

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուքյան, Հ. Դ. Բալսա-
յան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառասյան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան,
Հ. Հ. Ջալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գաբրիելյան (պատմ. բար-
ձրագրի), Տ. Վ. Բրնոյան

Ազգայն. խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան, Բաբեկամուրյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

УДК 539.183.2+62-404.5+661.683

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

При обработке экспериментальных данных по гетерогенному поверхностному обмену имеет большое значение выявление режима реакции. Есть основание полагать, что в интенсивно перемешиваемом растворе диффузная часть двойного электрического слоя срывается,

а толщина диффузионного слоя суживается до размеров в $10^{-5} - 10^{-6}$ см (при размере кристаллов $10^{-3} - 10^{-4}$ см). На поверхности кристалла сохраняется пленка раствора, обладающая свойствами адсорбционной фазы Фольмера [10]; при этом скорость поступления ионов из объема раствора на поверхность твердой фазы достаточно малая величина, значительно меньше скорости взаимодействия ионов с поверхностью твердой фазы [11].

Следовательно, можно считать, что в интенсивно перемешиваемом растворе суммарная скорость процесса лимитируется скоростью поверхностной реакции, т. е. процесс протекает в кинетическом режиме [12].

В простейшем случае, допуская, что обменивающийся ион находится в растворе в виде одной формы, а суммарная скорость изотопного поверхностного обмена складывается из скоростей прямой и обратной реакций (адсорбция и десорбция), можно вывести уравнение кинетики изотопного гетерогенного обмена:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 X_p - K_2 X_r \quad (1)$$

где X_r и X_p — концентрации обменивающегося радиоактивного изотопа соответственно на поверхности твердой фазы и в растворе в момент времени t ; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Поскольку $X_0 = X_r + X_p$ (X_0 — концентрация радиоактивного изотопа при $t = 0$), подставив значение X_p в уравнение (1), получим:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2) (A - X_r) \quad (2)$$

где $A = \frac{K_1 \cdot X_0}{K_1 + K_2}$, или $A = \frac{K X_0}{1 + K}$, где K — константа равновесия ($K = K_1/K_2$). Произведя разделение переменных, интегрируя уравнение (2) и потенцируя, получим:

$$X_r = \frac{K_1 X_0}{K'} [1 - e^{K' t}] \quad (3)$$

где $K' = K_1 + K_2$.

При кинетическом режиме уравнение гетерогенной реакции для случая, когда переход примеси на поверхность кристалла и ее десорбция являются реакциями первого порядка, имеет следующий вид [3]

$$X_r = \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} [1 - e^{-(K_1 + K_2)t}] + X_{r_0} \cdot e^{-(K_1 + K_2)t} \quad (4)$$

где X_{r_0} — количество примеси в осадке в момент $t = 0$.

При поверхностном изотопном обмене количество радиоактивного изотопа в объеме твердой фазы на всем протяжении реакции равно нулю и уравнение (4) преобразуется в (3).

При установлении динамического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны ($\frac{dx}{dt} = 0$), следовательно, $X_{\tau_{\infty}} = A$ или

$$X_{\tau_{\infty}} = \frac{KX_0}{1+K} \quad (5)$$

где $X_{\tau_{\infty}}$ — концентрация радиоактивного изотопа на поверхности твердой фазы в момент равновесия.

Выведенное уравнение (3) справедливо для случая, когда в процессе обмена участвуют только ионы поверхности. При рекристаллизации или медленной диффузии обменивающегося иона вглубь твердой фазы гетерогенный обмен описывается дифференциальным уравнением второго порядка и решается для частного случая, когда количество обменивающегося иона в растворе во много раз больше, чем в твердой фазе.

Экспериментальная часть

Очистка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производилась по методу, разработанному в ЕрНИИХИМе. При добавлении в концентрированный раствор метасиликата натрия (275 г/л при 75–80°C) окиси кальция выпадает хорошо образованный осадок метасиликата кальция. Твердая фаза в процессе образования соосаждает из раствора растворимую примесь и труднорастворимые силикаты Fe и Mg. Однако количество ионов кальция в растворе несколько увеличивается вследствие растворимости CaSiO_3 , что, без сомнения, основной недостаток применяемого метода.

