую помощь и участие в аналитической части работы.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1967

ԳԱՁ ՀԱՁՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ, ՄԵԴԻԿԻ ԳՈՂՈՐԾԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ

Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վակումա-շիթային սարքավորման օգնությամբ ուսումնասիրվել է գազ ֆազում բենզոլի ֆոտոքիմիական, սնդիկի գոլորշիներով զգայունացված օքսիդացումը: Որպես օքսիդացման հիմնական պրոդուկտներ ռեակցիայի ընթացքում հայտնաբերվել են ֆենոլ և օրգանական պերօքսիդ: Մանրամասն ուսումնասիրվել է ֆենոլի կուտակման կինետիկան: Որոշված է ֆենոլի կուտակման արագության կախումը ջերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ սենյակի ջերմաստիճանից մինչև 120°C ռեակցիայի արագությունը ջերմաստիճանից անկախ է, որից հետո ֆենոլի կուտակման արագությունն սկսում է մեծանալ և 450°-ից սկսած աճում է ավելի արագ:

150°-ից մինչև 450°C հաշված է ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան. այն հավասար է 3,5 կկալ/մոլ, իսկ 450°C ÷ 650°C՝ 55 կկալ/մոլ:

Ուսումնասիրելով ֆենոլի կուտակման արագության կախումը բենզոլի կոնցենտրացիայից, հաստատվել է, որ այն նկարագրվում է հետևյալ փորձնական հավասարմամբ

$$W = \frac{A}{B + C(PhH)},$$

որտեղ (PhH)-ը բենզոլի կոնցենտրացիան է, A, B և C հաստատուններ են: Ֆենոլի կուտակման արագությունը՝ կախված թթվածնի կոնցենտրացիայից, որոշ պայմաններում նաև ժամանակի ֆունկցիա է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 19, 140 (1966).
2. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, сборник „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности“, АН СССР, Москва, 1955, 219.
3. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 517 (1961).
4. И. И. Иоффе, Н. А. Соколова, ЖПХ, 18, 273 (1945).
5. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 527 (1961).
6. J. Drillat, P. Laffitte, C. r., 252, 408 (1961).

ИСПАРЕНИЕ ВОДЫ ЧЕРЕЗ МОНОСЛОЙ И БЕЗ МОНОСЛОЯ В ЗАКРЫТОМ, ЧАСТИЧНО РАЗРЕЖЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Т. В. КРМОЯН, Э. Б. БОХЯН и А. А. ПАШАЯН

Изучено испарение воды через монослой и без монослоя в закрытой системе в присутствии определенного количества воздуха при стационарных давлениях на несколько миллиметров выше давления насыщенного пара. Показано, что испарение происходит по закону Стефана. Разработанная методика позволяет определить как разность давления у монослоя, так и общую движущую силу испарения и фактически измерить удельное сопротивление монослоя испарению двумя независимыми методами.

Защитные свойства монослоя испарению воды незначительны по сравнению с сопротивлением неподвижного слоя воздуха диффузии водяных паров при атмосферном давлении. Поэтому для изучения влияния монослоя на скорость испарения при спокойных условиях и атмосферном давлении необходимо поместить коллектор водяных паров на несколько миллиметров выше поверхности воды. Это и является сущностью абсолютного метода Ленгмюр-Шейфера [1, 2], позволяющего измерить удельное сопротивление монослоя испарению. Другой подход сводится к понижению сопротивления газовой фазы путем испарения или в токе воздуха, или в разреженном пространстве [3, 4]. Метод изучения испарения в токе воздуха носит относительный характер. Метод же исследования в разреженном пространстве, хотя перспективен, но недостаточно разработан для изучения испарения с плоской поверхности воды из-за экспериментальных и теоретических трудностей.

В разреженном пространстве при непрерывной откачке системы скорость испарения воды резко увеличивается, если давление системы приближается к давлению насыщенного пара [5]. В этих условиях незначительное изменение давления приводит к сильному колебанию скорости испарения и температуры поверхности воды, причем становится трудным достигнуть правильной интерпретации полученных результатов. С целью обеспечения устойчивых условий эксперимента казалось интересным изучить испарение в закрытой системе в присутствии определенного количества воздуха при стационарном общем давлении на несколько мм Hg выше давления насыщенного водяного пара.

Прибор для изучения испарения (рис. 1) состоял из испарителя 1, отвода 2 с рубашкой 3 и конденсатора 4, присоединенного к отводу испарителя с помощью шлифов. Постоянство температурного

режима достигалось путем циркуляции термостатированной воды с температурой T_w через рубашку и погружения конденсатора в баню, температура которой равнялась T_w или ниже, в зависимости от того, проводился ли эксперимент при равновесных или стационарных условиях.

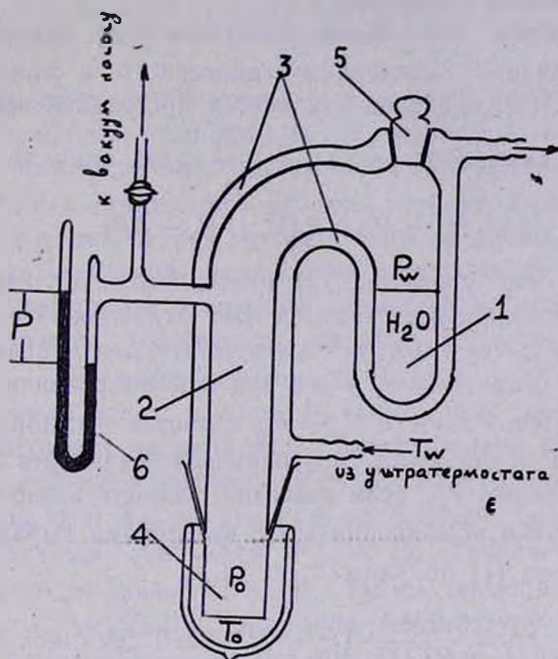


Рис. 1. Прибор для изучения испарения воды в закрытой системе.

При измерении равновесного общего давления P_e системы конденсатор помещался в баню, содержащую воду, термостатированную при T_w . Затем баня заменялась холодильником, содержащим ледяную воду. При этом происходила стационарная перегонка воды и давление падало от P_e до

$$P_s = P_e - \frac{P_w - P_0}{2} \quad (1)$$

где P_w — давление насыщенного водяного пара над водой при T_w , а P_0 — давление пара на стенке конденсатора при $T_0 = 273,2^\circ\text{K}$.

Если поверхность воды покрыта мономолекулярным слоем поверхностно-активного вещества, то стационарное общее давление системы может быть выражено уравнением:

$$P_s = P_e - \frac{2P_w - P'_w - P_0}{2}, \quad (2)$$

где P'_w — давление водяного пара над монослоем при T_w . Поправка на уменьшение давления в системе за счет охлаждения воздуха не-

значительна, так как объем конденсатора составлял 70% объема от-
вода, а парциальное давление воздуха в опытах P_a не превышало
10 мм рт. ст. Эта поправка равнялась $P_a = \left(\frac{T_w - T_0}{14 T_w} \right) \approx 2 \times 10^{-2}$ мм
рт. ст. и ею можно пренебречь.

Из (1) видно, что общая движущая сила испарения $P_w - P_0$
может быть найдена измерением равновесного и стационарного дав-
лений в отсутствии монослоя и является постоянной при данном тем-
пературном режиме. Обозначая $\frac{P_w - P_0}{2} = \Delta P$, получим из (2):

$$P_w - P'_w = 2(P_e - P_s - \Delta P). \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (3) применимо и в том случае, если
уменьшение давления в системе за счет охлаждения воздуха велико.
Причина заключается в том, что соответствующая поправка изменяется
незначительно с изменением P_s , а при комбинировании уравнений (1)
и (2) сокращается. Разность $P_w - P'_w$ является частной движущей си-
лой испарения в монослое, позволяющей вычислить сопротивление
монослоя испарению r_f , если известна скорость испарения через мо-
нослой Q_f . Путем комбинации (3) с известными выражениями Кнуд-
сена и Ленгмюра [1] получим

$$r_f = \frac{2MA}{RT_w Q_f} (P_e - P_s - \Delta P) \text{ сек/см}, \quad (4)$$

где M — молекулярный вес воды, а A — площадь поверхности воды
(равная 4,2 см² для данного прибора).

Методика проведения эксперимента и результаты применения
уравнения (4) для расчетов r_f 1-гексадеканола в интервале темпе-
ратуры 20–40°C описана детально в работе [6], причем установлено,
что значение r_f хорошо согласуется с литературными данными.

Результаты изучения испарения воды в зависимости от P_s пока-
зывают, что в приборе, описанном выше, происходит Стефановская
диффузия [7]. Следовательно, скорость испарения может быть выра-
жена уравнением:

$$Q_w = \frac{DMP_s}{RT_w} \left(\frac{A}{L} \right) \ln \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w} \text{ г/сек.} \quad (5)$$

При испарении через монослой, учитывая скачок давления пара у мо-
нослоя, имеем

$$Q_f = \frac{DMP_s}{RT_w} \left(\frac{A}{L} \right) \ln \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w + \frac{r_f Q_f RT_w}{AM}}, \quad (6)$$

где A — среднее поперечное сечение отвода, L — расстояние между поверхностью воды и конденсатором, а D — коэффициент диффузии водяного пара. Последний можно вычислить по эмпирической формуле [8]:

$$D = \frac{1,2 \times 10^{-5} (T_w)^{1,75}}{P_s} \quad (7)$$

На специально сконструированном аналогичном приборе, в котором можно было измерить температуру на глубине 1 мм под поверхностью воды, было установлено, что лишь при скоростях испарения выше 5×10^{-5} г/сек температура на этой глубине понижалась на $0,1^\circ$ по сравнению с температурой системы. Следовательно, при скоростях испарения ниже указанной, теплообмен в испарителе можно считать достаточно эффективным и принять температуру поверхности воды практически равной температуре системы T_w ; следовательно P_w можно найти в справочных таблицах. Однако, в конденсаторе градиент температуры велик, причем P_0 выше, чем давление водяного пара при температуре ледяной воды. Действительно, при температуре испарения $T_w = 293,2^\circ\text{K}$ разность $P_e - P_s$, измеренная в отсутствии монослоя, равна 6,00 мм рт. ст., т. е. на 0,48 мм ниже, чем рассчитанная по табличным значениям P_w и P_0 , приняв температуру на стенке конденсатора равной $273,2^\circ\text{K}$. Таким образом было установлено, что при $T_w = 293,2^\circ\text{K}$, реальную температуру на стенке конденсатора надо принять равной $275,6^\circ\text{K}$, а при $T_w = 298,2^\circ\text{K}$ — равной $279,4^\circ\text{K}$. В уравнениях (5) и (6) применялось соответствующее значение P_0 . Термодиффузия в результате охлаждения конденсатора не велика. Приняв коэффициент термодиффузии равным $5,8 \times 10^{-5}$ кал/см сек, получим соответствующую массо-передачу $\frac{5,8 \times 10^{-5} \Delta T}{580 L} = 2,46 \times$

$\times 10^{-7}$ г/сек, которой в общем случае можно пренебречь.

Представленные на рисунке 2 результаты измерений Q_w и Q_s в интервале $P_s - P_w$ от 2 до 9 мм рт. ст. показывают, что при испарении без монослоя точки при $T_w = 293,2^\circ\text{K}$ (кружки) и $298,2^\circ\text{K}$ (жирные) лежат на одной прямой, так как наклон пропорционален $T_w^{0,75}$ и меняется незначительно при изменении температуры на 5° . Как видно, отклонение от прямолинейности имеет место при $Q_w > 5 \times 10^{-5}$ г/сек, по-видимому, в результате уменьшения температуры поверхности воды. Отклонение от прямолинейности заметно при испарении через монослой; оно вызвано большим скачком давления пара у монослоя. По мере повышения стационарного давления в системе изотермы Q_s сливаются с кривой Q_w и при экстраполяции они должны пройти через начало координат, как того требует теория. Экспериментальное значение наклона кривой Q_w , определенное из

рисунка 2, равно $7,5 \times 10^{-5}$ г/сек. Используя значение D , рассчитанное по эмпирическому уравнению (7), получим $A/L = 0,173$ см. Так как $L = 30$ см, $A = 5,2$ см², т. е. примерно на 20% выше, чем поперечное сечение стеклянной трубки, использованной при сконструировании прибора. Надо отметить, что при выводе уравнения (5) предполагалось, что A остается постоянной по всей длине L . Учитывая форму прибора, отношение A/L можно принять в некоторой приближенности как параметр, характеризующий эффективное поперечное сечение и длину потока газов.

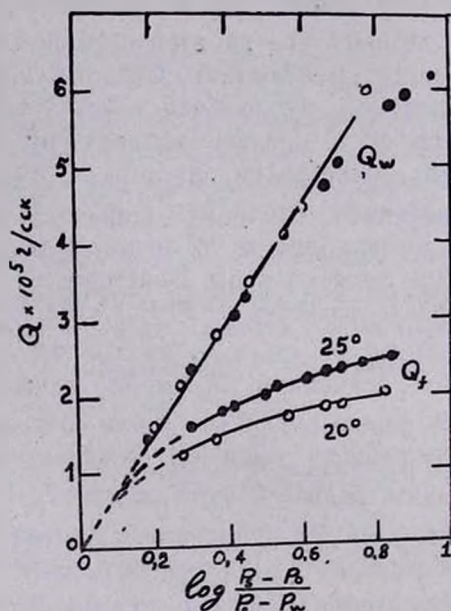


Рис. 2. Зависимость скорости испарения без монослоя Q_w и через монослой Q_s от $\log \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w}$. P_s — общее стационарное давление в системе, а $P_w - P_0$ — общая движущая сила испарения.

Ниже приведены средние значения r , для 1-гексадеканола, рассчитанные по уравнениям (4) и (6), а также определенные по методу Ленгмюра-Шейфера [2].

r , конденсированных монослоев 1-гексадеканола испарению

	293,2°K	298,2°K
по уравнению (4)	1,7 сек/см	1,4 сек/см
по уравнению (6)	1,5 сек/см	1,2 сек/см
по методу Ленгмюра-Шейфера	1,6 сек/см	1,3 сек/см

Эти расчеты в основном правильно отражают явление испарения с плоской поверхности воды в закрытом, частично разреженном пространстве.

Разработанный нами метод позволяет измерить как общую $P_w - P_0$, так и частную $P_w - P'_w$ движущую силу испарения и определить сопротивление монослоя испарению двумя путями.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Фуксу за ценные советы.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 VIII 1966

ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇԻԱՑՈՒՄԸ ՄԻԱՇԵՐՏԻ ՄԻՋՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՓՈՒՄ ՓԱԿ, ՄԱՍՆԱԿԻ ԴԱՏԱՐԿՎԱԾ ՏԱՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆՈՒՄ

Տ. Վ. ՔՐՄՈՅԱՆ, Է. Բ. ԲՈՒՅԱՆ և Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ջրի գոլորշիացումը 1-հեքսադեկանոլի միամոլեկուլային շերտի միջով, ինչպես նաև շերտի բացակայության դեպքում: Փորձերը կատարվել են փակ տարածության մեջ, իզոթերմիկ և ստացիոնար պայմաններում, փոքր քանակով օդի առկայությամբ, սխտեմի ճնշումը պահելով ջրի գոլորշու ճնշումից մի քանի մմ սնդ. սլան ճնշման չափով բարձր: Ցուլց է տրվել, որ պրոցեսը ստեֆանյան բնույթ ունի: Մշակվել է ուսումնասիրության նոր մեթոդ և տրվել համապատասխան տեսություն: Ցուլց է տրվել, որ հնարավոր է $2.4 \text{ \AA}$ հեռավորության վրա միջերեսում առկա ճնշման տարբերությունը չափել, որոշել պրոցեսի ընդհանուր մոլիչ ուժը և փաստորեն նույն գործիքի օգնությամբ երկու անկախ եղանակներով հաշվել ջրի գոլորշիացման նկատմամբ միամոլեկուլային շերտի տեսակարար դիմադրությունը: Առաջարկված մեթոդը հնարավորություն է ընձեռնում մասսափոխանակման երևույթն ուսումնասիրել խստորեն ճշգրտված պայմաններում և մեկնաբանել այն սկզբունքորեն, ըստ կինետիկական տեսության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst., 235, 119 (1943).
2. Т. В. Крмоян, Р. К. Позоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 97 (1963).
3. С. И. Скляренко, М. К. Баракаев, ЖФХ, 12, 271 (1938).
4. E. K. Rideal, J. Phys. Chem., 29, 1585 (1927).
5. J. M. Dunoyer, C. r., 275, 1027 (1952).
6. Т. В. Крмоян, Э. Б. Бохян, А. А. Пашаян, ЖФХ, 40, 1729 (1966).
7. Н. А. Фукс, Испарение и рост капель в газообразной среде, АН СССР, Москва, 1958.
8. International Critical Tables.

ЭФФЕКТ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ. II.

К. А. КОСТАНЫАН и Е. А. ЕРЗНҚЯН

Показано, что эффект двух щелочей в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ($\text{RO}=\text{MgO}$ и BaO) продолжает иметь место в температурном интервале $1000-1400^\circ\text{C}$ при суммарном содержании щелочных окислов 25 мол. %.

Исследование эффекта двух щелочей в расплавленных стеклах представляет практический и теоретический интерес [1,2]. Имеющиеся данные показывают, что в боратных и силикатных стеклах с переходом в расплавленное состояние этот эффект значительно ослабляется, но продолжает оставаться до температур $1400-1450^\circ$ в силикатных и до $900-1000^\circ$ в боратных стеклах [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию полищелочного эффекта (нейтрализационный или эффект двух щелочей) в расплавленных литий-натрий-силикатных и литий-калий-силикатных стеклах. Для выяснения роли окислов двухвалентных элементов часть SiO_2 в указанных системах замещалась на MgO и BaO . Суммарное содержание щелочных окислов во всех случаях было 25 мол. %, составы стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы стекол в мол. %

№№	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	BaO	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
93	17,5	7,5	—	—	—	75
92	12,5	12,5	—	—	—	75
91	7,5	17,5	—	—	—	75
96	17,5	7,5	—	6	—	69
103	12,5	12,5	—	6	—	69
95	7,5	17,5	—	6	—	69
99	17,5	7,5	—	—	6	69
104	12,5	12,5	—	—	6	69
98	7,5	17,5	—	—	6	69

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
84	17,5	—	7,5	—	—	75
83	12,5	—	12,5	—	—	75
82	7,5	—	17,5	—	—	75
87	17,5	—	7,5	6	—	69
101	12,5	—	12,5	6	—	69
86	7,5	—	17,5	6	—	69
89	17,5	—	7,5	—	6	69
102	12,5	—	12,5	—	6	69
88	7,5	—	17,5	—	6	69
85	25,0	—	—	—	—	75
66	25,0	—	—	6	—	69
70	25,0	—	—	—	6	69
90	—	25,0	—	—	—	75
94	—	25,0	—	6	—	69
97	—	25,0	—	—	6	69
81	—	—	25,0	—	—	75
44	—	—	25,0	6	—	69
48	—	—	25,0	—	6	69

Стекла варились из промытого кварцевого песка (люберецкого) и чистых реактивов (углекислых солей лития, натрия, калия, магния и бария) в пламенной печи, отапливаемой керосином, в 1 л кварцевых тиглях.

Измерения электропроводности стекол производились в температурном интервале 1000—1400° по методике, описанной в работе [5].

В таблицах 2, 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений измеренных стекол, а на рисунках 1 и 2 — изотермы логарифма удельного сопротивления в зависимости от замены одного щелочного окисла другим.

Таблица 2

Значения $\lg \rho$ (литий-натриевая серия)

t°C	№ 93	№ 92	№ 91	№ 96	№ 103	№ 95	№ 104	№ 98
1000	0,5441	0,6335	0,5502	0,5378	0,5740	0,5119	0,6622	0,6990
1100	0,3711	0,4698	0,4065	0,3522	0,4314	0,3617	0,5185	0,5200
1200	0,2788	0,3424	0,2900	0,2553	0,3222	0,2430	0,3202	0,3802
1300	0,1761	0,2672	0,2041	0,1461	0,2304	0,1303	0,2788	0,2788
1400	0,0969	0,1903	0,1461	0,0792	0,1761	0,0414	0,2304	0,2430

Таблица

Значения $\lg \rho$ (литий-калиевая серия)

t°C	№ 84	№ 83	№ 82	№ 87	№ 101	№ 86	№ 88	№ 101	№ 86
1000	1,0107	1,1959	1,0969	0,9138	1,1614	1,2108	0,9868	1,1790	1,1507
1100	0,8293	0,9978	0,9191	0,7443	0,9395	0,0107	0,8028	0,9494	0,9518
1200	0,6902	0,8388	0,7559	0,6075	0,7709	0,8420	0,6435	0,7782	0,7853
1300	0,5682	0,7033	0,6284	0,4843	0,6335	0,7160	0,4983	0,6232	0,6532
1400	0,4771	0,6075	0,5682	0,3979	0,5315	0,6335	0,3892	0,5682	0,5563

Таблица

Значения $\lg \rho^*$

t°C	№ 85	№ 66	№ 70	№ 90	№ 94	№ 97	№ 81	№ 44	№ 48
1000	0,3802	0,3802	0,4393	0,3979	0,4548	0,4983	0,7559	0,8573	0,8028
1100	0,2304	0,2041	0,3118	0,2430	0,3222	0,3424	0,6232	0,6990	0,6721
1200	0,1461	0,0792	0,2041	0,1614	0,2304	0,2430	0,5051	0,5798	0,5441
1300	0,0607	0,0212	0,1139	0,0969	0,1614	0,1761	0,3802	0,4771	0,4393
1400	0,0212	1,9777	0,0414	0,	0,0792	0,1303	0,3010	0,3979	0,3522

* Значения $\lg \rho$ стекол №№ 44, 48, 66, 70 взяты из других наших работ.

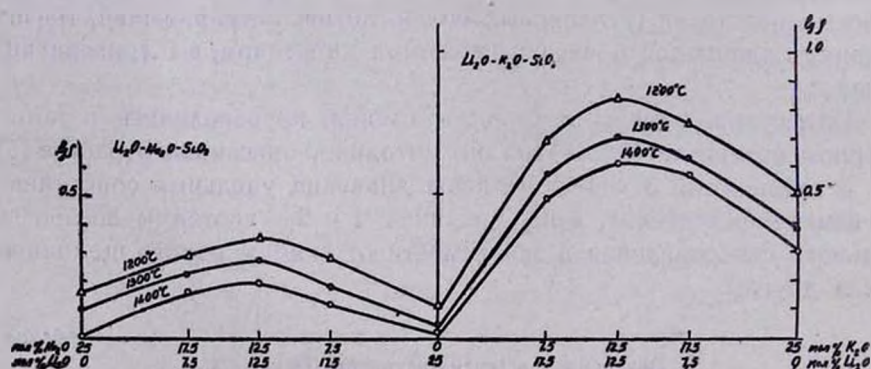


Рис. 1. Эффект двух щелочей в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (левая половина рисунка) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Из приведенных данных (табл. 2, 3, 4 и рис. 1, 2) видно, что на полищелочной эффект влияют в основном температура, с повышением которой этот эффект ослабляется, однако продолжает иметь место и при температуре 1400°, и разность ионных радиусов щелочных ионов. В рассматриваемых случаях полищелочной эффект наибольший в литий-калиевых стеклах.

Отмеченные два фактора имеют влияние на эффект двух щелочей и в боратных стеклах. Для полищелочного эффекта имеет значе-

ние и суммарная концентрация щелочных ионов [4], однако влияние этого фактора в настоящей работе не исследовалось. В нашей работе [3] было показано также, что в проявлении полищелочного эффекта большую роль играет способ выражения замены щелочных окислов—если эту замену производить в весовых процентах, то эффект не проявляется. Это обстоятельство ранее было отмечено Мюллером [1].