Для исследования полноты извлечения кальция из раствора нами использовался радиохимический метод. В качестве индикатора применялся радиоактивный кальций — Ca^{45} с периодом полураспада 180 дней.

Радиоактивный кальций вводился в исследуемый раствор Na_2SiO_3 (концентрации 275 г/л, $t = 14^\circ\text{C}$) вместе с носителем в виде $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ и CaO в количестве 0,24 г. Для измерения активности использовалась радиометрическая установка типа „Б-2“ с торцовым счетчиком Т-25-БФЛ.

По активности и весу каждой пробы, отобранной в момент времени t , рассчитывалась удельная активность образцов в им./мин·г.

Количество радиоактивного кальция, перешедшего в твердую фазу, рассчитывалось по формуле:

$$X = 100 - Y/Y_0 \cdot 100 \quad (6)$$

где X — количество Ca^{45} , перешедшего в твердую фазу в %, Y_0 — удельная активность раствора в начальный момент времени, Y — удельная активность раствора в данный момент времени.

Результаты измерений показаны на рис. 1.

Получение кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ со стабильной поверхностью. Опыты по получению кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и стабилизации поверхности производились на установке, показанной на рисунке 2. Готовилось 100 мл пересыщенного раствора Na_2SiO_3 концентрации 275 г/л. Растворение твердой фазы осуществлялось в отдельном стакане нагреванием гетерогенной смеси до 80° . Горячий однородный раствор переносился в сосуд (3), заключенный в термостат (2), в котором циркулировала термостатированная вода ($t=14^\circ$),

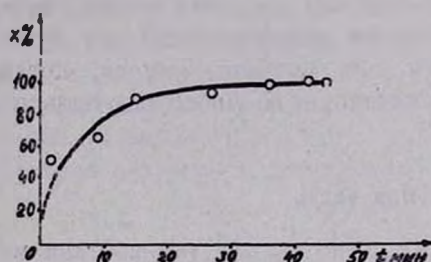


Рис. 1. Зависимость образования метасиликата кальция от времени.

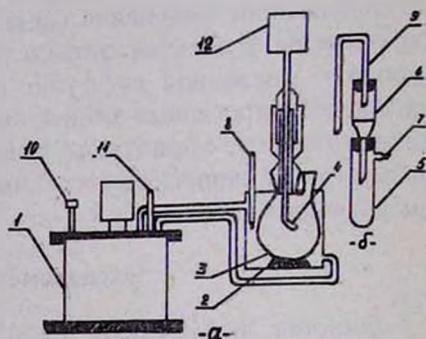


Рис. 2. Установка, с помощью которой исследовался изотопный обмен (а). Пробитер со стеклянным фильтром и пробиркой (б).

поступающая из ультратермостата У8 (1). Раствор в сосуде (3) интенсивно перемешивался в течение 30—45 минут, после чего вводилась затравка очищенной соли $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и в течение 2,5—3 часов полностью снималось пересыщение. Концентрация насыщенного раствора — 135 г/л. В твердую фазу переходит 32,6 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. После полного снятия пересыщения количество маточного раствора резко уменьшается, что, затрудняя равномерную стабилизацию кристаллов, препятствует перемешиванию. Для пополнения количества маточного раствора в отдельной колбе готовилось 100 мл насыщенного раствора Na_2SiO_3 . Раствор термостатировался при 14° в течение 30 минут, после чего переносился в сосуд (3). Стабилизация твердой фазы осуществлялась в течение 48 часов. Предварительными специальными опытами было показано, что по истечению этого времени поверхность кристаллов практически остается неизменной. По окончании стабилизации, пробитером б отбиралась проба маточного раствора и кристаллов. Отобранная проба переносилась на стеклянный фильтр № 3 и тщательно отфильтровывалась в вакууме и осторожно сушилась на фильтровальной бумаге в течение 3—4 часов при комнатной температуре. Высушенные кристаллы исследовались под микроскопом МИ-8 и с помощью рисовального аппарата РА-2 ссисывались проекции 800—1000 кристаллов. Принимая во внимание, что кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеют форму, близкую к прямоугольной призме, по методике, описанной в литературе [14], определялось

число кристаллов N , объем V см³, поверхность S см² и масса m г. Число кристаллов N рассчитывалось по формуле:

$$N = \frac{m}{V\rho} \quad (7)$$

где ρ — плотность кристаллов, $\rho = 2,2$ г/см³.