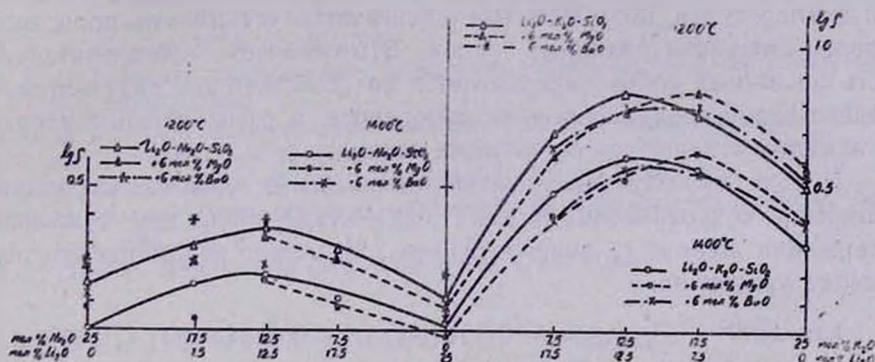


Рис. 2. Эффект двух щелочей в стеклах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$.

Из приведенных рисунков видно, что максимум удельного сопротивления находится при составах, соответствующих одинаковому содержанию щелочных окислов, а с прибавлением окислов двухвалентных металлов он передвигается в сторону меньшего содержания Li_2O .

Исследованию эффекта двух щелочей посвящено большое количество работ [3, 4, 6—11]. Согласно современным представлениям полищелочной эффект является частным случаем эффекта подавления. Механизм последнего обусловлен влиянием вводимых катионов на поляризацию кислородного иона, и тем самым на связь кислородного иона со щелочным—основным переносчиком электричества [9]. При введении в состав щелочного стекла другого щелочного иона, отличающегося ионным радиусом, также происходит изменение силы взаимодействия между кислородными ионами и щелочными ионами первого вида. Но имеется и существенное отличие: при введении в состав щелочного стекла ионов двухвалентных металлов последние не принимают участия в процессе переноса электричества, тогда как при введении щелочного иона, он, наряду с действием поляризационного торможения, принимает участие в переносе электричества. Еще одно обстоятельство усложняет выявление сущности явлений подавления и полищелочного эффекта: при исследовании эффекта подавления обычно производят замену кремнезема окислами двухвалентных металлов, оставляя концентрацию щелочного окисла постоянной; при исследовании эффекта двух щелочей производят замену одного щелочного окисла другим, оставляя постоянным содержание кремнезема.

Работами ряда авторов показано, что при эффекте подавления и полищелочном эффекте снижение проводимости стекла сопровождается увеличением энергии активации [9]. Аналогичное явление имеет место и для диффузии щелочных ионов [10].

Таким образом, по сравнению с эффектом подавления полищелочной эффект—явление более сложное, где на величину электропроводности влияют как торможение по Евстропьеву—Мазурину, так и участие в процессе проводимости второго щелочного иона. Вопрос об участии второго щелочного иона подробно рассматривался в

работах Мюллера, Маркина, Мазурина, Евстропьева, Иванова, Ленгуеля и др., где показано самостоятельное движение щелочных ионов. Однако, как указывает ряд авторов [4, 6, 7, 9—12], щелочные ионы с меньшим ионным радиусом пользуются вакансиями щелочного иона с большим радиусом. По мере повышения температуры происходит уменьшение поляризационного торможения и увеличивается степень смещения полярных узлов, то есть увеличивается количество ионов, которые могут пользоваться „чужой“ вакансией.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что даже при температурах 1300—1400° в силикатных стеклах не происходит полного смещения полярных узлов. Это означает, что значительная часть щелочных ионов передвигается по „собственным“ вакансиям, и, следовательно, механизмы электропереноса в расплавленных стеклах не намного отличаются от твердых стекол.

Исходя из полученных экспериментальных данных для расчета удельного сопротивления стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при суммарном содержании щелочных окислов 25 мол. % можно рекомендовать следующие уравнения:

$$\text{для } 1200^\circ \quad \lg \rho_{1200} = -0,001 (\text{Na}_2\text{O})^2 + 0,025 (\text{Na}_2\text{O}) + 0,16 \quad (1)$$

$$\text{для } 1400^\circ \quad \lg \rho_{1400} = -0,0012 (\text{Na}_2\text{O})^2 + 0,03 (\text{Na}_2\text{O}), \quad (2)$$

где (Na_2O) — содержание Na_2O в двухщелочном стекле в мол. %.

Средний процент ошибок при сравнении экспериментальных и расчетных данных составляет: по уравнению (1) — 3,51%, а по уравнению (2) — 8,53%.

ԵՐԿՈՒ ԱԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԸ ՀԱԼՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ. II.

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ե. Ա. ԵՐԶՆԿՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Ուսումնասիրված է երկու ալկալիների էֆեկտը հալված $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ($\text{RO} = \text{MgO}$ և BaO) ապակիներում (1000—1400°), հիմնալիւն օքսիդների ընդհանուր 25 մոլ% պարունակության դեպքում: Ապակիների բաղադրությունները և ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակներում:

Ցույց է տրված, որ հիմնալիւն մի օքսիդը մոլուսով փոխարինելիս $\lg \rho$ իզոթերմների վրա գոյանում է մաքսիմում, որն ավելի մեծ է լիթիում-կալիում սխտեմի դեպքում (նկ. 1, 2): Երկվալենտ մետաղների օքսիդների ներմուծումը ապակու բաղադրության մեջ տեղաշարժում է ալդ մաքսիմումը դեպի Li_2O ցածր պարունակությունը: Մաքսիմումը պահպանվում է 1400°-ում, նվազելով շերմաստիճանի բարձրացման հետ:

Տրված է ալդ երեւոյթի բացատրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333, 1339, 1345 (1960).
2. Г. И. Скнави, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1949.
3. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж. 20, (1967).
4. К. А. Костанян, „Стеклообразное состояние“, Тр. III Всесоюзного совещания, Ленинград, 1959, стр. 266; Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 217 (1961).
5. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
6. Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 5, 1262 (1934).
7. Б. И. Маркин, ЖТФ, 10, 66 (1940).
8. В. Н. Боричева, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956; *S. Urnes, Glass. Ind.*, 40, 237 (1959).
9. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. Тр. Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград 1962.
10. К. К. Евстропьев, В. К. Павловский, ОМП, 1961, № 8, 46.
11. А. О. Иванов, „Стеклообразное состояние“, Тр. Всесоюзного совещания, Ленинград, 1965, стр. 283.
12. В. Lengyel. MTA Kémiai Oszt. Közl, 19, № 4, 445 (1963).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+771.514

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

VII. РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИНОЗЕМА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ
 Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

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

Исследована растворимость глинозема в расплавах тройной системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 . Показано, что растворимость глинозема в расплавах этой системы можно с достаточной точностью (10%) рассчитать по уравнению аддитивности

$$P = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z$$

Одним из главных физико-химических свойств расплавленного электролита является растворимость в нем глинозема.

Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — Al_2O_3 исследована многими авторами [1]. Расхождение в диаграммах выражается сильно только в области послезвтектики. Это объясняется температурой начала кристаллизации расплавов, содержащих различный по своему фазовому составу глинозем [2], а также зависит от скорости охлаждения расплава [3]. По данным ряда авторов, растворимость глинозема в натриевом криолите составляет примерно 15% вес. при 950°, в калиевом криолите она достигает 22% вес. [4, 5, 6], а в литиевом криолите — 6% вес. [7, 8].

В системе Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Al_2O_3 , при переходе от натриевого криолита к калиевому [9] и [6], растворимость глинозема возрастает одновременно со снижением температуры плавления расплава.

В системе Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 — Al_2O_3 , при переходе от натриевого криолита к литиевому растворимость глинозема уменьшается одновременно со снижением температуры плавления расплава. В этой же системе, по данным [8], при содержании 25% вес. Li_3AlF_6 растворимость глинозема составляет 7,0% вес. при 880°.

Растворимость глинозема в расплавах тройной системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 до сих пор не исследована. Цель данной работы — показать как изменяется растворимость глинозема в зависимости от содержания калиевого и литиевого криолитов. Для исследования взяты расплавы чистых криолитов и смеси их, лежащие между разрезами с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому, равным 7:3, 1:1 и в областях, прилегающих к граням бинарных систем.

Экспериментальная часть

Растворимость глинозема определялась следующим образом. Печь предварительно подогревалась до нужной температуры (850, 900 и 1000°C), далее опускался платиновый тигель, закрытый платиновой крышкой, содержащий смесь криолитов. Для точного измерения температуры спай платина—платинородиевой термопары опускался прямо в сплав. Глинозем вводился в криолит точно отвешанными небольшими порциями; при этом производилось энергичное перемешивание платиновой палочкой. Растворимость определялась визуально после часовой выдержки по прозрачному состоянию расплава. Предварительно была определена растворимость глинозема в чистых криолитах (табл. 1). Как видно из данных, растворимость глинозема в натриевом и калиевом криолитах хорошо совпадает с литературными данными, в то время как для литиевого криолита наблюдается значительное отклонение.

Данные по растворимости в расплавах тройной системы приводятся в таблице 2. Из приведенных данных видно, что при переходе

Таблица 1
Растворимость глинозема (Al_2O_3)
в чистых криолитах в вес. %

Соединение	По литературным данным	По нашим данным
Na_3AlF_6	15 [4—6]	14
K_3AlF_6	22	21
Li_3AlF_6	6 [7—8]	1

Растворимость глинозема в расплавах системы

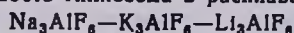


Таблица 2

Na_3AlF_6		K_3AlF_6		Li_3AlF_6		Al_2O_3 в вес. %	°C
вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %		
1	2	3	4	5	6	7	8
50	45,45	10	7,41	40	47,12	8,8	900
40	35,41	10	7,21	50	57,37	7,9	900
30	29,14	10	6,91	60	62,94	6,5	900
20	18,88	10	6,70	70	73,41	6,2	900
10	8,20	10	6,68	80	85,11	4,0	900
5	4,05	10	6,61	85	89,34	3,1	900
5	4,13	15	10,09	80	85,77	4,3	900
5	4,25	22	15,24	73	80,51	5,4	900
5	4,39	30	21,47	65	74,13	7,3	900
2	1,66	18	12,18	80	76,16	4,1	900
12	10,20	18	12,50	70	77,30	6,0	900
7	5,85	18	12,47	75	81,77	5,2	900
5	4,17	17	11,58	78	84,25	4,5	900
80	79,24	10	8,05	10	12,80	12,3	900
70	67,26	10	7,83	20	24,90	10,7	900

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
60	56,05	10	7,61	30	36,33	9	900
75	74,78	15	12,18	10	12,93	15,2	900
65	63,03	15	11,83	20	15,13	13,8	900
55	51,84	15	11,50	30	36,66	8,2	900
75	76,71	20	16,65	5	6,64	13,8	900
65	64,01	20	16,05	15	19,95	11,5	850
55	53,05	20	15,69	25	31,25	8,2	850
55	54,20	25	20,10	20	25,70	10,7	850
45	44,19	30	24,00	25	31,81	9	850
35	34,14	35	27,84	30	38,02	8,2	850
25	24,25	40	31,63	35	44,08	8,2	850
15	14,43	45	35,39	40	50,11	8,2	850
5	4,80	50	39,12	45	56,08	6,5	850
5	5,73	85	79,39	10	14,87	10,6	900
5	5,44	75	66,37	20	28,18	16,42	900
5	5,17	65	54,57	30	40,15	10,2	900
5	4,92	55	44,06	40	51,02	10	850
5	4,70	45	34,41	50	60,89	9	850
5	4,50	35	25,60	60	69,90	9	850
5	4,31	25	47,51	70	78,18	7	850

Таблица 3

Расчетное значение растворимости, полученное
по уравнению аддитивности

Содержание криолита в вес. %			Растворимость Al_2O_3	
Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	расчетное значение	практическое значение
80	10	10	13,40	12,8
75	20	5	14,75	13,8
65	15	20	12,45	13,8
55	25	20	13,15	10,7
50	10	40	9,50	8,8
35	35	30	12,55	8,2
20	10	70	6,60	6,2
15	45	40	11,95	8,2
5	45	50	10,65	9,0
2	18	80	4,96	4,1

от натриевого и калиевого криолитов к литиевому растворимость глинозема значительно уменьшается. Применяв уравнение аддитивности $P = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z$ или $P = 14 \cdot x + 21 \cdot y + 1 \cdot z$ можно с доста-

точной точностью (90%, табл. 3) рассчитать растворимость глинозема в расплавах системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 24 V 1966

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

VII. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՊՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՏԱՆ, Ռ. Ս. ԵՂՈՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ եռլուծույթներում սիստեմի հալույթներում ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունը՝ նպատակ ենք ունեցել պարզելու, թե ինչպես է փոխվում այդ լուծելիությունը՝ կախված էլեկտրալիտիկ հալույթներում կալիումի և լիթիումի կրիոլիտների քանակությունից:

Ստացված արդյունքներով պարզված է, որ 850 և 900°-ում եռլուծույթներում սիստեմի հալույթներում ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունը 10% սխալով կարելի է հաշվել $P = a \cdot x + by + c \cdot z$ ադիտիվ հավասարմամբ, որտեղ a , b և c -ն կշռալին տոկոսներով ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունն է առանձին վերցված նատրիումի, կալիումի և լիթիումի կրիոլիտներում, իսկ x , y և z -ը՝ կրիոլիտների բաղադրությունը հալույթներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Москва, 1953, стр. 24, 39.
2. Н. А. Торопов, О. И. Аракелян, Цветные металлы, 1, 57 (1954).
3. Phillips A., Singleton, F. Hollingshead, J. Electrochem. Soc., 102, 648 (1955).
4. К. П. Баташев, Металлург, 12, 67 (1935).
5. А. И. Беляев, Л. Е. Стунденцова, Легкие металлы, 3, 15 (1936).
6. В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, 4, 1, ОНТИ, Москва, 1938.
7. P. Drossbach, Z. Electrochem., 1, 65 (1936).
8. В. П. Машовец, В. И. Петров, ЖПХ, 11, 1695 (1957).
9. К. П. Баташев, Легкие металлы 10, 48 (1936).

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В СРЕДЕ БЕЗВОДНЫХ И ВОДНОСМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН и М. М. АТУРЯН

На пластинке с незакрепленным слоем окиси алюминия методом восходящей тонкослойной хроматографии изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств рения и сопутствующих ему элементов: молибдена, ванадия и вольфрама. В качестве растворителя использованы некоторые алифатические одноатомные спирты в безводном состоянии, или в смеси с водой. В метиловом и этиловом спиртах рений мигрирует, его $R_f = 0,26$; остальные ионы остаются на месте нанесения. В растворах спирт—вода с увеличением диэлектрической постоянной R_f рения увеличивается. Максимальное значение ($R_f = 0,90$) достигается при отношении 1:3. В этих условиях ионы ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии, молибден же мигрирует очень мало.

Метиловый и этиловый спирты представляют интерес при разделении и обнаружении рения в присутствии других ионов, а водные растворы — для идентификации смеси рения, молибдена и ванадия или вольфрама.

Среди немногочисленных методов, применяемых для идентификации и открытия небольших количеств рения, молибдена, ванадия и вольфрама в различных материалах, хроматографические методы являются очень перспективными.

До настоящего времени для решения этой задачи применялись методы бумажной хроматографии. Работы же по применению метода тонкослойной хроматографии для анализа рения и сопутствующих ему редких элементов почти отсутствуют.

Как известно, наиболее важным дифференцирующим фактором при хроматографическом разделении является состав растворителей.

При разделении указанных редких элементов методом бумажной хроматографии в ряде работ [1—5] в качестве растворителей использованы, главным образом, спирты. В этих работах предлагаются некоторые смеси как более эффективные.

С целью нахождения объективной характеристики для выбора подходящих растворителей при разделении ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} нами применялся известный принцип физико-химического анализа; при этом растворитель рассматривался как компонент, а в качестве свойства системы измерялись значения R_f элементов и ΔR_f — величины характеризующей разделяемость элементов.

Экспериментальная часть

В качестве растворителей были применены некоторые члены гомологического ряда алифатических спиртов и их смеси с водой.

Растворы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} ионов готовились растворением в воде солей NH_4ReO_4 , NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приготовленные таким образом стандартные растворы содержали 1 мг/мл чистого элемента.

Для хроматографирования применяли стеклянные пластинки, размером 12×20 см, шлифованные с одной стороны. Адсорбент — мелкий порошок окиси алюминия активностью второй степени, наносили в виде незакрепленного слоя толщиной 0,5 мм. На расстоянии двух см от одного конца пластинки с помощью градуированного микрошприца наносили 5 мкл раствора, содержащего 5 мкг элемента. Слой сорбента погружали в стеклянную посуду, содержащую растворитель, под углом $\approx 30^\circ$.

В работе применялся восходящий метод. На стартовой линии были нанесены ионы отдельных элементов, а также смеси пар, близких по свойствам ионов: $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{VO}_3^- - \text{WO}_4^{2-}$, и по перемещению растворителя на расстояние 10 см от места старта пластинки снимались и проявлением определялись R_f ионов как в отдельности, так и при их совместном присутствии.

С целью выбора достаточно чувствительного и одновременно универсального проявителя для всех разделяемых ионов нами проведены некоторые цветные реакции, применяющиеся в аналитической химии этих элементов. В качестве проявителей был опробован ряд окрашивающих реагентов — растворы желтой кровяной соли, сульфита натрия, пирогаллола, диметилглиоксима, метиленовой сини, роданистого калия. Универсальными свойствами из опробованных нами проявителей обладали растворы метиленовой сини и роданистого калия. В качестве проявителя был применен последний раствор. После хроматографирования слой носителя опрыскивали в закрытой камере, сначала 10%-ным раствором хлористого олова в концентрированной соляной кислоте, а затем 50%-ным водным раствором роданистого калия. В этих условиях ионы окрашиваются по разному: ReO_4^- — в оранжевый, VO_3^- — желтозеленный, MoO_4^{2-} — фиолетовокрасный, а WO_4^{2-} — желтоголубой цвет.

Полученные результаты и их обсуждение

Сначала измерялись величины R_f элементов в растворах безводных алифатических спиртов. Данные величины R_f — количество углеродных атомов спиртов, которые выражены рисунком 1, показывают что в среде метилового, этилового, пропилового и других одноатомных спиртов ионы MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} остаются на месте нанесения капли. Рений же в метиловом, этиловом и пропиловом спиртах имеет низкие значения R_f : 0,26, 0,28 и 0,08, соответственно. С увеличением молекулярных весов, начиная с бутилового спирта, рений также

остается на месте нанесения. Таким образом, в метиловом и этиловом спиртах можно отделить рений от молибдена, ванадия и вольфрама.

В литературе имеется указание, что большинство анионов, в отличие от катионов, трудно сольватируется; поэтому рекомендуется при их хроматографическом отделении применять полярные растворители [6]. Для исследования зависимости величины R_f от полярности

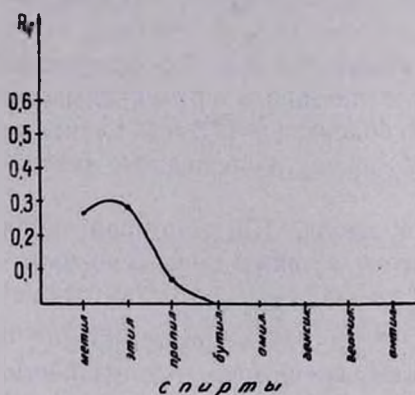


Рис. 1 Зависимость R_f R_e от количества углеродных атомов спиртов

водных растворов спиртов в следующих сериях опытов измеряли R_f этих элементов, применяя в качестве растворителя смесь спирт—вода, имеющую разные величины диэлектрической постоянной.

Данные таблицы 1 показывают, что в системах спирт—вода при указанном отношении ионы ванадия и вольфрама остаются на месте нанесения. При отношении спирт—вода 1:1, когда диэлектрическая постоянная меньше 60, молибден также остается

на стартовой линии, но с увеличением содержания воды в смеси пятно молибдена сдвигается. Однако его R_f в чистой воде не превышает 0,30, а пятно имеет вытянутый вид. Увеличение количества воды в смеси и повышение диэлектрической постоянной приводит к повышению R_f рения; максимальное значение достигается при соотношении 1:3; дальнейшее увеличение содержания воды не изменяет величины R_f . Пятно рения почти всегда имеет нормальный вид. R_f ионов ReO_4^- и MoO_4^{2-} как в отдельности, так и при совместном присутствии имеют практически одинаковые значения.

Приведенные выше данные показывают также, что для проведения анализа в водной среде требуется всего десять минут, а для спиртов несколько больше. При увеличении молекулярных весов спиртов замедляется их передвижение по слою сорбента. Медленнее всего из водно-растворимых спиртов передвигается изопропиловый спирт.

Почти для всех вышеуказанных спиртов с увеличением соотношения вода:спирт до 3:1 время анализа увеличивается. Однако, дальнейшее увеличение количества воды приводит к быстрому перемещению пятна по слою сорбента, вследствие чего очень часто пятна ионов приобретают размытую форму.

Таким образом, метиловый и этиловый спирты представляют интерес при отделении рения и обнаружении его в присутствии других ионов, а водные растворы опробованных нами спиртов—при идентификации смеси рения, молибдена, ванадия или вольфрама. В этих условиях ионы VO_3^- и WO_4^{2-} остаются на месте нанесения.

Таблица 1

Зависимость R_f рения (VII), молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V) от состава растворителя: спирт—вода

Спирт		Вода в смеси, мл	Спирт вода	Дозлек. постоянная	Время анализа, мин.	Величина R_f ионов				ΔR_f
название	объем, мл					отдельно		совместно		
						Re	Mo	Re	Mo	
метилловый	100	0	—	31,2	14	0,26	0,0	0,28	0,0	0,26
	90	10	9:1	32,4	20	0,44	0,0	0,48	0,0	0,46
	75	25	3:1	39,1	24	0,67	0,0	0,67	0,0	0,67
	50	50	1:1	53,0	22	0,84	0,0	0,87	0,0	0,85
	25	75	1:3	68,5	18	0,91	0,11	0,89	0,14	0,77
	10	90	1:9	75,8	12	0,96	0,20	0,98	0,22	0,76
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64
этиловый	100	0	—	25,8	—	0,28	0,0	0,30	0,0	0,29
	90	10	9:1	29,0	36	0,45	0,0	0,43	0,0	0,44
	75	25	3:1	36,5	46	0,64	0,0	0,66	0,0	0,65
	50	50	1:1	50,4	60	0,84	0,0	0,86	0,0	0,85
	25	75	1:3	65,6	34	0,91	0,07	0,91	0,08	0,84
	10	90	1:9	74,6	18	0,93	0,18	0,92	0,22	0,73
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64
пропиловый	100	0	—	22,2	—	0,08	0,0	0,08	0,0	0,08
	90	10	9:1	—	48	0,35	0,0	0,35	0,0	0,35
	75	25	3:1	—	87	0,64	0,0	0,64	0,0	0,64
	50	50	1:1	46,5	59	0,90	0,0	0,89	0,0	0,89
	25	75	1:3	—	—	0,91	0,07	0,93	0,07	0,85
	10	90	1:9	—	22	0,92	0,16	0,93	0,20	0,74
	0	100	—	81	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64
изопропиловый	100	0	—	20,9	55	0,08	0,0	0,08	0,0	0,08
	90	10	9:1	26,0	113	0,37	0,0	0,38	0,0	0,38
	75	25	3:1	27,0	190	0,64	0,0	0,67	0,0	0,66
	50	50	1:1	43,7	172	0,86	0,0	0,87	0,0	0,86
	25	75	1:3	62,0	75	0,92	0,08	0,90	0,09	0,83
	10	90	1:9	73,1	40	0,93	0,16	0,93	0,18	0,75
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 22 VII 1966

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

I. ԴԵՆԴՐՈՄԵՐ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՄԵՐ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԵՐ (VI)
ԲԱԺԱՆՈՒՄՆ ՈՒ ԽԵՆՏԻՅԻԿԱՑԻԱՆ ԱՆՋՈՒՐ ԵՎ ԶՐԱԿԱՌԵ
ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Է Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Վերընթաց ներաշխարհ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով ալյումինիումի օքսիդի չտարացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ռենիումի, մոլիբդենի,

վանադիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու իդեն-դիֆիկացիան: Որպես լուծիչ օգտագործվել են անջուր և ջրախառն ալիֆատիկ միաատոմ սպիրտների լուծույթներ: Հաստատվել է, որ մեթիլալին և էթիլալին սպիրտներում ռենիումի $R_f \approx 0,26$, մնացած իոնները մնում են կաթիլի տեղադրման վայրում:

Սպիրտ-ջուր լուծույթներում, նրանց դիէլեկտրիկական հաստատունի մեծացմանը զուգընթաց, ռենիումի R_f -ը մեծանում է, իր մաքսիմալ արժեքին ($R_f \approx 0,90$) հասնելով լուծիչների 1:3 հարաբերության դեպքում: Նշված պայմաններում վանադիումը և վոլֆրամը մնում են ստարտային գծի վրա, իսկ մոլիբդենը քիչ է տեղաշարժվում: Այսպիսով, մեթիլալին և էթիլալին սպիրտներում հնարավոր է իրականացնել ռենիումի բաժանումը և որոշումը վերոհիշյալ իոնների առկայության պայմաններում, իսկ սպիրտների ջրալին լուծույթները՝ ալի էլեմենտների հալոնաբերումը նրանց խառնուրդում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lederer, *Analyt. chem. Acta* 12, 146 (1955).
2. S. Kertes, M. Lederer, Там же 15, 543 (1956).
3. M. Levi, M. Lederer, *J. Inorg and Nucl. Chem.* 4, 381 (1957).
4. Tzoh shih Fu Chien Hsueh-Hsueh, *Scientia Sinica* 11, 785 (1962).
5. Tzoh shih Fu Chien Hsueh-Hsueh, *Acta chimica Sinica* 27, 14 (1961).
6. Э. Шмалъ, „Хроматография в токих слоях“, МИР, Москва, 1965, стр. 473.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

IX. 1,4-РАСЩЕПЛЕНИЕ 4-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛБУТАДИЕНОВ-1,2

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

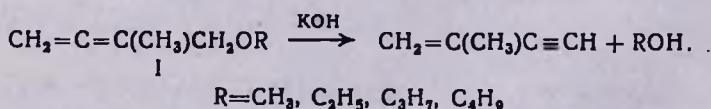
На примере 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 показана возможность 1,4-расщепления простых эфиров, содержащих радикал с двойными кумулированными связями, нагреванием с порошкообразным едким кали при температуре 85—105°, приводящего к образованию изопропенилацетилена и соответствующих спиртов.

Возможность 1,4-расщепления указанных эфиров объясняется легкой протонизацией водородных атомов в положении 4 по отношению к алкоксильной группе.

В ранних сообщениях [1,2] было показано, что простые эфиры, содержащие радикалы с тройной или двойной связью в β,γ-положении, из-за легкой протонизации водородных атомов в положении-4 по отношению к алкоксильной группе расщепляются при нагревании с едким кали с образованием соответственно ениновых и диеновых углеводородов, причем ацетиленовые эфиры [1] расщепляются легче, чем соответствующие этиленовые эфиры [2]. Оказалось возможным осуществление аналогичного расщепления простых эфиров, содержащих радикал с кумулированными двойными связями.

В настоящей работе описывается реакция расщепления 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 (1).

В результате нагревания (при температуре 90—120°) с едким кали (1,25 моля на моль эфира) указанные эфиры расщепляются по схеме:



Здесь, как и в вышеуказанных случаях [1,2], отщепление молекулы спирта происходит из положений-1,4.

Продукт расщепления взятых нами алленовых эфиров—изопропенилацетилен получается с хорошим выходом (81,2—91,1%); соответствующие спирты были выделены с выходами 70,2—85,3%.

Определение температуры начала расщепления показало, что 4-алкокси-3-метилбутадиены-1,2 вступают в реакцию с едким кали

гревании на масляной бане при температуре 90—120° до прекращения выделения изопропенилацетилена (3—4 часа). Изопропенилацетилен собранный в приемнике и змеевике, подвергался повторной перегонке. После окончания реакции к оставшейся в реакционной колбе массе прибавлялась вода и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки сушились сульфатом магния и после удаления эфира фракционировкой выделялся полученный в результате реакции спирт.

Из смеси 12,6 г (0,1 моля) 4-пропокси-3-метилбутадиена-1,2 и 7 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали вышеуказанным путем получено 6,01 г (91,1%) изопропенилацетилена с т. кип. 31—32° при 680 мм, n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 0,7080. M_{R_D} найдено 23,2; вычислено 28,82 (по литературным данным [5], т. кип. 32—32,5°, n_D^{20} 1,4158). Выделено также 5,03 г (83,8%) пропилового спирта с т. кип. 94—96° при 680 мм, n_D^{20} 1,3880.

Чистота полученного изопропенилацетилена проверялась на хроматографе ХТ-2М. На хроматограмме обнаружен один пик.

Аналогичным образом были расщеплены и 4-метокси-, 4-этокси- и 4-бутокси-3-метилбутадиены-1,2. Выходы полученного изопропенилацетилена и соответствующих спиртов приведены в таблице.

Расщепление $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OR}$

Таблица

R	Темп. начала расщепления в °C	Выход продуктов реакции в %	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	ROH
CH ₃	85—87	81,2	70,2
C ₂ H ₅	89—90	83,4	75,1
C ₃ H ₇	94—95	91,1	83,8
C ₄ H ₉	100—102	88,2	85,3

Определение температуры начала расщепления. Расщепление 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 проводилось вышеописанным образом, лишь с той разницей, что в смесь пропускался слабый ток азота; при постепенном повышении температуры смеси. Температура начала реакции расщепления определялась в момент появления желтого изопропенилацетиленида меди в растворе Илосвая, находящемся в счетчике, соединенном с дефлегматором. Полученные данные приведены в таблице.

Гидратация изопропенилацетилена. При гидратации 8,8 г (0,133 моля) изопропенилацетилена по прописи [6] было выделено

7,32 г (65,3%) метилизопропенилкетона с т. кип. 93—9°, при 680 мм рт.ст. 1,4190 (по данным литературы [6, 7] т. кип. 96—99° при 760 мм рт.ст. 1,4217), динитрофенилпиразолин которого, полученный действием динитрофенилгидразина, плавится при 189—190°, что соответствует литературным данным [7].

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 8 X 1966

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IX. 4-ԱԼԿՈԲՍԻՅ-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԱԴԻՆՆ-1,2-ՆԵՐԻ 1,4-ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ և Շ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

4-Ալկոբսի-3-մեթիլբուտադիեն-1,2-նեռի օրինակի վրա ցույց է տրված հարակցված կրկնակի կապերով ռադիկալներ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման հնարավորությունը, փոշիացրած կծու կալիումի հետ տաքացնելիս

ճեղքումը տեղի է ունենում 85—105 ջերմաստիճանային միջավայրում և հանգեցնում է իզոպրոպենիլացետիլենի և համապատասխան սպիրտների առաջացման, 81,2—91,1% և 80,3—85,8% ելքերով:

Նշված եթերների 1,4-ճեղքման հնարավորությունը բացատրվում է ալկոբսի խմբի նկատմամբ 4-դիրքում կանգնած ջրածնային ատոմների հեշտ պրոտոնավորմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, 111 (1948); Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 306 (1964); 18, 44 (1965).
2. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян, ЖОРХ, 3, 1160 (1967).
3. Г. М. Мкрян, С. А. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОРХ, 3, 808 (1967).
4. Gauthier, Ann. Chim., [8], 16, 340 (1909).
5. Герм. пат. 290558; Zbl., 1916, 1, 644.
6. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2153 (1948).
7. И. А. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, ЖОХ, 25, 1111 (1955).

О НЕКОТОРЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

II. ВЫЯСНЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА, ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ МЕДИ

К. А. КУРГИНЯН и Р. Г. КАРАПЕТЯН

Изучены условия образования диацетиленов, винилхлорида и винилацетилена в солянокислых растворах хлоридов меди и хлористого аммония. Показано, что хлорная медь является активным каталитическим ядом процессов гидрохлорирования и димеризации ацетиленов. Сняты кинетические кривые образования винилацетилена и диацетиленов в зависимости от концентрации хлористой меди, хлорной меди и соляной кислоты. На основании полученных кинетических данных предложен механизм образования диацетиленов и механизм подавления процесса димеризации хлорной медью.

Ранее нами было показано, что винилхлорид (ВХ), полученный гидрохлорированием ацетиленов на медном катализаторе, в качестве примесей содержит ацетилен, винилацетилен (ВА), диацетилен (ДА), транс-1,2-дихлорэтилен (ДХЭ), винилиденхлорид (ВДХ), 2-хлорбутен-1-ин-3 (ХВА) и ацетальдегид [1]. Наличие незначительных количеств указанных примесей в ВХ приводит к ухудшению качества мономера и полученного из него полимера. Так, имеются данные о способности непредельных соединений снижать скорость полимеризации ВХ при содержании их нескольких частей на миллион. Например, при добавлении 2-хлорпропена-1 к мономеру в количестве 0,01 части на миллион термостабильность полученного поливинилхлорида ухудшается [2]. С другой стороны, вышеуказанные примеси представляют определенный теоретический и практический интерес. Так, прямой синтез ХВА с большими выходами из ацетиленов откроет доступный и дешевый путь к синтезу важного мономера -2,3-дихлорбутадиена-1,3 дающего с хлоропреном ценный сополимер. Поэтому детальное исследование условий образования указанных примесей и уточнение основных закономерностей их синтеза является важной задачей не только с точки зрения улучшения технологических процессов гидрохлорирования и димеризации ацетиленов с целью получения чистых ВХ и ВА, но и для объяснения механизма некоторых превращений ацетиленов на купрокатализаторе.

В настоящем сообщении рассмотрены условия образования двух из указанных примесей—ДА и ВА.

Экспериментальная часть

Исследование скорости образования ДА и ВА в зависимости от состава каталитического раствора (КР) проводилось на установке, схема которой приводится на рис. 1. Ацетилен из линии проходил через систему промывалок с серной кислотой для удаления водородистых соединений серы, фосфора и азота, через щелочной раствор пирогаллола для удаления кислорода, затем, увлажняясь, входил в реактор. Выходящие из реактора продукты превращения ацетилена пропускались через трубку с хлористым кальцием и подавались на анализ. Анализ проводился на видоизмененной хроматографической установке ХТ-2МУ [1].

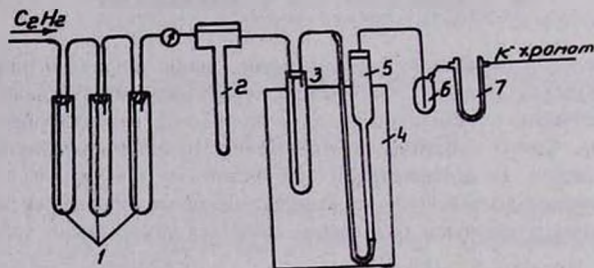


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения условий образования примесей в ВХ. 1 — промывалки, 2 — реометр, 3 — увлажнитель, 4 — термостат, 5 — реактор, 6 — каплеуловитель, 7 — хлоркальциевая трубка.

Учитывая, что при работе с хлорной медью состав КР по ходу процесса изменяется — происходит восстановление Cu^{++} до Cu^{+} — пробы газов после реактора для данной серии опытов отбирались после определенного промежутка времени, начиная с момента пуска катализатора. Данные анализа проб, взятых из повторных опытов через одинаковый промежуток времени, показали удовлетворительную воспроизводимость.

Влияние состава КР на скорость образования винилацетилена и винилхлорида. Для выяснения влияния концентрации соляной кислоты и хлорной меди на скорость образования ВА и ВХ производился ряд опытов, где концентрации CuCl_2 и HCl варьировались, а содержание остальных компонентов КР оставалось постоянным. Необходимость изучения действия хлорной меди вызвана постоянным присутствием последней в КР гидрохлорирования и димеризации ацетилена. Опыты проводились при 80° . Объемная скорость подачи ацетилена в реактор была 250 л/час на 1 л катализатора. В качестве меры скорости реакции нами принималось количество продукта в граммах, образующегося в течение одного часа с 1 л катализатора. Результаты опытов приведены на рисунках 2, 3 и 4.

Из рисунка 2 видно, что при повышении кислотности КР скорость образования ВА уменьшается и примерно при содержании 2 моль/л падает до нуля.

Действие хлорной меди выражается в подавлении образования ВА. Из рисунка 3 видно, что при содержании в КР 0,11 моль/л (1,2% вес.) хлорной меди происходит полное подавление процесса димеризации. Процесс подавления сопровождается образованием ДА

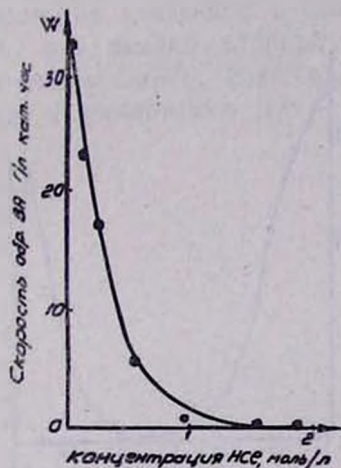


Рис. 2. Зависимость скорости образования ВА от концентрации HCl: $\text{CuCl} : \text{NH}_4\text{Cl} = 5,1$; $\text{H}_2\text{O} = 35$ моль/л.

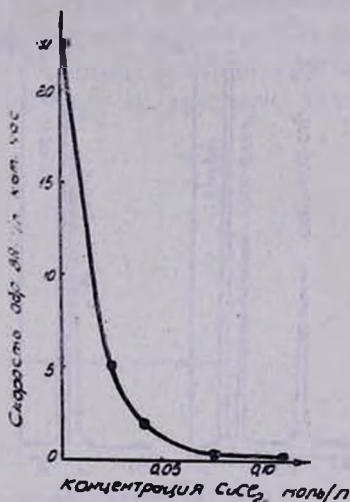


Рис. 3. Зависимость скорости образования ВА от концентрации CuCl_2 : $\text{CuCl}_2 : \text{CuCl} = 5,17$; $\text{HCl} = 0,13$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 5,58$; $\text{H}_2\text{O} = 35$ моль/л.

и ХВА (рис. 4а). После восстановления хлорной меди ацетиленом образование ДА и ХВА прекращается и начинается процесс димеризации ацетилена (рис. 4б). Аналогичное действие, как это видно из рисунка 5, оказывает хлорная медь и на процесс гидрохлорирования ацетилена. В литературе [3] приводятся противоречащие нашим данным высказывания о том, что добавка хлорной меди к катализатору гидрохлорирования приводит к увеличению выхода винилхлорида. К этому заключению автор пришел, видимо, потому, что добавленная в КР хлорная медь со временем восстанавливается ацетиленом до хлористой меди и тем самым увеличивает концентрацию последней в КР, что приводит к соответствующему увеличению выхода винилхлорида, приписываемого хлорной меди.

Влияние состава КР на скорость образования диацетилена. Исследование влияния концентрации компонентов КР на скорость образования ДА проводилось в системе CuCl , CuCl_2 , NH_4Cl , HCl и H_2O при температуре 80° . Объемная скорость подачи ацетилена в реактор была 245 л/час. Результаты опытов приводятся на рисунках 6, 7 и 8. Согласно данным, приведенным на рисунке 6, скорость образования ДА в зависимости от концентрации хлористой меди можно выразить уравнением: $W = KC_{\text{CuCl}}^2$, где W — скорость образования ДА в г/л кат. час., C — концентрация CuCl в моль/л, K — наблюдаемая константа скорости реакции.

Показатель степени при концентрации хлористой меди найден путем графической обработки данных в логарифмических координатах. Таким образом, установлен второй порядок скорости образования ДА по отношению к концентрации CuCl .

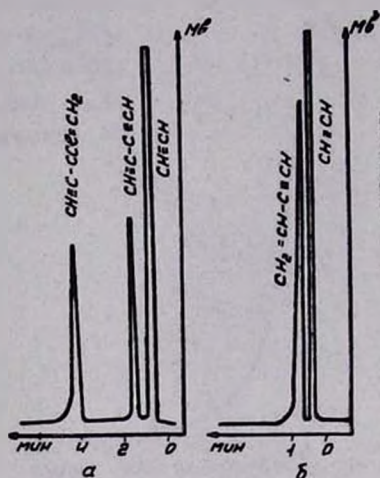


Рис. 4. Хроматограммы реакторного газа, полученного пропусканием ацетилена через катализатор состава: 34% CuCl ; 20% NH_4Cl ; 1% CuCl_2 ; 0,2 HCl ; 45% H_2O : а) до восстановления CuCl_2 ; б) после восстановления CuCl_2 .

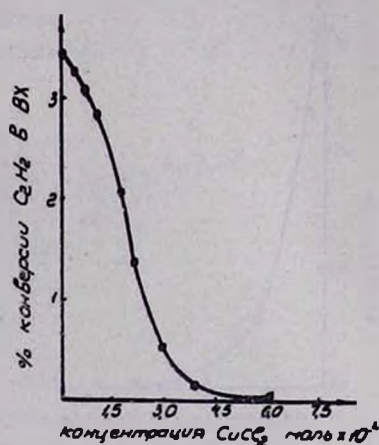


Рис. 5. Зависимость скорости образования ВХ от концентрации CuCl_2 .

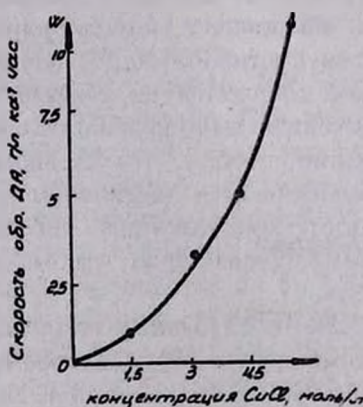


Рис. 6. Зависимость скорости образования ДА от концентрации CuCl : CuCl_2 — 0,27; NH_4Cl — 5,8; HCl — 0,0068; H_2O — 40 моль/л.

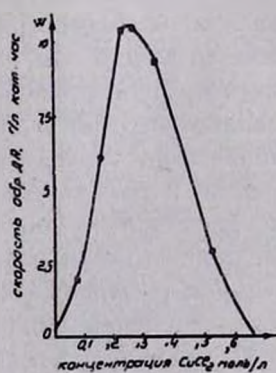


Рис. 7. Зависимость скорости образования ДА от концентрации CuCl_2 : CuCl — 5,14; NH_4Cl — 5,58; HCl — 0,06; H_2O — 37 моль/л.

Из рисунка 7 видно, что при увеличении концентрации CuCl_2 глубина превращения ацетилена в ДА постепенно увеличивается и, проходя через максимум, падает. При концентрации CuCl_2 0,8 моль/л образования ДА не наблюдается. При концентрациях CuCl_2 выше 0,8 моль/л (при кислотности 0,02 моль/л) наблюдается обильное смолообразование, связанное с окислением продуктов реакции. Следует указать, что замена хлорной меди в изучаемой реакции другими окислителями: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, и другими, также приводит к образованию ДА.

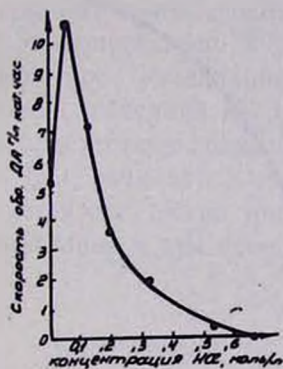


Рис. 8. Зависимость скорости образования ДА от концентрации соляной кислоты: CuCl —5,22; CuCl_2 —0,27; NH_4Cl —5,67; H_2O —37 моль/л.

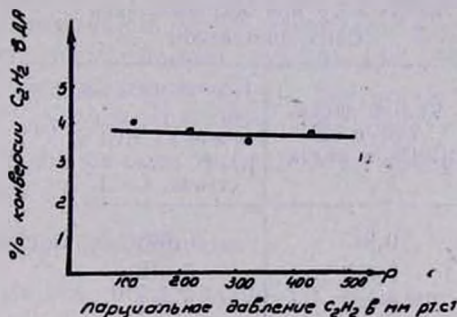


Рис. 9. Влияние парциального давления ацетилена на степень его конверсии.

Из рисунка 8 видно, что при концентрациях HCl до 0,06 моль/л глубина превращения ацетилена в ДА увеличивается и проходит через максимум, падает до нуля при 0,7 моль/л соляной кислоты.

На рисунке 9 приведены данные зависимости процента конверсии ацетилена от парциального давления последнего над катализатором. Изменение парциального давления достигалось путем разбавления ацетилена аргоном, очищенным от кислорода. Из рисунка 9 видно, что процент конверсии ацетилена в ДА почти не зависит от парциального давления его над катализатором. Полученные данные позволяют констатировать первый порядок скорости реакции окислительной димеризации по ацетилену.

Желая внести некоторую ясность в роль CuCl_2 в механизме превращений ацетилена в изучаемых реакциях, мы задались целью установить также изменения, происходящие в КР при добавлении CuCl_2 .

Измерение рН раствора состава: 35% CuCl ; 20% NH_4Cl ; 45% H_2O ; 0,05% HCl при 80° и то же самое с добавкой 3% CuCl_2 показало, что в обоих случаях значение рН остается постоянным. Однако, как видно

из рисунка 10, добавление в КР CuCl_2 приводит к резкому увеличению окислительно-восстановительного потенциала системы.

Было установлено, что в процессе восстановления хлорной меди ацетиленом выделяются водородные ионы. Определение выделившихся водородных ионов проводилось титрометрическим методом [4]. Результаты приводятся в таблице 1.

Таблица 1
Изменение концентрации водородных ионов в КР при восстановлении CuCl_2 ацетиленом

Кол-во добавлен. в КР CuCl_2 в молях	Кол-во выделившегося H^+ в расчете на HCl в молях после восстанов. CuCl_2
0,015	0,008
0,022	0,012
0,029	0,017
0,037	0,021
0,044	0,025

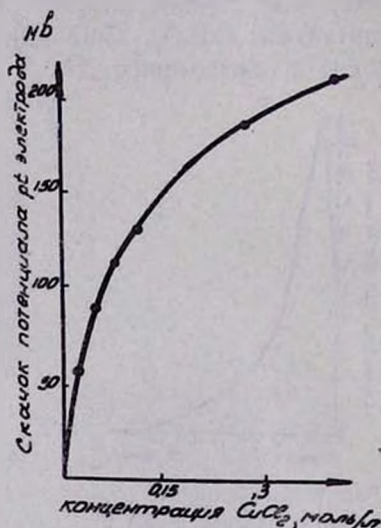
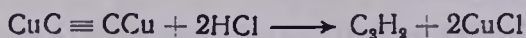


Рис. 10. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала КР от концентрации хлорной меди: CuCl — 4,47; NH_4Cl — 5,52; HCl — 0,066 моль/л.

Для выяснения возможности образования ДА из комплексного соединения ацетилена проведен следующий опыт. По методу Цюриха и Гинзбурга [5] было получено комплексное соединение ацетилена. В атмосфере азота осадок отфильтровывался и отделялся от маточного раствора. Полученное комплексное соединение вводилось в раствор CuCl_2 и нагревалось до 80° . Хроматографический анализ показал, что выделившийся при нагревании газ является чистым ацетиленом. Следовательно, выделенный комплекс при действии хлорной меди не приводит к образованию ДА. Нами также было показано, что ацетиленид меди в условиях образования ДА не устойчив. Свежеприготовленный по методу [6] ацетиленид меди вводился в колбы с различным процентным содержанием соляной кислоты при температуре 80° . При этом оказалось, что ацетиленид уже заметно начинает разрушаться при 0,03%-ной кислоте. Исследование устойчивости ацетиленида меди в солянокислых растворах хлористого аммония показало, что при одной и той же кислотности ацетиленид разрушается намного быстрее в растворах, содержащих NH_4Cl . Это, по-видимому,

объясняется тем, что хлористый аммоний связывает выделившуюся при реакции



хлористую медь, тем самым смещая равновесие реакции в сторону разрушения ацетиленида. Из приведенных данных следует, что образование ДА через ацетиленид меди мало вероятно. Любопытен следующий факт: когда через КР состава $\text{CuCl} - 35\%$; $\text{CuCl}_2 - 2\%$, $\text{H}_2\text{O} - 43\%$, $\text{HCl} - 0,2\%$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 20\%$ пропускалась 3% -ная смесь ДА с гелием, наблюдалось выделение металлической меди и осадка кирпично-красного цвета, видимо, диацетиленида меди. А когда через тот же КР пропускалась 3% -ная смесь ДА с ацетиленом, то наблюдалось некоторое увеличение ДА в отходящем из КР газе; при этом изменение состояния КР не наблюдалось. Видимо, это связано с тем, что в присутствии ацетилена ДА не взаимодействует с раствором $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$, следовательно, и не активируется. Вероятно этим и объясняется отсутствие три- и тетраацетиленов в продуктах превращения ацетилена в применяемом нами КР.

Обсуждение результатов

Образование ДА и подавление образования ВА в солянокислых растворах хлоридов меди (Cu^+ , Cu^{++}) и хлористого аммония взаимосвязаны, поэтому рассматриваются совместно.

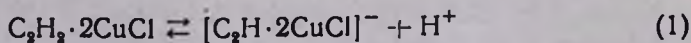
Для выяснения механизма вышеуказанных процессов существенную роль играет выяснение природы активного промежуточного соединения ацетилена.

Залкинд и сотрудники, подробно изучившие реакцию образования диацетиленовых соединений, считают, что процесс окислительной димеризации начинается с распада ацетиленового соединения на ацетиленидные радикалы, которые, рекомбинируясь, образуют диацетиленовое соединение [7]. Следует отметить, что указанное представление о механизме реакции не отражает роль основных компонентов катализатора — хлористой и хлорной меди.

Согласно другому механизму, предложенному в работе [8], образование диацетиленовых соединений происходит через ацетиленид меди. Авторами впервые установлена роль кислорода в указанной реакции. Однако, применение данной схемы для объяснения механизма образования ДА не представляется возможным, т. к. ацетиленид меди, как было показано выше, в применяемом нами КР, неустойчив. Многие исследователи [9] считают, что каталитическая активность хлористой меди в процессах превращения ацетилена связана со строением электронной оболочки меди, т. е. с наличием заполненной d - и свободной S -оболочек. Благодаря такой электронной структуре медь может, подобно протону, являться акцептором электронных пар, что определяет каталитическую активность в реакциях ацетилена. Активация ацетилена в ходе каталитического процесса обеспечивается образованием комплексного соединения путем акцепторно-донорного взаимодействия CuCl -акцептора с ацетиленом — донором пары π -электронов.

Полученный нами второй порядок скорости реакции по концентрации CuCl (рис. 7) и первый порядок по ацетилену (рис. 9), а также выделение водородных ионов в процессе образования диацетилена указывают на то, что молекула кинетически активного для окислительной димеризации комплексного соединения содержит две моле-

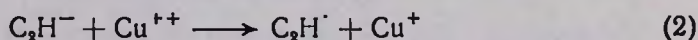
кулы CuCl и одну молекулу ацетилена, где ацетилен находится в ионизированном состоянии.



Настоящий вывод согласуется с результатами, ранее полученными Клебанским [10] и Чалтыкяном [11].

Приведенный купроацетиленовый комплекс, по-видимому, является основным соединением, подвергающимся всевозможным превращениям в зависимости от кислотности среды, концентрации CuCl , NH_4Cl и CuCl_2 .

Известно [12], что механизм реакции присоединения разных молекул к ацетилену обусловлен целым рядом факторов и в основном связан с изменением природы образующихся промежуточных соединений, в зависимости от среды. В данном случае изменение природы промежуточного активного соединения (ПАС) может быть вызвано хлорной медью. Вполне возможно, что увеличение окислительно-восстановительного потенциала системы, вызванное наличием CuCl_2 в КР, приведет к окислению ПАС ацетилена до ацетиленидного радикала [13].



В результате окисления ацетиленидного иона в каталитической системе происходит накопление водородных ионов.

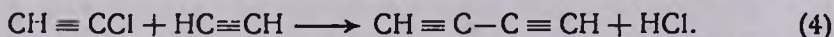
Доказательством такого хода реакции, а также диссоциации комплексно-связанного ацетилена по кислотному механизму является выделение водородных ионов в процессе восстановления CuCl_2 (табл. 1) и большая скорость ингибирования димеризации ацетилена хлорной медью, характерная для ионных реакций.

Было установлено, что в 100 г каталитического раствора состава 34% CuCl , 20% NH_4Cl , 1,2% CuCl_2 , 0,2% HCl и 45% H_2O при 80° растворяется 0,006 моля ацетилена. Минимальное количество CuCl_2 , полностью подавляющее процесс димеризации в таком растворе, составляет 0,009 моля. Такая сравнительно большая концентрация CuCl_2 по сравнению с количеством растворенного ацетилена вполне достаточна для окисления комплексно связанного ацетилена до ацетиленидного радикала, если даже считать, что весь растворенный ацетилен находится в кинетически активном состоянии. Поэтому, пока в КР содержится CuCl_2 в количестве, превышающем мольное содержание растворенного ацетилена, комплексно связанный ацетилен будет находиться исключительно в виде ацетиленидного радикала и образование ВА будет полностью исключено.

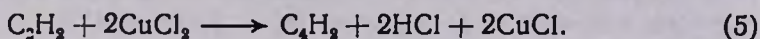
Отсутствие ВА в продуктах превращения ацетилена на КР, содержащем CuCl_2 , указывает на то, что скорость реакции ПАС с CuCl_2 намного больше скорости реакции ПАС со второй молекулой ацетилена (образование ВА). По-видимому, скорость окисления активированного ацетилена до радикалов лимитируется процессом активации ацетилена. Кинетические данные, приведенные на рисунке 9,

показывают прямопропорциональную зависимость скорости образования ДА от парциального давления ацетилена над катализатором, что указывает на мономолекулярность реакции окислительной димеризации по ацетилену. Из этого следует, что в процессе образования ДА участвуют две молекулы ацетилена, одна из которых находится в активированном состоянии. Так как концентрация активной формы ацетилена в КР намного меньше неактивированной формы, то скорость образования ДА будет зависеть в основном от концентрации активной формы и описывается уравнением мономолекулярной реакции.

Исходя из вышеприведенных данных, дальнейший ход образования ДА представляется следующим образом. В присутствии CuCl_2 ацетиленидные радикалы подвергаются дальнейшему окислению до хлорацетилена, который, взаимодействуя с неактивированным ацетиленом, приводит к образованию ДА.



Общим уравнением, описывающим образование ДА, будет



Обнаружить хлорацетилен в продуктах реакции нам не удалось, вероятно, из-за большой активности последнего. В литературе отсутствуют данные по заместительному хлорированию ацетилена посредством хлорной меди. Однако, в некоторых работах приводятся данные о хлорировании ацетилена и его производных до хлорацетилена другими хлорирующими агентами [14]. Кадио и Ходкеевич [15] показали, что монозамещенные ацетилены вступают в реакцию с α -бром-ацетиленом в присутствии Cu^+ с образованием диацетиленовых соединений с высокими выходами. Это согласуется с четвертой стадией приведенного нами механизма. Согласно уравнению (5) количество выделившегося H^+ должно быть пропорционально добавленному количеству CuCl_2 . Однако, получаются заниженные результаты (табл. 1). Это объясняется расходом H^+ и Cl^- на другие побочные реакции, а именно, на образование 2-хлорбутен-1-ина-3 и ВХ.

Выше было показано, что ДА образуется также при замене CuCl_2 другими окислителями: FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Образование ДА с участием указанных веществ можно объяснить следующим образом: имея более высокие окислительно-восстановительные потенциалы, они окисляют Cu^+ до Cu^{++} , которая в дальнейшем участвует в реакции согласно приведенной выше схеме. При применении веществ (CrCl_3 , SnCl_4 и др.), окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала системы $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$, образования ДА, а также ингибирования процесса димеризации не происходит.

ԿՈՒՊՐՈԿԱՏԱԼԻԶԱՅԻՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

ՊՂՆՁԻ ՔՈՐԵԿՆԵՐԻ ԱՐՍԹՔՎԱՅԻՆ ԼՁԻՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ, ՎԻՆԻԼԻ ՔՈՐԵԿԻ
ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՅԱՆ և Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են պղնձային կատալիզատորի վրա դիացետիլենի և վինիլացետիլենի առաջացման պայմանները: Պարզված է, որ դիացետիլենի առաջացումը պայմանավորված է կատալիտիկ լուծուժքում գտնվող պղնձի քլորիդի (Cu^{++}) ներկալուծվածք: Ցույց է տրված, որ պղնձի քլորիդը հանդիսանում է ակտիվ ինհիբիտոր ացետիլենի հիդրոքլորման և դիմերացման պրոցեսների համար և որ 80% պղնձի քլորիդի ներկալուծվածքն ացետիլենի հիդրոքլորման և 1,20% ացետիլենի դիմերացման կատալիտիկ լուծուժքների մեջ հանգեցնում է նշված երկու պրոցեսների լրիվ դադարեցման: Ացետիլենի հիդրոքլորման և դիմերացման պրոցեսների ժամանակ դիացետիլենի առաջացումը կանխելու նպատակով առաջարկված է օգտագործել թթվածին չպարունակող ացետիլեն և քլոր չպարունակող քլորաջրածին:

Ուսումնասիրված է դիացետիլենի առաջացման արագության կախվածությունը պղնձի մոնոքլորիդի, պղնձի դիքլորիդի, ամոնիումի քլորիդի և աղաթթվի կոնցենտրացիաներից, ինչպես նաև վինիլացետիլենի առաջացման արագության կախվածությունը պղնձի մոնոքլորիդի, պղնձի քլորիդի և աղաթթվի կոնցենտրացիաներից: Ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա առաջարկված է դիացետիլենի առաջացման մեխանիզմի և ացետիլենի դիմերացման պրոցեսի վրա պղնձի քլորիդի աղդեցութային մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургинян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж. 20, 242 (1967).
2. А. Я. Лазарис, Нефтехимия, 5, 166 (1965).
3. Н. С. Козлов, ЖПХ, 10, 116 (1937).
4. А. С. Тарханян, В. В. Вартамян, НТ сборник, серия Хим. и хим. технология, Центральное бюро НТ информации и пропаганды, 1, 23, Ереван, 1962.
5. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 10, 1468 (1935).
6. И. М. Долгопольский, И. М. Добромыльская, К. С. Моисеева, Ф. Б. Нанкина, ЖПХ, 19, 1280 (1946).
7. Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундлер, ЖОХ, 6, 530 (1936); 9, 1725 (1939); Н. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 224 (1937).
8. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, 1726 (1953).
9. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963; С. А. Вартамян, Химия винилацетилена и его производных, АН АрмССР, Ереван, 1966; Ю. А. Горин, И. К. Горн, ЖОХ, 38, 2328 (1958); Р. М. Флид, Кинетика и катализ, 1, 66 (1961).

10. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935); А. Л. Клебанский, Апетилен в синтезе орг. соединений жирного ряда, Гос. НТ издательство хим. литературы, Ленинград—Москва, 1941.
11. О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
12. Р. М. Флид, ЖФХ, 32, 3229 (1958); 35, 454 (1961).
13. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, 27, 2977 (1957).
14. R. Randolph, B. Klaus, Lieb. App. 640, 1 (1961).
15. Успехи органической химии, под ред. И. Л. Кнуянца, Мир, Москва, 1966, т. 4, 267.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ

VI. ИНИЦИИРОВАННАЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОМ РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ХЛОРОМ В ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ ЭТАНА И В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. Н. АКОПЯН и А. М. СААКЯН

На примерах замещения водородов хлором в ди-, три-, тетра-, и пентахлорэтанах и в циклогексане показано, что в процессах хлорирования дивинилацетилен инициирует реакцию металепсии. Повышение температуры значительно способствует этой реакции, протекающей с сохранением общеизвестных закономерностей хлорирования органических соединений.

Общепризнано, что как аддитивное хлорирование ненасыщенных органических соединений, так и реакция металепсии имеют цепной характер и инициируются веществами, легко образующими свободные радикалы (азодинитрилы, органические перекиси, тетраэтилсвинец и др.), а также факторами, способствующими их образованию (фото-, термо-, и каталитическое хлорирование).

Многочисленные закономерности как аддитивного, так и субституционного хлорирования олефиновых и парафиновых углеводородов и их хлоропроизводных приведены в монографиях Уоллинга [1] и Кренцеля [2].

В предыдущих статьях [3] нами было показано, что винилацетиленовые углеводороды (моновинил-, дивинил- и фенилацетилены) принадлежат к числу соединений, которые в процессах хлорирования становятся генераторами свободных радикалов, в результате чего инициируют аддитивное хлорирование в темноте фотохлорируемых ненасыщенных соединений (бензол, перхлорэтилен и др.).

Представляло интерес выяснить — будут ли они инициировать также реакцию металепсии в органических соединениях. Для выяснения поставленного вопроса нами были подвергнуты инициированному дивинилацетиленом хлорированию α,β -дихлорэтан, 1,2,2-трихлорэтан, несимметричный тетрахлорэтан, пентахлорэтан, трихлорэтилен, циклогексан и хлороформ.

Результаты опытов, носивших не строго количественный характер, приводятся ниже.

Экспериментальная часть

Во всех опытах соблюдались следующие стандартные условия. В четырехгорлой полулитровой колбе, снабженной механической ме-

шалкой, термометром, капельной воронкой, приводящей и отводящей (холодильник) газ трубками, через 100 г хлорируемого объекта, при температуре на 10—15° ниже температуры его кипения (бани) в продолжении 3 часов пропускают хлор со скоростью 10 л/час; одновременно из капельной воронки в течение всего процесса добавляют раствор 2 г дивинилацетилена в 50 г хлорируемого вещества. В заключение путем повторной фракционной перегонки выделяют невошедшую в реакцию часть вещества и продукты хлорирования. Результаты опытов приведены в таблице. Некоторые нарушения баланса реакции объясняются уносом хлорируемого вещества отходящей смесью хлора и хлористого водорода.

Таблица

Хлорируемое соединение	Темп. реакции, °C	Продукты реакции	Колич. г	Невошедшая в реакцию часть соединения, г	Примечание
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	66	$\begin{cases} \text{ClCH}_2\text{CHCl}_2 \\ \text{ClCH}_2\text{CCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 79 \\ 5 \end{cases}$	76	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	20	$\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$	16	131	
То же без инициатора	66	—	—	146	
$\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$	93	$\begin{cases} \text{ClCH}_2\text{CCl}_3 \\ \text{Cl}_2\text{CHCCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 119 \\ 16 \end{cases}$	37	
$\text{ClCH}_2\text{CCl}_3$	115	$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	71	86	
$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	135	Cl_3CCCl_3	86	78	
$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	20	—	—	143	
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	70—90	$\begin{cases} \text{Cl}_2\text{CHCCl}_3 \\ \text{Cl}_3\text{CCCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 195 \\ 46 \end{cases}$	—	Реакция вначале экзотермическая
Циклогексан	20	$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2 \end{cases}$	$\begin{cases} 98 \\ 58 \end{cases}$	40	Реакция экзотермическая
Хлороформ	55	—	—	138	

Константы продуктов реакции полностью соответствуют данным литературы.

Результаты реакции показывают, что:

1. Дивинилацетилен в качестве инициатора значительно способствует реакции металеписи в хлоропроизводных этана и в циклогексане.

2. Как и следовало ожидать, одним из основных факторов, благоприятствующих иницированной металеписи, является повышенная температура.

3. Здесь также сохраняются общеизвестные закономерности иницированного хлорирования, как, например, значительная стойкость метана и его хлоропроизводных к металеписи по сравнению с дру-

гими алканами, а также накопление хлора при одном и том же углеороде при хлорировании хлоропроизводных этана.

4. Замещение водорода в трихлорэтилене протекает после превращения последнего в пентахлорэтан.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 IV 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԱՆ ԵՎ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. ԷԹԱՆԻ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՑԻԿԼՈՇԵՓԱՆԻ ՄԵՋ ԶՐԱԾԻՆԸ ՔԼՈՐՈՎ
ՓՈԽԱՐԽԵԼՈՒ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ա. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ածխաջրածինները (մոնո-, դի-, և ֆենիլացետիլեններ) քլորման պրոցեսներում դառնալով ռադիկալների առաջացման աղբյուր, կարող են իրականացնել ֆոտոքլորվող միացությունների (տրի- և տետրաքլորէթիլենների, բենզոլ և ալլեն) քլորումը մթնում:

Ներկա հոդվածում ցույց է տրվում վերոհիշյալ հարուցիչներից դիվինիլացետիլենի հարուցմամբ շրածինները քլորով փոխարինելու ռեակցիայի հնարավորությունը դի, տրի- տետրա-, և պենտաքլորէթաններում և ցիկլոհեքսանում:

Ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանի բարձրացումը մեծապես նպաստում է մետալիպսիային, քլորման ռեակցիայի մյուս օրինաչափությունների լրիվ պահպանմամբ:

Փորձերի արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе. Москва, ИЛ, 1960.
2. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов. Москва, "Наука" 1964.
3. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, 32, 1098 (1963); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 35, 51 (1965); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, В. А. Петросян, Арм. хим. ж., 19, 267 (1966); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Арм. хим. ж., 19, 270 (1966).

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. Г. МАЦОЯН и Л. А. АКОПЯН

Исследована радикальная полимеризация глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинола, метил-, диметил-, метилэтил- и диэтилвинилэтинилкарбинолов. Для глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола установлена зависимость общей скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора, вычислена эффективная энергия активации. Найдено, что простые эфиры винилэтинилкарбинолов, в том числе и глицидиловые эфиры, аналогично соответствующим карбинолам и их уксусно-кислым эфирам полимеризуются по циклическому механизму с образованием циклопентеновых колец в цепи.

Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов, синтез которых описан нами ранее [1], представляют собой мономеры с двумя реакционноспособными винилацетиленовыми и эпоксидными группами. Как известно, способность α -окисного кольца (эпоксигруппы) к полимеризации проявляется под влиянием ионных возбудителей [2], тогда как винилацетиленовые соединения полимеризуются в присутствии радикальных инициаторов [3].

С целью получения новых эпоксидных полимеров в настоящей работе нами исследована радикальная полимеризация глицидиловых эфиров винилацетиленовых спиртов (винилэтинилкарбинолов). Для нахождения оптимальных условий полимеризации на примере глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (ГЭДМВЭК) изучено влияние концентрации и природы инициатора, концентрации мономера, температуры реакции и продолжительности процесса на выход полимера.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе при 70° в присутствии различных концентраций перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Как видно из полученных данных, скорость полимеризации ГЭДМВЭК больше в случае применения в качестве инициатора ДАК. На основании графика в координатах $\lg v - \lg [J]$, найдено, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,57 в случае ПБ и 0,63 в случае ДАК (рис. 2).

Проведение полимеризации ГЭДМВЭК в бензольном растворе при разных разбавлениях дает возможность определить зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (см. табл. 1).

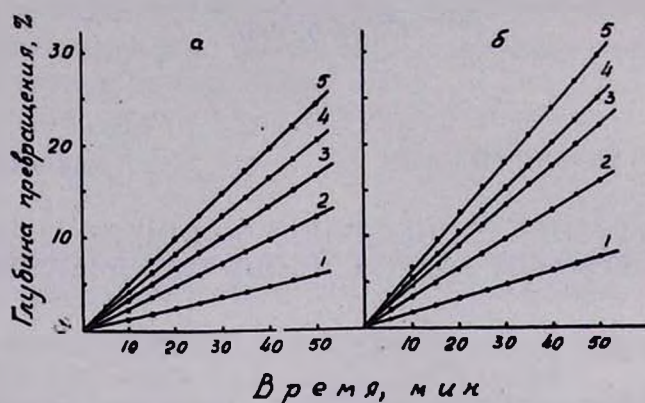


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе при 70° в присутствии ПБ(а) и ДАК(б). Концентрация инициатора 1—0,1, 2—0,3, 3—0,5, 4—0,7 и 5—0,9 мол. %.

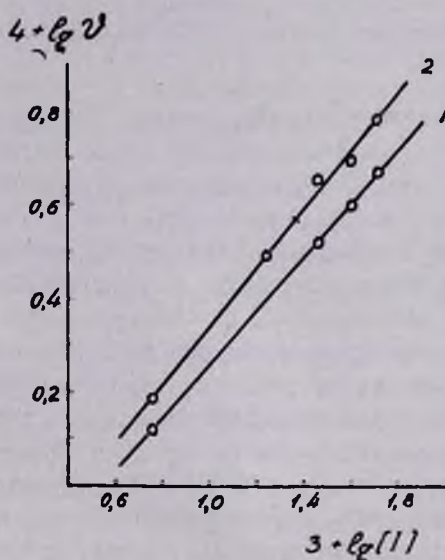


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg v$) ГЭДМВЭК от логарифма концентрации инициатора ($\lg J$) 1—ПБ, 2—ДАК.

Таблица 1

Полимеризация ГЭДМВЭК в бензольном растворе при 70°, концентрация инициатора 0,0289 моль/л, продолжительность полимеризации 1 час.

Концентрация мономера в моль/л	Глубина превращения в %	$v \cdot 10^4$ в моль/л·сек.
5,78	20,14	3,23
2,89	19,80	1,59
2,31	19,99	1,28
1,65	20,27	0,93

Угол наклона прямой на графике $\lg v - \lg [M]$ (рис. 3), равный единице, свидетельствует о первом порядке зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера. Таким образом, процесс полимеризации ГЭДМВЭК описывается уравнением

$$v = K[M][J]^n,$$

где n равно 0,57 и 0,63 при использовании ПБ и ДАК в качестве инициаторов, соответственно.

На рисунке 4 приведены кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе в зависимости от температуры. Вычислив эффективные константы скоростей полимеризации (K) при разных темпе-

ратурах и построив график зависимости $\lg K$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$) по углу наклона находим эффективную энергию активации процесса, которая оказалась равной $22,3 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 5).

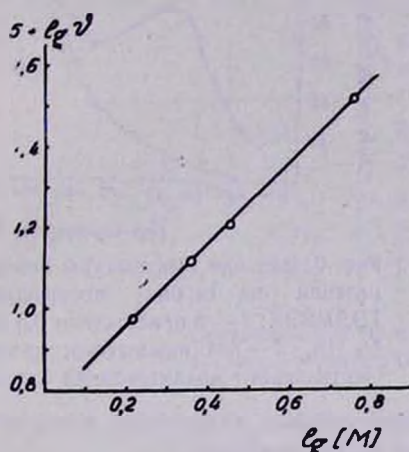


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg v$) ГЭДМВЭК от логарифма концентрации мономера $\lg (M)$.

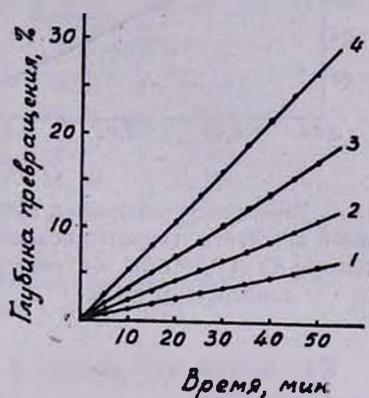


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ при температуре 1—60°, 2—65°, 3—70° и 4—75°.

Интересно отметить, что повышение температуры полимеризации до 170° не приводит к желатинизации; при этом кривая зависимости глубины превращения от температуры проходит через минимум при 130° (рис. 6). Уменьшение глубины превращения при повышении температуры объясняется, по-видимому тем, что в интервале температур 90—130°, вследствие сильного разложения инициатора, его концентрация быстро падает. Увеличение же глубины превращения при дальнейшем повышении температуры (выше 130°) — результат доминирующей термической полимеризации.

Глицидиловые эфиры третичных винилэтинилкарбинолов, аналогично соответствующим карбинолам [4], полимеризуются гораздо быстрее, чем глицидиловые эфиры вторичных карбинолов. Последние в свою очередь полимеризуются быстрее глицидилового эфира первичного винилэтинилкарбинола. Скорости полимеризации глицидиловых эфиров третичных винилэтинилкарбинолов довольно близки; небольшое уменьшение скорости наблюдается с утяжелением алкильных остатков мономеров (рис. 7).

Полученные полимеры глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов представляют собой каучукоподобные вещества, хорошо растворимые в бензоле, ацетоне, диоксане, хлорсодержащих углеводородах, нерастворимые в эфирах, спиртах, петролейном эфире. Харак-

теристические вязкости и эпоксидные числа* этих полимеров представлены в таблице 2.

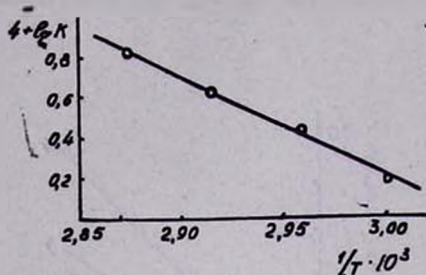


Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) ГЭДМВЭК от обратной температуры ($1/T$).

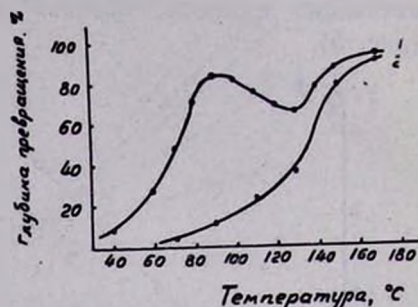


Рис. 6. Влияние температуры полимеризации на глубину превращения ГЭДМВЭК: 1 — в присутствии 0,5 мол. % ПБ, 2 — без инициатора; продолжительность полимеризации 3 часа.

Как видно из таблицы 2 α -окисное кольцо изученных мономеров практически не участвует в процессе полимеризации.

Ранее было показано, что винилэтинилкарбинолы и их сложные эфиры полимеризуются по циклическому механизму, с образованием

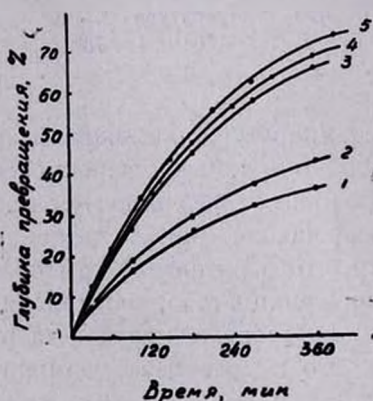


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинола (1), метил — (2), диэтил — (3), метилэтил — (4) и диметилвинилэтинилкарбинолов (5) при 70° в присутствии 0,5 мол. % ПБ.

циклопентеновых колец в полимерной цепи [3]. Исследования показали, что определение строения полимеров глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов путем озонирования невозможно из-за структурирования полимера в процессе озонлиза. Однако, вследствие инертности α -окисного кольца в процессе радикальной полимеризации, надо полагать, что механизмы полимеризации как глицидиловых эфиров, так и других простых эфиров винилэтинилкарбинолов, должны быть идентичными. Поэтому в качестве объекта исследования строения полимера глицидилового эфира были взяты простые эфиры винилэтинилкарбинолов. Результаты озонлиза, например, полимера метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола показали, что ана-

логично озонлизу самого поликарбинола или его ацетата [3] образуется двуосновная кислота типа малоновой (I), которая при нагревании (180—200°) декарбоксилируется с образованием одноосновной поликислоты (II).

* Процентное содержание $-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ групп в полимере.

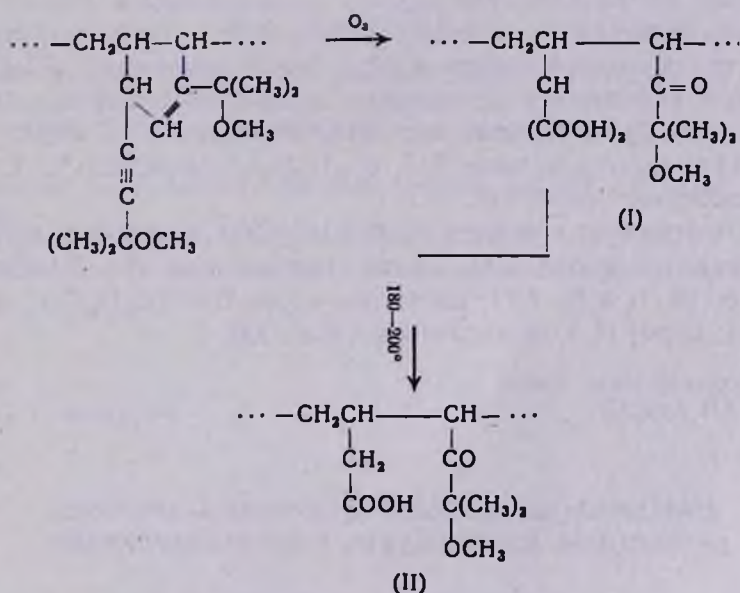
Таблица 2

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и эпексидное число полимеров глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, полученных в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера) при 70°

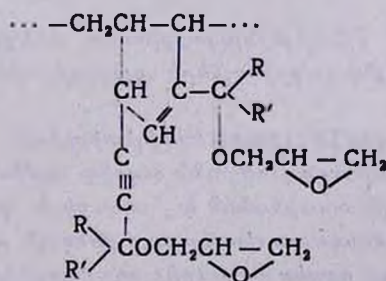
R	R'	$[\eta]$ в бензоле при 20°	Эпексидное число	
			найдено	вычислено
H	CH ₃	0,195	35,70	37,50
CH ₃	CH ₃	0,455*	33,59	34,34
CH ₃ **	CH ₃	0,285	34,33	34,34
CH ₃	C ₂ H ₅	0,500	31,39	31,64
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,495	28,24	29,37

* Средневесовой молекулярный вес полимера 106500.

** Получен термически при 150°.



Таким образом, полимерам глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, подобно полимерам исходных карбинолов, можно приписать строение:



Экспериментальная часть

Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов синтезированы ранее описанным нами способом [1] и очищены двукратной перегонкой. Полимеризацию проводили в dilatометре или в ампулах. Полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром. Определение эпоксидного числа производили по общепринятому методу [5].

Озонирование полимера метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Через раствор 3,2 г полимера в 60 мл хлороформа при температуре -10° пропустили в течение 7 часов ток озонированного кислорода со скоростью 5 л/сек (концентрация озона 4,5—5%). Затем раствор озонида перенесли в колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником и перемешивали с 120 мл 10%-ной перекиси водорода при $55-65^{\circ}$ в течение 8 часов. После удаления хлороформа остаток обработали 3%-ным раствором едкого кали до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделили подкислением профильтрованного раствора солей соляной кислотой (5%). После повторного осаждения, полученную поликислоту (I) промыли дистиллированной водой и высушили в вакууме (12 мм) при 54° . Найдено %: С 53,84, 53,98; Н 6,49; 6,54; кислотное число 317. $(C_{11}H_{16}O_6)_n$. Вычислено %: С 54,09; Н 6,60; кислотное число 328.

При нагревании поликислоты при $180-200^{\circ}$ происходит декарбоксилирование с образованием новой поликислоты (II). Найдено %: С 60,11, 60,19; Н 8,10, 8,17; кислотное число 208. $(C_{10}H_{16}O_4)_n$. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05; кислотное число 200.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 XI 1966

ՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ
ՈՒԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է վինիլէթինիլկարբինոլի, մեթիլ-, դիմեթիլ-, մեթիլէթիլ- և դիէթիլվինիլէթինիլկարբինոլների գլիցիդիլային եթերների ադիկալային պոլիմերացումը:

Գտնված է, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի պոլիմերացման ընդհանուր արագությունն ուղղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հարուցիչի կոնցենտրացիայի 0,57 և 0,63 աստիճանին՝ համապատասխանաբար բենզոլի պերօքսիդը և ազոբիզոկարազաթիլի դինիտրիլը որպես հարուցիչ օգտագործելու դեպքում: $60-75^{\circ}$

շերմաստիճանային միջակայքում որոշված է էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է $22,3 \pm 0,5$ կկալ/մոլ:

Ցույց է տրված, որ երրորդային վինիլէթինիկարբինոլների գլիցիդիլային եթերներն ավելի արագ են պոլիմերանում, քան երկրորդային կարբինոլները, իսկ վերջիններն իրենց հերթին ավելի արագ, քան առաջնային վինիլէթինիկարբինոլի գլիցիդիլային եթերները:

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրիչ մածուցիկութունները և էպօքսիդային թվերը:

Դիտված է, որ ուսումնասիրված մոնոմերների α -օքսիդային խումբը դործնականում չի մասնակցում պոլիմերացման պրոցեսին: Օգտնալիզի հիման վրա ցույց է տրված, որ վինիլէթինիկարբինոլների եթերները, ալդ թվում նաև գլիցիդիլային եթերները, համապատասխան կարբինոլների և նրանց էսթերների նման պոլիմերանում են ցիկլիկ մեխանիզմով, պոլիմերային շղթայում առաջացնելով ցիկլոպենտենային օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 703 (1964).
2. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, Мир, Москва, 1965.
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963); 17, 329 (1964).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
5. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. ИЛ, Москва, 1962 г.

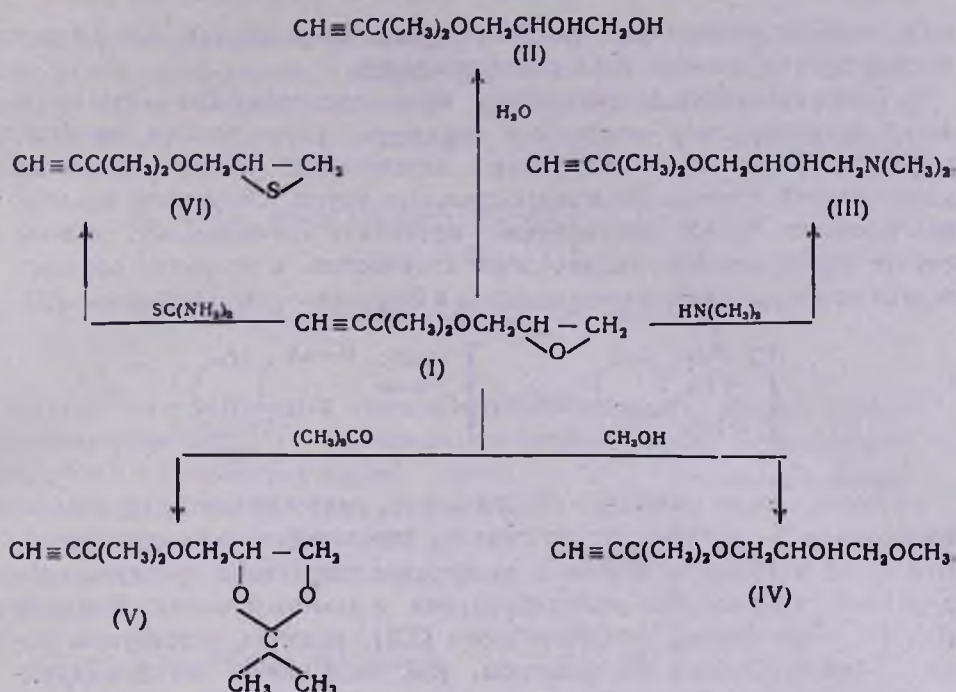
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

С. Г. МАЦОЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Б. ГЕВОРКЯН

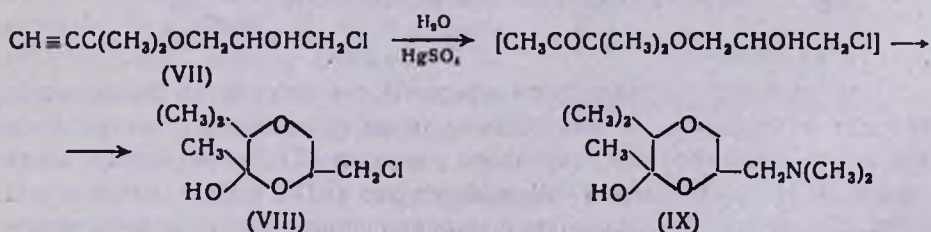
Изучены реакции глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола с водой, диметиламином, метиловым спиртом, ацетоном, а также с тиомочевинной. Проведена гидратация некоторых производных глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола, приводящая, в зависимости от взаимного расположения тройной связи и гидроксильной группы, к циклическим или линейным соединениям. Найдено, что при конденсации глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола с ацетоном в присутствии едкого кали преимущественно получается эпоксистола, содержащая тройную связь. При окислении глицидидовых эфиров диметил- и метилэтинилкарбинолов кислородом в присутствии однохлористой меди образуются диглицидидовые эфиры соответствующих диацетиленовых гликолей.

Ранее нами был описан синтез ряда глицидидовых эфиров ацетиленовых спиртов [1]. Наличие в молекулах этих эфиров ацетиленовой связи и эпоксигруппы дает возможность получить разнообразные исходные вещества для синтеза новых типов полимеров. С этой целью в настоящей работе изучены некоторые превращения глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола (I).

Как следовало ожидать, гидратация α -окисного кольца глицидидового эфира (I) в присутствии серной кислоты протекает без затрагивания тройной связи и приводит к α -эфиру глицерина и ацетиленового спирта (II). Диметиламин энергично присоединяется к эфиру (I), образуя с хорошим выходом эфир аминок спирта (III). При действии метилового спирта на эфир (I) в присутствии метилата натрия гладко образуется α,γ -диэфир глицерина (IV). Реакция глицидидового эфира (I) с ацетоном, катализируемая эфиром BF_3 , легко протекает при комнатной температуре, приводя к соответствующему диоксолановому эфиру (V). При взаимодействии глицидидового эфира (I) с тиомочевинной в водно-диоксановой среде получается тиоокись с выходом 70%, которая легко полимеризуется уже при комнатной температуре.



Соединения, совмещающие в молекуле карбонильную группу с α -окисным кольцом, представляют определенный интерес для получения полимеров путем самоконденсации. С целью получения такого мономера проводили гидратацию 2-окси-3-хлорпропилового эфира диметиэтилкарбинола* (VII). Однако оказалось, что продукт гидратации эфира (VII) в условиях реакции Кучерова нацело циклизуется с образованием полуацетального соединения (VIII) по схеме:



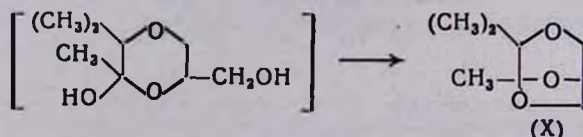
Полученный циклический полуацеталь (VIII), в противоположность α -хлоргидринам, не способен дегидрохлорироваться в обычных условиях и в его ИК-спектре отсутствует характерная частота $\text{C}=\text{O}$ группы. Следует отметить, что в литературе известны случаи, когда в ходе реакции образующиеся γ -оксикетоны превращаются в пятичленные циклические полуацетали [2].

Аналогичным образом гидратация ацетиленового аминспирта (III) приводит к образованию циклического полуацетала (IX), кото-

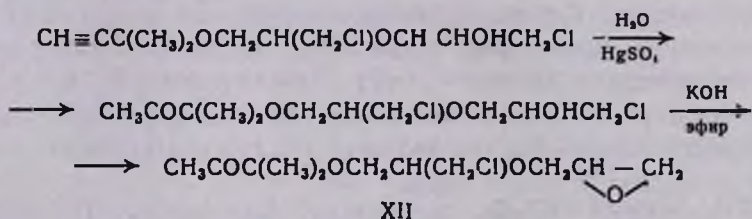
* Непосредственная гидратация эфира (I) приводит к смешанным продуктам.

рый, из-за отсутствия карбонильной группы, не реагирует ни с 2,4-динитрофенилгидразином, ни с семикарбазидом.

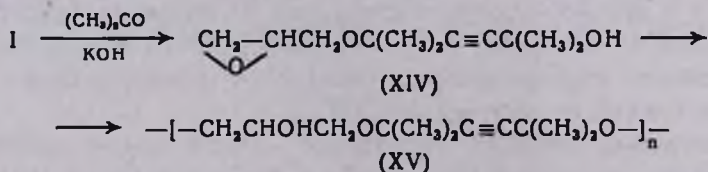
При гидратации ацетиленового эфира глицерина (II) образуется легко сублимируемое вещество с характерным камфорным запахом, в ИК-спектре которого отсутствуют характерные частоты не только карбонильной группы, но и гидроксильных групп. Отсутствие последних доказано также химическими методами. По-видимому, в этом случае образующийся циклический полуацеталь в условиях реакции теряет молекулу воды и превращается в бициклическое соединение (X).



Можно было полагать, что удаление гидроксильной группы от тройной связи должно препятствовать циклизации при гидратации. Это предположение оправдалось на примере гидратации продукта конденсации двух молекул эпихлоргидрина с диметилэтинилкарбинолом (IX) [1]. Полученный кетохлоргидрин (XII), наличие кетогруппы которого подтверждено ИК спектром, (см. рис.) легко дегидрохлорируется с помощью едкого кали в эфире с образованием соединения (XIII), в молекуле которого совмещены карбонильная группа и α -окисное кольцо.

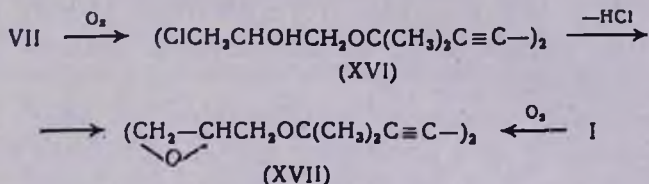


Конденсация ацетиленового эфира (I) с ацетоном по Фаворскому приводит в основном к низкомолекулярному полимеру и при этом ожидаемый моноэфир ацетиленового гликоля (XIV) получается лишь с выходом 10%. Полимер (XV) и моноэфир (XIV) имеют одинаковый состав. По-видимому, зарождение молекул эпоксиспирта в виде алкоголята [3] способствует самоконденсации молекул за счет реакции α -окисного кольца с гидроксидом по схеме:

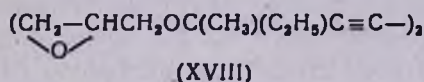


При окислении, хлоргидринового эфира (VII) кислородом в присутствии однохлористой меди с последующим дегидрохлорированием

полученного диацетиленового эфира (XVI) или непосредственным окислением глицидилового эфира (I) с высоким выходом, в виде бесцветных кристаллов, образуется диацетиленовый бис-эпоксифир (XVII), который является исходным мономером для синтеза новых эпоксисмол



Продукты окислительного сдвигания глицидиловых эфиров метилэтинилкарбинола, 1-этинилциклогексанола, а также β-диметилэтинилметокси-α-хлорметилатанола представляют собой вязкие трудно перегоняющиеся жидкости. Без разложения перегоняется лишь бис-эпоксифир (XVIII).



Экспериментальная часть

Гидратация α-окисного кольца глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 19 г эфира (I), 60 мл воды и 0,6 г 96%-ной серной кислоты. При перемешивании нагревали реакционную смесь до начала экзотермической реакции (~75°), после чего прекратили нагревание и холодной водой поддерживали температуру около 80°. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали при 80° в течение 3 часов. Продукт нейтрализовали и высалили поташом, экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 14,4 г (67,3%) 1-диметилэтинилметоксипропандиола-2,3 (II) с т. кип. 88–89° при 1 мм: n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,0440. M_{R_D} найдено 41,67; вычислено 41,83. Найдено %: С 60,61, Н 8,74. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 60,73; Н 8,92.

Присоединение диметиламина к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. В круглодонную колбу поместили 24 г 20%-ного водного раствора диметиламина и 5 г эфира (I). Перемешивание вызывает повышение температуры до 45° и быструю гомогенизацию

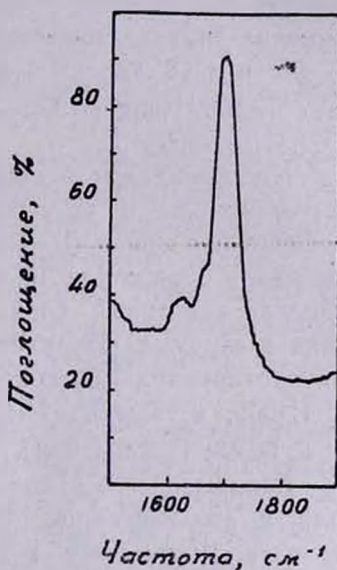


Рис. 1. ИК спектр кетохлоргидрина XII.

реакционной смеси. После окончания экзотермической реакции, для ее завершения, колбу закупорили пробкой и нагревали в течение 2 часов при 45° . Продукт реакции насытили едким кали, экстрагировали эфиром, высушили безводным едким кали и разогнали в вакууме. Получено 5,6 г (85,2%) 1-диметилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2 (III) с т. кип. $101-102^{\circ}$ при 11 мм; n_D^{20} 1,4521; d_4^{20} 0,9390. M_{RD} найдено 53,22; вычислено 53,49. Найдено %: N 7,51; $C_{10}H_{18}O_2N$. Вычислено %: N 7,56.

Присоединение метанола к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. В 45 г метилового спирта растворили 0,45 г (1%) натрия и добавили 20 г эфира (I). Реакционную смесь нагревали 6 часов при 50° . После отгонки избытка метанола в вакууме реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 20 г (81,4%) α,γ -метил-диметилэтинилметилового эфира глицерина (IV) с т. кип. $98-99^{\circ}$ при 12 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,9832. M_{RD} найдено 46,53; вычислено 46,57. Найдено %: C 62,70, H 9,42; $C_6H_{12}O_3$. Вычислено %: C 62,77; H 9,36.

Присоединение ацетона к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. К 25 г ацетона, содержащего 0,2 мл эфирата BF_3 , добавили 5 г эфира (I). После суточного стояния реакционную смесь тщательно обработали 10 мл насыщенного водного раствора поташа, отделили ацетонный слой, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 5,5 г (77,7%) 2,2-диметил-4-диметилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V) с т. кип. $90-91^{\circ}$ при 11 мм; n_D^{20} 1,4365; d_4^{20} 0,9657. M_{RD} найдено 53,74; вычислено 53,73. Найдено %: C 66,48; H 9,01. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15.

Взаимодействие глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола с тиомочевинной. В колбу поместили 4,8 г эфира (I), 10 мл диоксана, 10 мл воды и 4,8 г тиомочевины. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 50° в течение 1 часа, затем тщательно экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,7 г (70,0%) тиоокиси диметилэтинилметоксипропилена (VI) с т. кип. 43° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4885; d_4^{20} 0,9985. M_{RD} найдено 45,12; вычислено 44,59. Найдено %: S 20,22; $C_8H_{12}OS$. Вычислено %: S 20,52.

При замене водно-диоксанового раствора метиловым спиртом выход тиоокиси снижается до 18% вследствие полимеризации продукта в процессе реакции.

Гидратация 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 30 г хлоргидрина (VII), 90 г 90%-ного метилового спирта и 2 г сернокислой ртути. При интенсивном перемешивании реакционную смесь нагревали до начала экзотермической реакции ($\sim 50^{\circ}$) и поддерживали температуру около

50—55° в течение 5 часов. Метанол отогнали в вакууме, остаток нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 23,7 г (71,7%) 1,1-диметил-2-метил-2-окси-4-хлорметилдиоксана-1,4 (VIII) с т. кип. 109—110° при 11 мм; n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 1,1399. MR_D найдено 47,05; вычислено 46,62. Найдено %: Cl 18,56; $C_8H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 18,21.

Гидратация 1-диметилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2. В колбу поместили 10,6 г эфира (III). При охлаждении водой и энергичном перемешивании постепенно добавили 8,5 г 67,7%-ной серной кислоты и 0,3 г сернокислой ртути. При интенсивном перемешивании реакционную смесь нагревали при 65° в течение 6 часов. Продукт разбавили 5 мл воды, нейтрализовали 25%-ным водным раствором аммиака, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 9,2 г (79,1%) 1,1-диметил-2-метил-2-окси-4-диметиламинометилдиоксана-1,4 (IX) с т. кип. 125° при 11 мм. После перегонки продукт затвердел: т. пл. 49°. Найдено %: N 7,10; $C_{10}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 6,90.

Гидратация 1-диметилэтинилметоксипропандиола-2,3. Опыт с 11,0 г эфира глицерина (II) в 40 г 90%-ного метилового спирта в присутствии 0,75 г сернокислой ртути проводили аналогично предыдущим. После удаления эфира в перегонной колбе осталось 8,2 г (74,5%) вещества с т. пл. 53° в виде бесцветных кристаллов. Предполагаемое бициклическое соединение (X) очищали двукратной сублимацией в вакууме (11 мм) при 60—65°. Найдено %: C 60,85; H 8,88; $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: C 60,73 H 8,92.

Гидратация β-(диметилэтинилметокси)-α,β'-ди(хлорметил)-β'-окси-диэтилового эфира. Аналогичным образом из 23 г диэфира (XI), 70 г 90%-ного метилового спирта и 1,5 г сернокислой ртути перемешиванием в течение 6 часов при 60° получили 17,1 г (69,6%) β-(диметилацетилметокси)-α,β'-ди(хлорметил)-β'-оксидиэтилового эфира (XII) с т. кип. 142° при 1 мм; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,2029. MR_D найдено 67,34; вычислено 67,55. Найдено %: Cl 24,87. $C_{11}H_{20}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 24,70.

На рисунке приведена часть спектра кетохлоргидрина (XII); поглощение при 1720 cm^{-1} свидетельствует о наличии кетогруппы.

Дегидрохлорирование β-(диметилацетилметокси)-α,β'-ди-(хлорметил)-β'-окси-диэтилового эфира. К 3 г едкого кали в 20 мл сухого эфира при перемешивании порциями добавили раствор 10,4 г диэфира (XII) в 10 мл эфира. Перемешивание продолжали 2 часа при комнатной температуре и 1 час при 40°. К продукту реакции добавили 50 мл сухого эфира, фильтрованием отделили осадок, фильтрат подвергли перегонке в вакууме. Получено 8,2 г (90,3%) глицидилового эфира β-диметилацетилметокси-α-хлорметилэтанола (XIII) с т. кип. 123—124° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4628; d_4^{20} 1,1337. MR_D найдено

60,89; вычислено 60,61. Найдено %: Cl 14,00; $C_{11}H_{19}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 14,14.

Конденсация ацетона с глицидиловым эфиром диметилэтинилкарбинола. В колбу поместили 3,4 г порошкообразного едкого кали и 35 мл сухого эфира, при охлаждении холодной водой и интенсивном перемешивании порциями добавили 7,1 г эфира (I). Через час реакционную смесь охладил льдом с солью и по каплям добавили раствор 3,5 г ацетона в 5 мл сухого эфира. Перемешивание продолжали в течение 6 часов. На следующий день продукт гидролизовали водой, экстрагировали эфиром, экстракт нейтрализовали углекислым газом и высушили сернокислым магнием. Получен 1 г (10,0%) моноглицидилового эфира 3-гексин-2,5-диметил-2,5-диола (XIV) с т. кип. 88—89° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4600 [4] и 5,4 г (53,8%) полимера (XV). Полимер очистили двукратным осаждением из ацетонового раствора петролевым эфиром. Найдено %: C 66,66; H 9,31. $(C_{11}H_{18}O_3)_n$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15. Средний молекулярный вес, определенный по концевым эпоксидным группам, составляет 1400.

Окисление 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботером, поместили 10 г хлоргидрина (VII), 8 г метилового спирта, 2 г пиридина и 0,2 г однохлористой меди. При интенсивном перемешивании при 35° в течение 10 часов пропускали медленный ток сухого кислорода. Продукт обработали 40 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием. Получено 8,6 г (86,9%) 2,7-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-2,7-диметиллоктадина-3,5 (XVI) с т. кип. 194—195° при 1,5 мм; т. пл. 74° (из *n*-гептана). Найдено %: Cl 20,16; $C_{18}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 20,19.

Дегидрохлорирование 2,7-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-2,7-диметиллоктадина-3,5. В колбу поместили раствор 5,3 г дихлоргидрина (XVI) в 25 мл сухого эфира и при интенсивном перемешивании добавили 3,4 г порошкообразного едкого кали. Перемешивание продолжали в течение 3 часов при 35—40°. К продукту добавили 30 мл сухого эфира и фильтрованием отделили осадок. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 3,7 г (88,1%) диглицидилового эфира 3,5-октадин-2,7-диметил-2,7-диола (XVII) с т. пл. 64° (из петролевого эфира с т. кип. 30—60°). Найдено %: C 69,10; H 7,99; $C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 69,04; H 7,97.

Окисление глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола. В колбу поместили 7,4 г глицидилового эфира (I), 30 мл пиридина и 0,2 г однохлористой меди. При интенсивном перемешивании через реакционную смесь пропускали медленный ток сухого кислорода. После окончания экзотермической реакции (50—55°) пропускали кислород еще в течение 1 часа при 40°. Пиридин отогнали в вакууме, остаток растворили в эфире, 3—4 раза тщательно промыли водой,

высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира получено 5,9 г (80,3%) диглицидилового эфира 3,5-октадин-2,7-диметил-2,7-диола (XVII) с т. пл. 64° (из петролейного эфира с т. кип. $30-60^\circ$).

Окисление глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола. Аналогично из 5,7 г глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола в 20 мл пиридина в присутствии 0,2 г однохлористой меди получено 4,8 г (84,8%) диглицидилового эфира 4,6-декадин-3,8-диметил-3,8-диола (XVIII) с т. кип. 166° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5032; d_4^{20} 1,0348. M_{RD} найдено 87,56; вычислено 83,49. Найдено %: С 70,52; Н 8,57; $C_{18}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 70,56; Н 8,55.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 III 1967

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ԴԻՄԵԹԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ն Ա Մ

Նախկինում մենք սինթեզել ենք մի շարք ացետիլենային կարբինոլների գլիցիդիլային եթերներ: Վերջիններս իրենց մոլեկուլներում համատեղելով ացետիլենային կապ և էպօքսիդային խումբ, հնարավորություն են տալիս ստանալու տարբեր ելանյութեր նոր տիպի պոլիմերների սինթեզի համար:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի ռեակցիաները ջրի, դիմեթիլամինի, մեթանոլի, ացետոնի, ինչպես նաև թիոմիզանյութի հետ: Ստացված և բնութագրված են նշված ռեակցիաների պրոդուկտները (II—IV):

Հիդրատացրել ենք դիմեթիլէթինիլկարբինոլի մի քանի ածանցյալներ՝ 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի-3-քլորպրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսիպրոպանդիոլ-2, 3-ը և β-(դիմեթիլէթինիլմեթօքսի)-α,β'-դի(քլորմեթիլ)-β'-օքսի-դիէթիլեթերը: Հիդրատացրան՝ կախված եռակի կապի և հիդրօքսիլային խմբի փոխադարձ դիրքից, հանգեցնում է ցիկլիկ(1,4-դիօքսանային) կամ գծային միացությունների (VIII—X, XII):

Ցուլց է տրված, որ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերն ացետոնի հետ, KOH ներկայությամբ կոնդենսելիս հիմնականում ստացվում է եռակի կապ պարունակող էպօքսիդային խեժ (XV):

Դիմեթիլ- և մեթիլէթիլէթինիլկարբինոլների գլիցիդիլային եթերները պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ օքսիդացնելիս առաջանում են համապատասխան դիացետիլենային գլիկոլների դիգլիցիդիլային եթերները (XVII, XVIII), որոնք ելային մոնոմերներ են նոր էպօքսիխեժերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

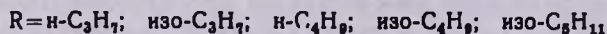
1. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).
2. H. Hibbert, M. Grieg, Canad. J. Res., 4, 258 (1931); [С. А. 25, 2973 (1931)];
Э. Д. Венус-Данилова, Е. П. Бричко, ЖОХ, 17, 1549, 1849 (1947); Э. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, ЖОХ, 19, 1755 (1949).
3. И. М. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ДАН СССР, 89, 861 (1953).
4. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 20, (1967).

Показано, что при взаимодействии α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов с этилмагнийбромидом получают 3-метил-6-алкил-7-этилонан-3,4,7-триолы. Установлено, что циклизация триолов образуются 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны, а окисление триолов тетрацетатом свинца приводит к получению 3-алкил-4-этил-3-гексеналей и 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофуранов.

В наших предыдущих сообщениях [1] была описана реакция метилмагниййодида с α -алкил- γ -ацетилбутиролактонами в соотношениях 1:1 и 1:3 и α -этил- γ -ацетилбутиролактона с этилмагниййодидом (бромидом) в соотношении 1:5. В настоящей статье продолжено изучение реакции α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов (I) с этилмагнийбромидом в том же соотношении.

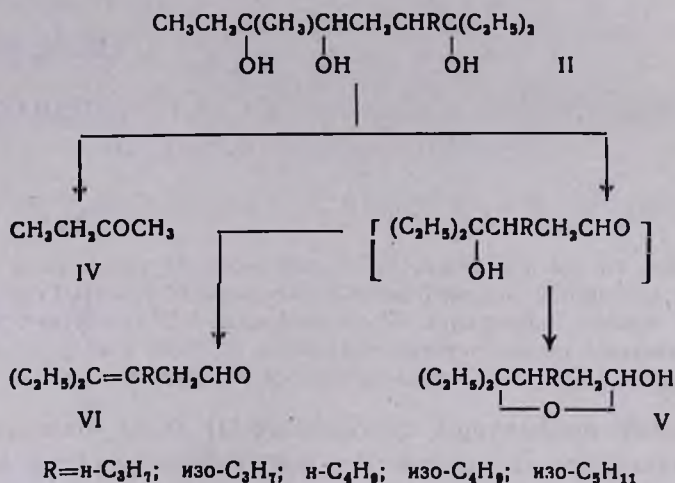
После разложения продукта реакции рассчитанным количеством 1%-ной соляной кислоты получают 3-метил-6-алкил-7-этилнон-3,4,7-триолы (II) с выходами 88,5—92% (рассчитаны на взятые лактоны).

При медленной перегонке триола (II) в вакууме (10—12 мм) с каталитическими количествами йода или 1—2 каплями концентрированной фосфорной кислоты с 90—96,2%-ным выходом получают 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны (III) по следующей схеме:



Строение триолов (II) доказано окислением тетраацетатом свинца, которое приводит к получению: а) метилэтилкетона (IV), идентифицированного получением 2,4-динитрофенилгидразона, б) 3-алкил-4-этил-3-гексеналей (VI), идентифицированных получением семикарбазонов и данными элементарного анализа, в) 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофуранов (V) — гемацеталей 3-алкил-4-этил-4-оксигек-

саналей, идентифицированных физико-химическими константами и данными элементарного анализа.

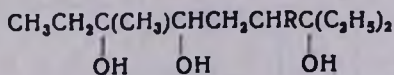


Строение 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')-тетрагидрофуранов (III) доказано физикохимическими константами, данными элементарного анализа и на примере 2,2-диэтил-3-бутил-5-(2'-оксибутил-2')-тетрагидрофурана данными спектрального анализа. В ИК спектре обнаружена отчетливо выраженная полоса поглощения гидроксильной группы в области 3383—3428 см⁻¹. Незначительное снижение частоты гидроксильной группы можно объяснить образованием водородной связи. Имеются четкие полосы поглощения при 1048 и 1161 см⁻¹, характерные для C—O—C группы в пятичленном цикле.

Экспериментальная часть

3-Метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолы. К охлажденному льдом раствору этилмагнийбромида, приготовленному из 0,75 г-ат магния и 0,75 моля бромистого этила в 200 мл абсолютного эфира, прикапывают 0,15 моля α-замещенного γ-ацетилбутиролактона, растворенного в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане 2—4 часа. Реакционную смесь охлаждают льдом и медленно прибавляют ледяную воду так, чтобы эфир не кипел. Полученный осадок разлагают рассчитанным количеством 1%-ной соляной кислоты. Отделяют эфирный слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, промывают раствором соды, водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 3-метил-6-алкил-7-этилнонан-3,4,7-триолов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	Мол. вес.	Молекуляр- ная формула	Анализ в %				Найдено OH по Терентьеву
						C		H		
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
н-C ₃ H ₇	90	144/2	1,4728	260	C ₁₅ H ₃₂ O ₃	69,20	69,23	12,40	12,30	3
изо-C ₃ H ₇	89,5	142/2	1,4728	260	C ₁₅ H ₃₂ O ₃	69,11	69,23	12,35	12,30	3
н-C ₄ H ₉	92	145—146/1	1,4725	274	C ₁₆ H ₃₄ O ₃	69,93	70,07	12,50	12,40	3
изо-C ₄ H ₉	90,2	140—142/1	1,4730	274	C ₁₆ H ₃₄ O ₃	70,00	70,07	12,24	12,40	3
изо-C ₅ H ₁₁	88,9	149—152/2	1,4715	288	C ₁₇ H ₃₆ O ₃	70,62	70,83	12,35	12,50	3

2,2-Диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофураны (III). В колбе Клайзена к 0,02 моля 3-метил-6-алкил-7-этилнонантириола-3,4,7 прибавляют кристаллик йода или 1—2 капли концентрированной фосфорной кислоты и медленно перегоняют в вакууме (10—12 мм). После повторной перегонки, получаются бесцветные подвижные жидкости с приятным запахом. При больших количествах йода вещества перегоняются окрашенными. Для обесцвечивания дистиллят обрабатывают раствором бисульфита натрия или 10%-ным раствором едкого натра и снова перегоняют.

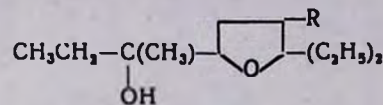
Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 2,2-диэтил-3-алкил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофуранов приведены в таблице 2.

Окисление триолов (II) тетраацетатом свинца. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, доходящим до дна колбы, помещают 0,02 моля триола (II), растворенного в 30 мл абсолютного бензола. При интенсивном перемешивании добавляют 0,02 моля тетраацетата свинца; при этом температура реакционной смеси повышается до 40—50°. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре 4 часа, отфильтровывают, осадок промывают эфиром, фильтрат нейтрализуют раствором соды и высушивают над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получаются 4-алкил-4-этил-3-гексеналы (VI)—бесцветные подвижные жидкости с приятным запахом и 2-окси-4-алкил-5,5-диэтилтетрагидрофураны (V), представляющие собой желтоватые малоподвижные жидкости без запаха.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблицах 3 и 4.

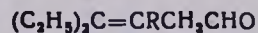
Данные о семикарбазонах неопределенных альдегидов (VI) приведены в таблице 5.

Таблица 2



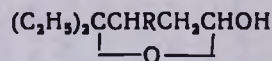
R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Мол. вес	Молекулярная формула	MR _D		Анализ в %				Найдено OH по Терентьеву
							найде- но	вычис- лено	С		Н		
									найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
н-С ₃ H ₇	91,2	77—81/1	0,9100	1,4562	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	72,19	72,44	74,22	74,38	12,23	12,39	1
изо-С ₃ H ₇	90,8	75—78/1	0,9102	1,4563	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	72,20	72,44	74,20	74,38	12,15	12,39	1
н С ₄ H ₉	90	98—100/2	0,9053	1,4578	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	77,08	77,05	74,86	75,00	12,30	12,50	1
изо-С ₄ H ₉	90	95—97/2	0,9062	1,4580	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	77,05	77,05	75,20	75,00	12,43	12,50	1
изо-С ₅ H ₁₁	90	98 100/1	0,9001	1,4590	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	82,01	81,67	75,28	75,55	12,60	12,59	1

Таблица 3



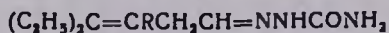
R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Мол. вес	MR _D		Анализ в %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
н-С ₃ H ₇	35,71	50—52/2	0,8621	1,4510	C ₁₁ H ₂₀ O	168	52,47	52,54	78,37	78,57	12,00	11,90
изо-С ₃ H ₇	44,64	49—50/2	0,8630	1,4510	C ₁₁ H ₂₀ O	168	52,45	52,54	78,33	78,57	12,00	11,90
н-С ₄ H ₉	54,94	52—54/2	0,8640	1,4515	C ₁₂ H ₂₂ O	182	56,86	57,16	79,00	79,12	12,20	12,08
изо-С ₄ H ₉	41,20	51—53/1	0,8637	1,4518	C ₁₂ H ₂₂ O	182	57,08	57,16	78,92	79,12	12,18	12,08
изо-С ₅ H ₁₁	51,02	52—53/0,5	0,8522	1,4517	C ₁₃ H ₂₄ O	196	61,98	61,78	79,44	79,59	12,22	12,29

Таблица 4



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Мол. вес	MR _D		Анализ в %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
н-С ₃ H ₇	40,43	130—135/2—2,5	0,9440	1,4630	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	54,25	53,96	70,70	70,96	11,92	11,82
изо-С ₃ H ₇	32,34	130—132/2	0,9460	1,4630	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	54,15	53,96	70,83	70,96	11,68	11,82
н-С ₄ H ₉	30,0	135—136/3	0,9363	1,4630	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	58,53	58,58	72,00	72,00	12,00	12,00
изо-С ₄ H ₉	40,0	130—132/0,5	0,9350	1,4625	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	58,85	58,58	71,89	72,00	12,00	12,00
изо-С ₅ H ₁₁	40,0	135—138/0,5	0,9364	1,4650	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	63,19	63,20	72,80	72,89	12,12	12,14

Таблица 5



R	Молекулярная формула	Т. пл. в °C	Мол. вес	% N	
				найдено	вычислено
н-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₁₃ ON ₃	132	225	18,70	18,66
изо-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₁₃ ON ₃	131—132	225	18,60	18,66
н-C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₁₅ ON ₃	135	239	17,46	17,57
изо-C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₁₅ ON ₃	133	239	17,35	17,57
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₄ H ₁₇ ON ₃	134	253	16,40	16,60

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 9 III 1967

Էթիլ ԲԱԳԵՆՁԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ ՀԵՏ

α -ԱԼԿԻԼ- γ -ԱՅԵՏԻԼԲՐՈՄԻՏԻՐԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ. III:

Մ. Գ. ԶԱԽԽԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ե. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 1:5 հարաբերությամբ α -ալկիլ- γ -ացետիլբուտիրալակտոնների և էթիլմագնեզիումբրոմիդի փոխազդեցության ռեակցիան:

Ցուլց է տրված, որ α -ալկիլ- γ -ացետիլբուտիրալակտոնների վրա էթիլմագնեզիումի բրոմիդի ներգործությամբ ստացվում են 3-մեթիլ-6-ալկիլ-7-էթիլ-նոնան-3,4,7-տրիոլներ: Հաստատված է, որ տրիոլների ցիկլացմամբ ստացվում են 2,2-դիէթիլ-3-ալկիլ-5-(2'-օքսիբուտիլ-2')տետրահիդրոֆուրաններ, իսկ տրիոլների օքսիդացումը կապարի տետրաացետատով հանգեցնում է 3-ալկիլ-4-էթիլ-3-հեքսենալների և 2-օքսի-4-ալկիլ-5,5-դիէթիլտետրահիդրոֆուրանների գոյացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХИ 18, 595 (1965); Арм. хим. ж. 20, 620 (1967).

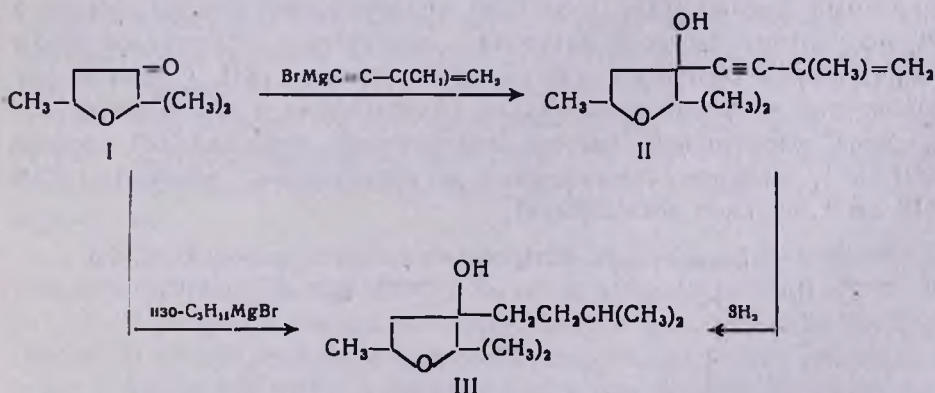
ХИМИЯ ВИНЛАЦЕТИЛЕНА

I.XXIX. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5-ТРИМЕТИЛ-3-ИЗОПРОПЕНИЛ-ЭТИНИЛТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

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

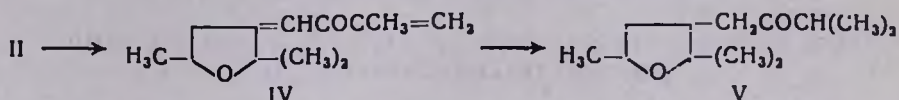
Синтезирован 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол и изучены изомеризация, дегидратация карбинола и гидратация полученного диенина. Взаимодействием метиламина и сероводорода с полученным дивинилкетон (IV) синтезированы соответствующий 4-пиперидон (VI) и тиопиранон (VII), соответственно. Окислением тиопиранона (VII) получен соответствующий сульфен (VIII). Синтезированные непредельные соединения гидрированы в соответствующие предельные.

Ранее нами были исследованы синтез и превращения разнообразных винилэтинилфуранидолов [1]. В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по синтезу и превращениям 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Синтез последнего осуществлен взаимодействием магнийбромизопропенилацетилена с 2,2,5-триметилфуран-3-оном (I). Гидрированием фуранола (II) с Pt-катализатором поглощается 3 моля водорода и образуется 3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). Последний был получен также взаимодействием изоамилмагнийбромида с фураноном (I).

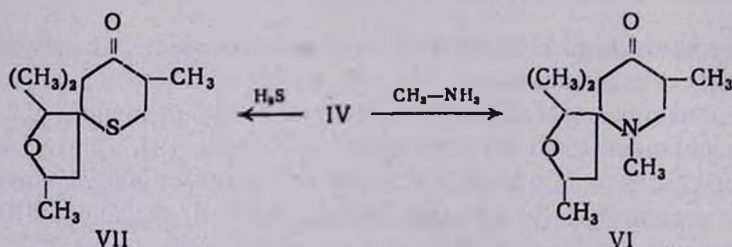


Фуранол (II), аналогично другим изопропенилэтинилкарбинолам [2], в растворе 10%-ной серной кислоты, в присутствии сернокислой ртути, при 80—90°, а также в растворе метилового спирта, в присутствии сернокислой ртути, подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (IV), который в условиях эксперимента не подвергается

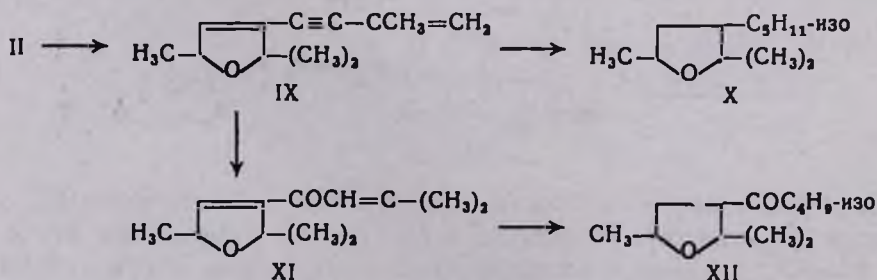
циклизации в ожидаемый тетрагидропиран-4-он. Строение кетона (IV) доказано ИК спектром; в спектре обнаружена характерная частота карбонильной группы (1673 см^{-1} сильное), сопряженной с изопропенильной группой ($\text{C}=\text{C}$ сопр. 1624 см^{-1} сильное; $=\text{CH}(\text{CH}_3)$ 3093 см^{-1} среднее). При гидрировании кетона (IV) поглощаются 2 молекулы водорода с образованием предельного кетона (V).



При нагревании дивинилкетона (IV) с водным раствором метил-амина получен 1,3-диметил-6-спиро-(2,2,5-триметилтетрагидро-3-фурил)-4-пиперидон (VI), выделенный в виде двух изомеров, с помощью тонкослойной хроматографии. В растворе сероводорода, подкисленном серной кислотой, из дивинилкетона (IV) получен тиопиранон (VII), окислением которого с помощью марганцевокислого калия получен сульфон (VIII).



Показано, что 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол (II) при перегонке над бисульфатом калия дегидратируется в ожидаемый диенин (IX). Последний гидратируется при нагревании в 95%-ном водном растворе метанола в присутствии сернокислой ртути с образованием соответствующего дивинилкетона (XI). Строение дивинилкетона доказано с помощью гидрирования и ИК спектра; обнаружена характерная частота сопряженной карбонильной группы (1660 см^{-1} , сильное поглощение) и сопряженной двойной связи (1618 см^{-1} , сильное поглощение).



Кетон (XI) в растворе этанола в присутствии Pt-катализатора поглощает две молекулы водорода и дает предельный кетон (XII).

Экспериментальная часть

2,2,5-Триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол (II). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 12 г магниевых стружек, 55 г бромистого этила в 500 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -15° прибавлено 40 г изопропилацетилена. На следующий день реакционная смесь перемешивалась при кипении эфира 1 час, после охлаждения до -14° прибавлено по каплям 38 г 2,2,5-триметилтетрагидрофуран-3-она (I) в течение 5 часов, после чего содержимое колбы перемешивалось 30 минут при кипении эфира.

Реакционная смесь охлаждена и гидролизована 12%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 40 г (67,7%) 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Т. кип. $89-90^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,9831. MR_D найдено 57,35 вычислено 56,11. Найдено %: С 73,69; Н 9,24. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22, Н 9,27.

Гидрирование. 2,3 г свежеперегнанного карбинола (II) в растворе 15 мл этанола гидрировались в присутствии Pt катализатора. Водорода поглотилось 0,9 л вместо рассчитанных 0,84 л. Получено 1,2 г (50,8%) 2,2,5-триметил-3-изоамилфуран-3-ола (III) в виде бесцветной жидкости; т. кип. $83^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9322. MR_D найдено 58,18, вычислено 58,58. Найдено %: С 71,75; Н 11,75. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

Изомеризация. а) в метаноле. Смесь 5 г фуранола (II), 25 мл метанола, 2 капли серной кислоты и 2 г сернокислой ртути перемешивалась на водяной бане при $60-65^{\circ}$ в течение 10 часов. Реакционная масса слита с катализатора, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме, продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 3,2 г (64,0%) дивинилкетона (IV), т. кип. $93-94^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9725. MR_D найдено 56,87; вычислено 56,13. Найдено %: С 73,79 Н 9,27. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,27. При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,47, на Al_2O_3 II степ. акт., бензол—эфир 1:3).

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при $171-172^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 14,70. $C_{18}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,97.

б) *В растворе серной кислоты.* Смесь 5 г карбинола (II) в растворе 20 мл 10%-ной серной кислоты, содержащей 0,05 г пирогаллола и 2 г сернокислой ртути, перемешивалась при $80-90^{\circ}$ 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,52 г (30,0%) дивинилкетона (IV), т. кип. $93^{\circ}/1$ мм; n_D^{20} 1,4830. Остаток 2,5 г.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при $171-172^{\circ}$ (из спирта) и не дает депрессии с предыдущим образцом.

Гидрирование дивинилкетона (IV). 1,8 г свежеперегнанного дивинилкетона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,5 л, вместо 0,445 л. Получено 1,3 г (71,0%) предельного кетона (V) с т. кип. 80°/3 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9307. MR_D найдено 57,39, вычислено 57,07. Найдено %: С 72,75; Н 11,55. $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 72,72; Н 11,11. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразом кристаллического производного не дает.

Дегидратация 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола. Смесь 10 г карбинола (II), 4 г безводного порошкообразного бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревалась при 100—120° 30 минут при 10 мм. Затем перегонялась. Получено 6,6 г (72,7%) диенина (IX); т. кип. 63—61°/1 мм, n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9407. MR_D найдено 55,31, вычислено 54,12. Найдено %: С 81,77; Н 9,12. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 81,81; Н 9,09.

Гидрирование диенина (IX). 2,7 г свежеперегнанного диенина (IX) в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,500 л вместо 1,47 литра. Получено 2 г (71,4%) 2,2,5-триметил-3-изоамильтетрагидрофурана (X). Т. кип. 66°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4529; d_4^{20} 0,8798. MR_D найдено 56,52, вычислено 57,05. Найдено %: С 77,90; Н 13,01. $C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 13,04.

Гидратация диенина (IX). Смесь 14 г диенина, 100 г 95%-ного метанола, 0,05 г пирогаллола и 4 г сернокислой ртути перемешивалась в течение 40 часов при 60—65°. При этом по порциям прибавлено 3 г сернокислой ртути. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором поташа и высушен сульфатом магния. Получено 3 г (19,4%) дивинилкетона (XI) с т. кип. 83°/3 мм; n_D^{20} 0,4850, d_4^{20} 0,9651. MR_D найдено 57,61, вычислено 56,13. Найдено %: С 74,09; Н 9,61. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,27.

При хроматографировании дает одно пятно (R_f 0,40, на Al_2O_3 II степ. акт., октан:эфир, 1:1); 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 156° (из спирта). Найдено %: N 15,00. $C_{18}H_{28}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,97.

Гидрирование диенона (XI). 2,2 г свежеперегнанного диенона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,60 л вместо 0,540 л. Получено 1,6 г (71,4%) предельного кетона (XII); т. кип. 93°/5 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9328. MR_D найдено 57,15, вычислено 57,07. Найдено %: С 72,30; Н 11,13. $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 72,72; Н 11,11. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразом не дает кристаллического производного.

Взаимодействие дивинилкетона с метиламином (IV). Смесь 8 г дивинилкетона и 16 мл 25%-ного водного раствора метиламина оставлена на 24 часа при комнатной температуре. Получено 4,5 г (48,9%) N-метилпиперидона (VI), из которого при помощи тонко-

слойной хроматографии выделены: I фракция, 1 г (22,2%), представляет собой N-метилпиперидон (VI), т. кип. $74^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 0,9766. MR_D найдено 65,86, вычислено 63,43. Найдено %: С 70,04, Н 10,02; N 5,68. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 69,33, Н 10,22; N 6,22. При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,73 на Al_2O_3 , II степ. акт., эфир—гексан, 2:1). 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 151° (из спирта). Найдено %: N 17,79. $C_{12}H_{21}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,28. С пикриновой кислотой не дает кристаллического производного.

II фракция, 1,5 г (33,3%), представляет собой другой изомер N-метилпиперидона (VI); т. кип. $77-78^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 0,951. MR_D найдено 65,58. Найдено %: С 70,08; Н 10,01; N 6,02. При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,88 на Al_2O_3 , эфир—гексан 2:1). 2,4-Динитрофенилгидразон при 169° обугливается. Найдено %: N 17,19. Пикрат плавится при $129,5-130^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 12,15. $C_{12}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 12,33.

Взаимодействие дивинилкетона с сероводородом. 7 г дивинилкетона в 93 мл 9%-ного раствора сероводорода, подкисленного 7 г серной кислоты, нагревались в закрытой ампуле в течение 32 часов на кипящей водяной бане. После соответствующей обработки получено 3 г (36,5%) тиокетона (VII) в виде двух изомеров.

I фракция — 1,5 г (30,0%) т. кип. $88-90^{\circ}/5$ мм. n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,0240. MR_D найдено 64,70. Вычислено 62,79. Найдено %: S 14,00. $C_{12}H_{20}O_2S$. Вычислено %: S 14,03. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 113° (из спирта). Найдено %: N 13,42; S 7,94; $C_{12}H_{22}N_4O_5S$. Вычислено %: N 13,72, S 7,84.

II фракция — 0,8 г (22,66%), другой изомер, т. кип. $110-112^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 1,082. MR_D найдено 63,65. Найдено %: S 13,70. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при $168-169^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 13,32, S 8,13.

Окисление тиопиран-4-она (VII). К раствору 0,7 г тиопиран-4-она (VII, I фр.) в 10 мл ацетона и 3 мл 10%-ной серной кислоты при охлаждении водой прибавлено 20 мл 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двуокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой.

Продукт экстрагирован эфиром из фильтрата. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 0,4 г сульфона (VIII) в виде кристаллов; т. пл. $75-76^{\circ}$ (из толуола и ацетона, 1:1). Найдено %: S 12,60. $C_{12}H_{22}O_4S$. Вычислено %: S 12,30.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXIX. 2,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-3-ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԵԹԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆՈՒ-3-Ի ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ և Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐԾՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Սինթեզված է 2,2,5-տրիմեթիլ-3-իզոպրոպենիլէթինիլտետրահիդրոֆուրանոլ-3 (II), որի իզոմերացմամբ ստացված է համապատասխան ղիվինիլ-կետոնը (IV): Վերջինս մեթիլամինի և ծծմբաջրածնի հետ փոխազդեցության մեջ ղնելով ստացված են համապատասխանաբար պիպերիդոն (VI) և թիոպիրանոն (VII):

Ֆուրանոլ-3-ը (II) կալիումի բիսուլֆատի վրալից թորելով ենթարկված է դեհիդրատացման: Ստացված ղիենինը (IX) հիդրատացված է:

Սինթեզված բոլոր չհաջեցած միացութլունները հիդրված են համապատասխան հաջեցած միացութլունների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945); С. А. Вартамян, там же, 31, 1137 (1962); И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 2961 (1957); И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
2. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж. 19, 447 (1966).

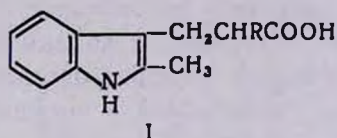
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

β -ХЛОРЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 1-АЛКИЛ-2-(2'-МЕТИЛ-3'-ИНДОЛИЛ)-ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

С. М. ДАВТЯН и Г. Л. ПАПАЯН

Осуществлен синтез шести β -хлорэтиловых эфиров 1-алкил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот взаимодействием этиленхлоргидрина с соответствующими кислотами.

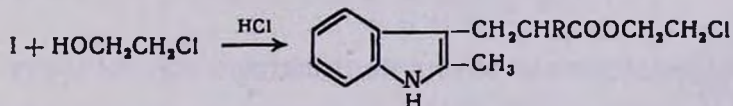
Кислоты (I), синтезированные из солянокислого фенилгидразина и α -замещенных γ -ацетилмасляных кислот, в свою очередь полученных малоновым синтезом из 1,3-дихлорбутена-2 [1], были использованы для получения замещенных [2] и незамещенных [3] амидов, спиртов [2] и аминов [2,3].



I

$R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9; \text{изо-C}_4\text{H}_9; \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

Продолжая работы в этом направлении, кислоты (I) этерифицировали этиленхлоргидрином, получая соответствующие β -хлорэтиловые эфиры. Реакция проводилась в избытке этиленхлоргидрина при температуре $130-140^\circ$ пропусканием в реакционную смесь в течение 5—6 часов тока сухого хлористого водорода.



После соответствующей обработки и перегонки в вакууме полученные эфиры представляют собой вязкой консистенции некристаллизующиеся вещества, которые при стоянии темнеют. Выходы составляют 57—74% от теории.

Аналогичный синтез с использованием этиленбромгидрина, несмотря на варьирование условий реакции (регулирование температурного режима и регулирование тока хлористого водорода, увеличение

количества бромгидрина, проведение реакции в индифферентном растворителе) давал низкие выходы (не более 30%).

Экспериментальная часть

1-Бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовая кислота. В 200 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 45 мл абсолютного спирта и при охлаждении добавляют 7,5 мл концентрированной серной кислоты, затем 6,3 г (0,058 моля) фенилгидразина. На образовавшуюся сернокислую соль добавляют 10,8 г (0,058 моля) α -бутил- γ -ацетилмасляной кислоты, и смесь нагревают на водяной бане 6—8 часов.

По охлаждении смесь обрабатывают холодной водой, и затем поступают согласно прописи [1].

Выход продукта циклизации составляет 64,3%. Аналогично получены и другие кислоты данной серии.

β -Хлорэтиловый эфир 1-бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты. В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 5 г (0,02 моля) 1-бутил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты и 10 г этиленхлоргидрина (с т. кип. 125—128°).

Смесь нагревают на масляной бане до кипения и в течение 5—6 часов пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. По охлаждении к смеси добавляют 100 мл холодной воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром. Соединенный эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором углекислого натрия, затем водой и высушивают над сульфатом натрия.

После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 232—234° и 7 мм. Выход 4,6 г (74,2%). В аналогичных условиях получены и остальные галонидоэфиры, данные о которых приведены в таблице.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 26 IX 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՐՈՒՄ

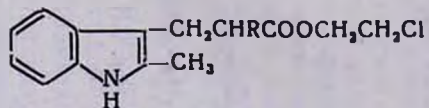
1-ԱԼԿԻԼ-2-(2'-ՄԵԹԻԼ-3' -ԻՆԴՈՒԼԻ)ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԵՐՈՆԵՐԻ β -ՔԼՈՐԵԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ս. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Ե Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

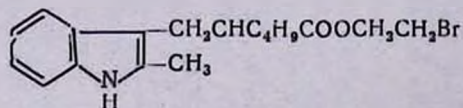
Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինդուլի շարքի ամինաէսթերների սինթեզն զգալիորեն սահմանափակված է համապատասխան թթուների հալոգենանհիդրիդների դժվար մատչելիության, իսկ հրքեմն էլ՝ անմատչելիության պատճառով:

Таблица



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	А н а л и з в %							
				C		H		Cl		N	
				вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃	62,5	215—220/2	C ₁₅ H ₁₆ ClO ₂ N	64,40	65,21	6,44	6,93	12,67	12,15	5,00	5,57
C ₂ H ₅	70,1	216—218/2	C ₁₆ H ₂₀ ClO ₂ N	65,07	65,05	6,78	7,03	12,09	11,35	4,77	5,70
C ₃ H ₇	56,7	224—226/4	C ₁₇ H ₂₂ ClO ₂ N	66,59	66,34	7,12	7,21	11,54	12,31	4,55	4,80
C ₄ H ₉	74,2	232—234/7	C ₁₈ H ₂₄ ClO ₂ N	67,17	67,33	7,46	7,42	11,04	10,78	4,35	4,36
нзо-C ₄ H ₉	73,5	235—236/2	C ₁₈ H ₂₄ ClO ₂ N	67,17	67,87	7,46	7,30	11,04	11,45	4,35	4,70
C ₆ H ₅ CH ₂	68,2	270—273/7	C ₂₁ H ₂₂ ClO ₂ N	70,88	70,90	6,16	6,20	9,98	10,40	3,94	4,35



28,3	155—160/4	C ₁₈ H ₂₄ BrO ₂ N	59,02	59,85	6,83	6,09	21,86	22,09	3,83	3,61
------	-----------	--	-------	-------	------	------	-------	-------	------	------

Այդ տեսակետից բացառություն չկազմեցին նաև ինդոլի շարքի նոր թթուները (I), որոնք սինթեզվել են ֆենիլհիդրազինի քլորաջրածնական աղից և α -տեղակալված γ -ացետիլկարազաթթուներից (վերջիններն ստացվել են 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից մալոնալին սինթեզի ճանապարհով):

Չնայած այն հանգամանքին, որ եղած տվյալները փաստորեն սահմանափակում են այդ թթուների (I) հետագա կիրառման հնարավորությունը, մենք փորձեցինք նոր ուղիներ որոնել նրանց այդ և այլ կարգի ռեակցիաներում կիրառելի դարձնելու նպատակով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ նպատակահարմար է թթուներն էսթերացնել էթիլենքլորհիդրինով և ստանալ համապատասխան β -քլորէթիլէսթերներ, որոնք իբրև միջանկյալ նյութեր կարող են կիրառվել տարբեր սինթեզներում: Ռեակցիան կատարվել է $130-140^{\circ}$ -ում, էթիլենքլորհիդրինի ավելցուկի մեջ չոր գազային քլորաջրածնի անցկացման պայմաններում:

Ստացված β -քլորէթիլէսթերների ելքերը կազմում են $54-75\%$:

Նույն փորձերն էթիլենքլորմիդինի հետ, չնայած ռեակցիոն պայմանների բազմակողմ փոփոխումներին, տվեցին ցածր ելքեր:

Այսպիսով, ստացվեցին գրականության մեջ չնկարագրված վեց β -քլորէթիլէսթերներ և մեկ β -բրոմէթիլէսթեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Минджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян, Изв. АН АрмССР, ХН 127 (1957).
2. А. Л. Минджоян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Г. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 69 (1960).
3. А. Л. Минджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 139 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.011+661.183.6

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

IV. КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТОГО РАСТВОРА ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Изучена возможность получения кальций-магниевого силиката каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов обожженным доломитом. Выявлена зависимость скорости каустификации и химического состава полученного осадка от температуры и продолжительности обжига доломита (600° — 1100° и 1—5 час.).

Некоторые физико-химические свойства полученного продукта изучены химическим, рентгенофазовым, термическим и кристаллооптическим методами. Установлено, что максимальная скорость каустификации (при 150°) достигается при использовании доломита, полученного двухчасовым обжигом при 900° . При постоянных условиях опыта получается продукт постоянного химического состава — кальций-магниевый силикат с предполагаемой формулой $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В работе [1] были показаны области применения различных гидросиликатов и их важное народнохозяйственное значение. Нами были получены гидрометасиликат магния [1], натрий-кальциевый и кальциевый гидрометасиликаты [2]. Данная работа имела целью изучение возможностей получения кальций-магниевого силиката каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора, полученного автоклавной обработкой силикатных пород способом Манвеляна [3], обожженным доломитом, установление температуры и продолжительности обжига, обеспечивающих оптимальную скорость каустификации.

Ранее было показано [1,2], что скорость каустификации зависит от температуры и продолжительности обжига карбонатного сырья. В данном случае эта зависимость должна быть более ощутимой, т. к. максимально активная окись магния получается при обжиге магнезита при 600° [1], а окись кальция — при обжиге известняка при 1100° [2].

Будников, исследуя калориметрическим методом зависимость активности доломита от температуры обжига, наблюдал максимальную активность при температуре около 1000° [4], а образование окиси магния с характерными свойствами минерала периклаза — при 1200° [5].

Экспериментальная часть

В опытах использовался доломит белого цвета с Северного Кавказа со средним диаметром частиц 0,5 мм, химический состав которого

рого приведен в таблице 1. Способ и условия обжига доломита, приготовление щелочно-кремнеземистых растворов, подготовка, проведение опытов и промывка полученных осадков, а также методика анализов аналогичны описанным в работах [1, 2, 6]. Активность окислов кальция и магния при их совместном присутствии определялась следующим образом: навеска обожженного доломита в 0,5 г обрабатывалась 2%-ным раствором сахарозы (окись кальция переходит в раствор), прозрачный раствор фильтровался. Этот процесс повторялся до тех пор, пока в раствор не переходила вся растворимая окись кальция. Затем остаток обрабатывался 4%-ным раствором хлористого аммония и фильтровался. В полученных растворах определялись: в первом—окись кальция, во втором—окись магния.

Таблица 1

Изменение состава доломита в зависимости от температуры и продолжительности обжига

Условия обжига		С о с т а в в %						
температура, °C	продолжительность	CaO общ.	CaO акт.	MgO общ.	MgO акт.	ппп	SiO ₂ + R ₂ O ₃	Сумма
Необожженный	—	29,37	—	19,76	—	46,84	3,68	99,65
600	2	37,90	0,12	25,62	21,5	31,11	4,71	99,32
700	2	38,37	0,2	25,93	21,25	30,80	4,85	99,95
800	2	38,90	0,96	26,25	22,25	29,81	4,92	99,88
900	1	42,59	10,29	27,95	23,00	25,08	5,19	99,62
	2	53,63	51,10	36,20	31,25	3,43	6,70	99,96
	3	53,70	52,85	36,30	30,75	3,30	6,75	100,05
	4	55,20	54,05	37,20	30,50	0,95	6,9	100,25
	5	55,20	54,15	37,28	28,25	0,8	6,88	100,16
950	1	48,32	34,3	32,68	27,50	13,17	5,90	100,07
	2	54,90	52,5	37,10	29,25	1,16	6,80	99,96
	3	55,20	53,9	37,27	29,00	0,9	6,91	100,28
	4	55,25	53,9	37,30	28,55	0,84	6,92	100,31
	5	55,15	54,0	37,25	28,00	0,6	6,95	99,95
1000	1	54,4	50,75	36,79	27,50	2,58	6,77	100,54
	2	55,20	53,55	37,30	25,25	0,94	6,91	100,35
	3	55,65	54,6	37,60	24,50	0,50	6,92	100,67
	4	56,00	54,6	37,27	24,00	0,33	6,93	100,48
	5	56,00	54,6	37,53	23,50	0,27	6,93	100,73
1100	2	55,65	52,5	37,61	24,00	0,17	6,90	100,3

Опыты по каустификации проводились в полулитровом автоклаве с общей продолжительностью два часа и экспозицией при исследуемой температуре один час. Для каждого опыта бралось 300 мл раствора и соответствующее количество обожженного доломита, исходя из расчета: на каждый моль CaO_{общ.} и MgO_{общ.} по одному молю SiO₂.

Применялся раствор следующей концентрации (г/л): Na₂O_{кауст.} = 62,0; Na₂O_{карб.} = 3,4; SiO₂ = 40,26; при 150°C, (именно при этой

температуре обожженный магнезит входит в реакцию с раствором вышеприведенного состава с максимальной скоростью [6]).

Зависимость скорости каустификации щелочно-кремнеземистого раствора и состава полученного продукта от температуры и продолжительности обжига доломита. Результаты опытов по обжигу доломита, приведенные в таблице 1, показывают, что при обжиге продолжительностью два часа при температурах до 887° (см. рис. 1) обожженный продукт почти не содержит активной окиси кальция ($0,2-0,96\%$); при 900° содержание ее составляет $51,1\%$, при повышении температуры обжига до 1000° составляет $53,35\%$, а при 1100° незначительно снижается ($52,5\%$). С увеличением продолжительности обжига от часа до 5 часов при 900° , 950° и 1100° содержание активной окиси кальция в продуктах обжига возрастает соответственно с $10,29$ до $54,15$; с $34,2$ до $54,0$ и с $50,75$ до $54,6\%$. Содержание активной окиси магния в обожженном продукте при продолжительности обжига два часа при температурах от 600 до 900° возрастает от $21,5$ до $31,25\%$, а при $900^{\circ}-1100^{\circ}$ снижается от $31,25$ до $24,0\%$. С увеличением продолжительности обжига в указанных условиях содержание активной окиси магния соответственно изменяется следующим образом: $23,0-31,25-28,25$; $27,5-29,25-28,0$ и $27,5-23,5\%$. Таким образом, максимальное количество активной окиси кальция содержится в доломите, обожженном при 1000° , и продолжительности 3 часа ($\text{CaO}_{\text{акт.}} = 54,6$ $\text{MgO}_{\text{акт.}} = 24,5$), а максимальное количество активной окиси магния — в доломите, обожженном при 900° продолжительностью 2 часа ($\text{MgO}_{\text{акт.}} = 31,25\%$; $\text{CaO}_{\text{акт.}} = 53,63\%$). Максимальное количество активных веществ (в сумме $\text{CaO}_{\text{акт.}} + \text{MgO}_{\text{акт.}}$) содержится в доломите, обожженном при 900° и продолжительности 4 часа. Определялся (пикнометрическим методом) удельный вес доломита, обожженного при разных температурах и продолжительности. Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что с повышением температуры обжига от 600 до 1100° удельный вес продукта обжига возрастает от $2,7518$ до $3,094$ г/см^3 ; при полном обжиге самый низкий удельный вес имеет доломит, обожженный при 900° и продолжительности два часа.

Результаты опытов, по каустификации щелочно-кремнеземистого раствора доломитом, обожженным при разных температурах и продолжительности (табл. 3, 4) показывают, что с повышением температуры обжига с 600 до 1100° скорость каустификации сначала возрастает, достигая максимума при 900° , а затем падает (табл. 3). С увеличением продолжительности обжига от 1 до 5 часов при 900° скорость каустификации возрастает, при продолжительности два часа

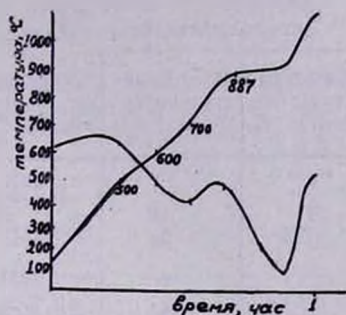


Рис. 1. Термограмма доломита.

достигает максимума, затем постепенно снижается (табл. 4). Таким образом, согласно данным по скорости каустификации, доломит достигает максимальной активности при продолжительности обжига два часа при 900°.

При использовании доломита, обожженного при 600°, 700°, 800°, концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ в фильтрате повышается от 3,4—до ~11,0 г/л.

Таблица 2

Зависимость удельного веса доломита от температуры и продолжительности обжига

Температура обжига, °С	Продолжительность обжига, час	Удельный вес продукта обжига, г/см ³
—	—	2,7543
600	2	2,7518
900	1	2,8931
	2	2,7724
	3	2,7754
	4	3,0242
950	5	3,0395
	2	3,0479
1000	2	3,0892
1100	2	3,0941

Как указано нами [2], в этом случае идет промежуточная обменная реакция между CaCO_3 и NaOH , вследствие чего около 31,2% от общего количества CaO входит в реакцию с SiO_2 . В случае использования доломита остальное количество SiO_2 , находящееся в осадке, связано с MgO .

Исходя из вышеуказанного и принимая, что при обжиге доломита при 900° и выше и продолжительности обжига два часа магнезит полностью разлагается [1] (находящийся в осадке CO_2 связан только с CaO в виде CaCO_3), а также исходя из данных полного химического анализа промытого осадка, рассчитан состав последнего по отдельным компонентам (табл. 5). Контрольный расчет осно-

вывался на том, что при обжиге магнезита (600°, два часа), имеющего такую же дисперсность, как и доломит, в продукте обжига остается около 2,7% CO_2 . Как показывают приведенные данные, при использовании доломита, обожженного при 600°, около 20% полученного промытого осадка составляет соединение SiO_2 с CaO ; количество его возрастает с повышением температуры обжига доломита до 1100° (~20—57%). Соединение SiO_2 с MgO количественно сначала возрастает, при 900° доходит до максимума, затем падает (~34—45,11—32,5%). Содержание карбоната кальция уменьшается с повышением температуры обжига доломита (~34—2,27%). Количество гидроокиси магния (не успевающее войти в исследуемых условиях в реакцию с SiO_2) сначала значительно уменьшается (до 900°), а затем несколько повышается (~9—0,17—1,66). При 1100° в исследуемых условиях каустификации в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ превращается лишь около 1/3 свободной окиси магния. Гидрометасиликат, полученный из доломита, обожженного при более высоких температурах, после промывки и сушки содержит большее количество щелочи, чем при низких температурах (0,35—0,06% NaOH). Максимальное (в сумме) количество гидрометасиликатов кальция и магния содержится в осадке, полученном при каустификации щелочно-кремнеземистого раствора доломитом, обожженным при 900°

Влияние температуры обжига доломита на скорость каустификации щелочно-кремнеземистого раствора и на состав полученного осадка

Темпера- тура об- жига до- ломита, °С	Состав фильтрата, г/л				С о с т а в о с а д к а, %										молярное соотношение $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ в осадке
	Na ₂ O кауст.	Na ₂ O карб.	SiO ₂	степень каусти- фикации, %	CaO	MgO	SiO ₂	ппп	Na ₂ O	R ₂ O ₃	CO ₂	влага	сумма		
600	51,25	10,85	24,76	3,85	До промывки										2,159
					25,20	17,00	24,3	24,20	7,5	1,3	13,5	43,3	99,50		
					После промывки										2,175
					27,40	18,50	26,24	26,39	0,05	1,3	15,5	42,2	99,79		
800	50,6	10,62	23,45	41,8	До промывки										2,145
					26,0	17,55	25,24	22,96	7,0	1,3	10,2	46,7	100,05		
900	57,1	4,6	3,52	91,25	До промывки										1,05
					19,67	13,49	39,6	14,29	12,0	1,0	1,3	48,1	100,35		
					После промывки										1,048
					22,80	15,39	45,3	14,49	0,22	1,3	1,5	—	99,30		
950	56,24	4,6	5,76	85,7	До промывки										1,118
					20,61	13,80	38,24	14,96	10,8	1,2	—	44,46	99,71		
					После промывки										1,116
					23,7	15,90	44,12	13,9	0,16	1,3	—	44,6	99,08		
1000	57,0	4,61	5,93	85,0	До промывки										1,096
					20,61	13,90	39,14	11,21	13,10	1,35	1,05	44,32	99,31		
1100	55,02	4,65	6,18	84,7	До промывки										1,23
					23,1	15,50	39,0	12,07	8,91	1,2	0,9	43,24	99,78		
					После промывки										1,247
					25,15	17,07	42,10	14,00	0,27	1,3	1,0	46,0	99,90		

Таблица 4
Зависимость скорости каустификации и состава полученного осадка от продолжительности обжига доломита при 900°

Состав фильтра, г/л					О с а д к а, %									
Na ₂ O кауст.	Na ₂ O карб.	SiO ₂	степень каусти- фикации %	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	пшп	CO ₂	R ₂ O ₃	сумма	влага	Молярное соотношение CaO+MgO SiO ₂	
1	50,0	10,07	14,98	59,4	23,45	15,8	32,18	9,5	18,10	9,22	1,0	100,03	45,1	1,52
2	57,4	4,6	3,52	91,25	19,97	13,49	39,6	12,0	14,29	1,3	1,0	100,35	48,1	1,06
3	55,64	3,41	4,75	88,2	20,3	13,75	38,82	12,08	12,69	—	1,0	98,64	43,9	1,09
4	55,64	3,41	4,94	87,6	21,35	14,3	39,14	11,1	13,07	—	1,0	99,96	44,78	1,12
5	55,64	3,42	5,96	85,2	21,6	14,6	39,42	11,1	12,3	—	1,0	100,02	45,1	1,14

(53,93—95,04—89,59%). Сказанное еще раз подтверждает то, что доломит, обожженный при 900°, является наиболее активным.

Осадки шестикратно промывались водой при 80° репульпацией и фильтрацией при Ж:Т=10:1. Результаты промывок приведены в таблице 6. Приведенные данные показывают, что количества Na₂O, содержащиеся в осадке до промывки, извлеченные каждой промывкой и содержащиеся в промытом осадке, изменяются в зависимости от температуры обжига доломита. Минимальное количество Na₂O содержится в первом осадке до и после промывки (7,5 и 0,05%), а максимальное количество — во втором (12,0 и 0,22%). Эта разница объясняется различием удельной поверхности осадков. Так, в первом осадке около 35% составляют карбонаты, которые, как известно, имеют более низкую удельную поверхность, чем гидрометасиликаты. Во втором осадке, как указано выше (табл. 5), суммарное количество гидрометасиликатов максимальное; следовательно, и удельная поверхность осадка должна быть максимальной.

Пульпа, полученная в результате каустификации, фильтруется и отмывается от щелочи лучше, чем пульпа гидрометасиликатов кальция и магния. Готовый продукт имеет белый цвет и очень тонкодисперсен. Удельная поверхность его, определенная методом адсорбции азота, равна ~90—250 м²/г. Определялся удельный вес промытых осадков, полученных каустификацией щелочно-кремнеземистого ра-

створа доломитом, обожженным при разных температурах (600, 900, 950 и 1100°).

Таблица 5

Состав промытого осадка по отдельным компонентам* в зависимости от температуры обжига доломита

Температура обжига доломита, °С	С о с т а в о с а д к а								
	$\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	MgCO_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO	NaOH	R_2O_3	Сумма
600	20,44	33,60	33,65	1,33	9,41	—	0,06	1,30	99,79
По контрольному расчету									
	19,60	34,33	34,20	1,05	9,18	—	0,06	1,30	99,72
900	49,93	45,11	3,42	—	0,17	—	0,28	1,30	100,21
1100	57,09	32,50	2,27	—	1,66	4,91	0,35	1,30	100,08

* Условно принимается, что кремнезем образует с MgO и CaO гидрометасиликаты магния и кальция.

Таблица 6

Извлечение Na_2O из осадков после каждой промывки при $\text{Ж:Т}=10:1$ в зависимости от температуры обжига доломита

Температура обжига, °С	Концентрация Na_2O в фильтрате после каждой промывки, г/л						Содержание Na_2O в осадке, %	
	1	2	3	4	5	6	до промывки	после промывки
600	6,2	1,67	0,68	0,40	0,26	0,17	7,5	0,05
900	10,8	2,015	1,085	0,62	0,465	0,31	12,0	0,22
950	8,83	2,13	1,054	0,65	0,42	0,31	10,8	0,16
1000	8,14	1,48	2,24	0,77	0,49	0,35	8,91	0,21

Выяснилось, что с повышением температуры обжига доломита удельный вес продукта каустификации снижается. Высокий удельный вес первого осадка ($2,325 \text{ г/см}^3$) объясняется присутствием в его составе карбоната кальция (около 35%). В остальных трех осадках незначительная разница между удельными весами ($2,0764$ — $2,0313 \text{ г/см}^3$) объясняется некоторым различием в содержании карбоната кальция в их составе ($\sim 3,4 \sim 2\%$, табл. 5).

Осадки, полученные каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора доломитом, обожженным при 600, 900, 1100°, после промывки и сушки подвергались рентгеноструктурному, термическому и кристаллооптическому исследованиям. Рентгеновские данные, приве-

денные в таблице 7, показывают, что осадки, полученные каустификацией растворов доломитом, обожженным при разных температурах (600, 900, 1100°), в основном, идентичны друг другу. В рентгенограмме первого осадка, кроме основных линий, присутствуют некоторые линии средней интенсивности ($d/n=2,4629, 2,2522, 1,8921, 1,582, 1,0377$ и $1,0096 \text{ \AA}$), которые отсутствуют во втором и третьем осадках; они соответствуют линиям углекислого кальция [7]. Эти данные показывают, что осадок во всех трех случаях, вне зависимости от температуры обжига доломита, в основном, состоит из одного и того же соединения (предполагается кальций-магниевый гидросиликат— $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); при использовании полуобожженного доломита в осадке содержится также значительное количество углекислого кальция.

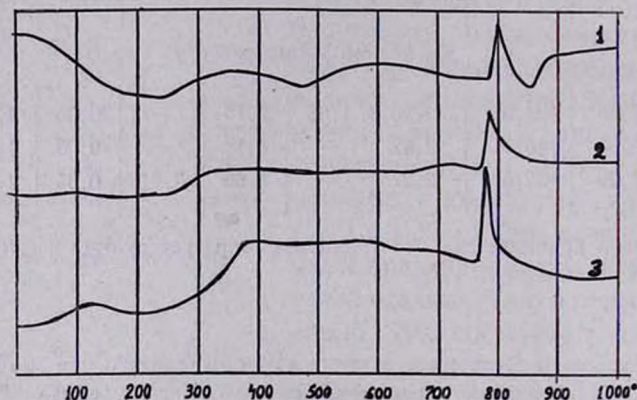


Рис. 2. Термограммы кальций-магниевых гидросиликатов, полученных каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов доломитом, обожженным при 1 — 600, 2 — 900, 3 — 1100°.

Термограммы этих трех осадков (рис. 2), в основном, идентичны; в пределах 770—800° дают резкий экзотермический эффект, соответствующий превращению кристаллической решетки кальций-магниевого гидрометасиликата в диоксид, в пределах же 100—250, 360—450, 700—770° дают эндотермические эффекты, соответствующие удалению адсорбционной и кристаллизационной воды (35,28; 30,95; 33,77%). Термограмма осадка 1 отличается от остальных тем, что эндо-эффект в пределах 350—475° значительно больший, что является результатом дегидратации гидроокиси магния, а также наличием эндо-эффекта в пределах 835—860°, по-видимому, соответствующего декарбонизации углекислого кальция.

Кристаллооптические исследования указанных осадков показывают, что они, в основном, состоят из хлопьевидных агрегатов размером 16—120 $\mu\text{к}$. В первом осадке агрегаты составляют около 70%, во втором—около 90—95%, а в III—95—100%. В первых двух осадках наблюдаются также отдельные мелкозернистые кристаллы, отличающиеся блеском, размером 8—16 $\mu\text{к}$ (напоминают карбонат кальция).

Таблица 7

Рентгенограммы осадков, полученных каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов доломитом, обожженными при разных температурах

Температура обжига доломита	Рентгенограммы осадков после промывки																	
	J	2	5	10	3	3	9	3	3	1	1	5	1	1	1	2	1	4
600	d/n	3,8099	2,3090	2,9938	2,4629	2,2522	2,0849	1,8921	1,85	1,582	1,5056	1,4747	1,4261	1,2097	1,1510	1,0377	1,0096	0,9388
900	J	1	2,5	10	2		2		4,5	2,0	4,5	0,5	1	0,6	0,8			0,8
	d/n	3,6202	3,3039	3,0145	2,7699		2,0830		1,8197	1,6602	1,5287	1,4798	1,3998	1,307	1,11			0,9379
1100	J		1	2,5		1	10					9		1,5	1			5,0
	d/n		3,2946	3,0219		2,3053	2,0922					1,4804		1,2101	1,1563			0,9387

Они составляют в первом осадке около 25, во втором—5%, а в третьем отсутствуют. Хлопьевидные агрегаты имеют темные и прозрачные разновидности; в III осадке количества их примерно одинаковы (~50%), а в I и II темные преобладают. Кроме того, в I осадке наблюдаются отдельные игольчатые кристаллы (~3—5%), характерные для гидрометасиликата магния, шириной 8—18 мк и длиной 30—120 мк. В остальных осадках последние не наблюдаются.

Для того, чтобы выяснить, чем представлен полученный нами осадок—физической смесью гидрометасиликатов кальция и магния или соединением кальций-магниевого гидрометасиликата, было проведено сравнение удельных весов, рентгенограмм, кристаллооптических данных, термограмм каждого из гидрометасиликатов ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) их физической смеси (соотношение CaO/MgO равно этому показателю в полученном осадке) и осадка, полученного каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора доломитом, обожженным при 900°. Удельный вес полученного нами ранее гидрометасиликата кальция (1,709) значительно ниже удельного веса гидрометасиликата магния (2,1575). Удельный вес смеси (1,8654) и полученного нами кальций-магниевого гидрометасиликата (2,0764) находятся в интервале между ними и значительно отличаются друг от друга.

В рентгеновских характеристиках смеси гидрометасиликатов кальция и магния только одна линия слабой интенсивности ($d/n = 2,0744 \text{ \AA}$) близка к одной из линий кальций-магниевого силиката (табл. 7); остальные значительно отличаются от них. В рентгенограмме кальций-магниевого гидросиликата лишь одна линия ($d/n = 2,08 \text{ \AA}$) близка к линии гидрометасиликата магния ($2,09 \text{ \AA}$) [2] и одна — линии ($d/n = 3,0145 \text{ \AA}$) гидрометасиликата кальция (2,998) [3].

Кристаллооптическое исследование (рис. 3, 4, 5, 6, табл. 8) показало значительную разницу между кальций-магниевым гидрометасиликатом и гидрометасиликатами кальция и магния и их смеси. Кристаллы гидрометасиликата магния (рис. 3) имеют, в основном, игольчатую структуру, они хорошо видны в смеси (рис. 4), и совершенно не обнаружены в кальций-магниевом силикате (рис. 5). Гидрометасиликат кальция (рис. 6) и кальций-магниевый гидрометасиликат состоят из одинаковых кристаллов (хлопьевидных агрегатов), но имеют разные показатели преломления (табл. 8). На термограмме смеси (рис. 7, кр. 1) имеются те же эффекты, что и на термограммах компонентов гидрометасиликатов кальция (рис. 7, кр. 2) и магния (рис. 7, кр. 3), а также на термограмме кальций-магниевого гидрометасиликата (рис. 2, кр. 2). Однако размер экзотермического эффекта при 780—810° для гидрометасиликата магния и смеси значительно больший, чем для гидрометасиликата кальция и кальций-магниевого гидрометасиликата.

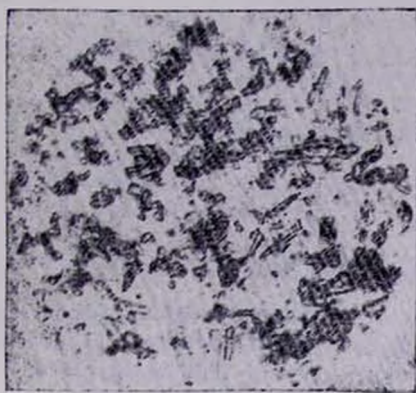


Рис. 3. Гидрометасиликат магния. Проходящий свет, X 200.

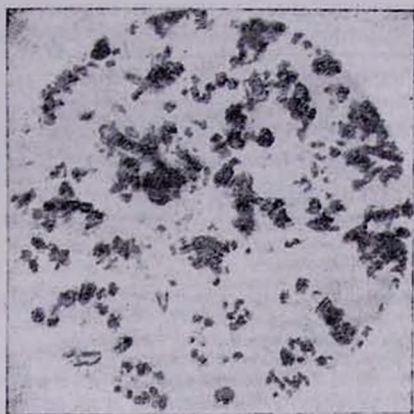


Рис. 4. Смесь гидрометасиликатов кальция и магния. Проходящий свет, X 200.

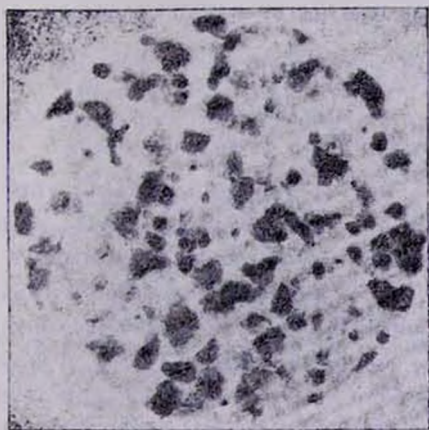


Рис. 5. Кальций-магниевый гидрометасиликат. Проходящий свет, X 200.

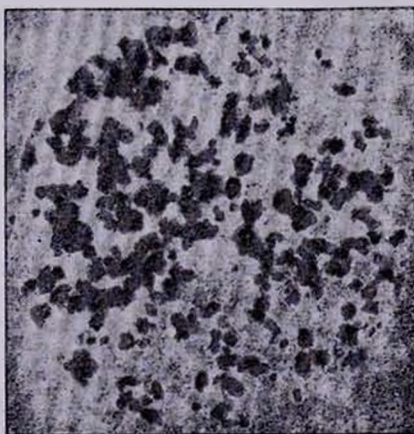


Рис. 6. Гидрометасиликат кальция. Проходящий свет, X 200.

Сказанное дает основание утверждать, что при каустификации щелочно-кремнеземистого раствора обожженным доломитом получается кальций-магниевый гидрометасиликат—соединение постоянного состава с предполагаемой формулой $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 8
Показатели преломления различных гидро-
метасиликатов, полученных каустификацией
щелочно-кремнеземистого раствора

Гидрометасиликат магния	1,486
Гидрометасиликат кальция	1,534—1,537
Кальций-магниевый гидро- метасиликат	1,510

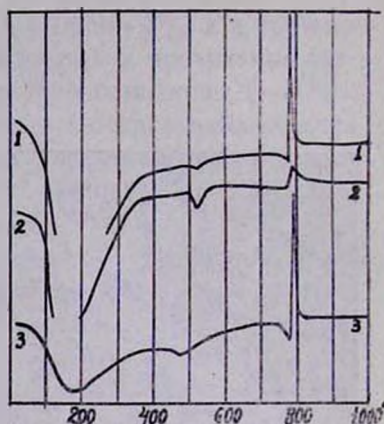


Рис. 7. Термограммы гидрометасиликатов 2 — кальция, 3 — магния, 1 — их физической смеси.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 12 XI 1966

ՀԻՄԳԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

II. ՀԻՄԳԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԹՐՄԱՍ ԴՈԼՈՄՏՈՎ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Գ. Օ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է տարբեր պայմաններում թրծված դոլոմիտով (600—1100°, 1—5 ժամ) հիմքասիլիկատային լուծույթի կաուստիֆիկացումով կալցիում-մագնեզիումային հիդրոսիլիկատի ստացման հնարավորությունը:

Ստացված նյութի մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկություններն ուսումնասիրել ենք քիմիական, ռենտգենաֆազային, բյուրեղագիտական և թերմիկ մեթոդներով, որոնց հիման վրա եզրակացություն արվեց վերջինիս քիմիական միացություն լինելու մասին (ենթադրվում է $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ֆորմուլան): Ցույց է տրված, որ 150°-ում կաուստիֆիկացման պրոցեսն ընթանում է առավելագույն արագությամբ 900°-ում 2 ժամ տևողությամբ թրծված դոլոմիտի օդադործման դեպքում:

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Գ. Գ. Мартиросян, Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, ЖПХ, 39, 266 (1966).
2. Գ. Գ. Мартиросян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 454 (1967).
3. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427.
4. П. П. Будников, Л. Г. Гулинова, ЖПХ, 10, 797 (1937).
5. П. П. Будников, ДАН УССР, 5, 339 (1950).
6. Գ. Գ. Мартиросян, Г. О. Григорян, ЖПХ, 40, 36 (1967).
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, Москва, 1957 г., стр. 448.