Ошибка методики микроскопических измерений не превышает 5–6%. Результаты измерений занесены в таблицу 1.

Таблица 1
Масса m , число кристаллов N , объем V см³
и поверхность S см² твердой фазы, стабилизированной в течение 48 часов, $t=14^\circ$

№ п/п	m	$N \cdot 10^{-8}$	$\Sigma V \cdot 10$ см ³	$\Sigma S \cdot 10^{-2}$ см ²
1	0,104	0,38	0,47	3,20
2	0,895	0,81	4,07	15,15
3	0,826	0,37	3,75	12,75
4	3,035	0,77	13,39	34,47
5	0,973	0,14	4,41	10,08
6	1,435	0,18	6,52	12,67
7	1,271	0,10	5,77	10,30
8	0,708	0,05	3,23	5,05
9	0,805	0,04	3,65	5,36
10	1,489	0,04	7,33	8,87
11	0,455	0,01	2,20	2,43
12	0,441	0,01	1,92	1,82
13	0,557	0,01	4,43	2,11
		2,91	61,14	124,26

Исследование кинетики изотопного обмена. Кинетика изотопного обмена со стабильной поверхностью девятиводного метасиликата натрия исследовалась с помощью радиоактивного натрия — Na^{22} (циклотронного) при 14° . Период полураспада 2,6 года. В качестве носителя применялся Na^{22}Cl . С помощью микропипетки 0,15 мл активного раствора Na^{22}Cl вводилось при интенсивном перемешивании в сосуд (3) с неактивным насыщенным раствором метасиликата натрия и стабилизированными кристаллами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. По истечении 15 секунд отбиралась первая проба. Остальные пробы отбирались через установленные промежутки времени.

По описанной выше методике определялась удельная активность образцов и подсчитывался процент изотопного обмена. Результаты опытов показаны на рис. 3.

Данные, приведенные на рисунке 3 позволяют рассчитать поверхность стабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ радиохимическим методом. Расчет производился по методу, описанному ранее в литературе [15].

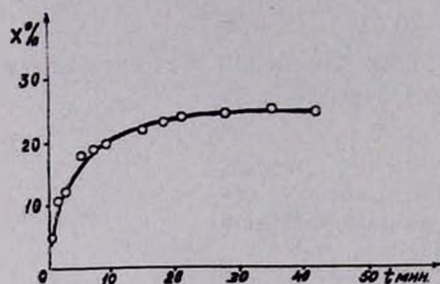


Рис. 3. Зависимость изотопного обмена от времени.

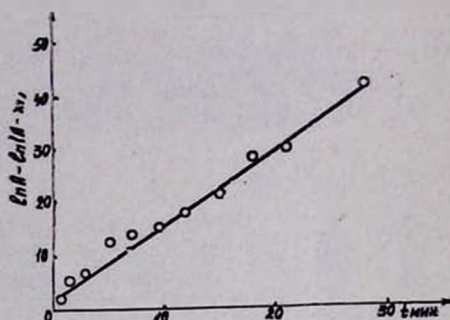


Рис. 4. Зависимость логарифма количества изотопа Na^{22} , участвующего в обмене со стабилизированной поверхностью $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, от времени.

Обсуждение результатов

Расчет экспериментальных данных по изотопному обмену производился с помощью уравнения (3). Как видно из рисунка 3 кинетика поверхностного изотопного обмена в пределах ошибки опыта (3–4%) хорошо описывается приведенным уравнением, что является бесспорным подтверждением кинетического режима реакции первого порядка.

При установлении динамического равновесия $X_{\tau_{\infty}} = A$, или

$$X_{\tau_{\infty}} = \frac{KX_0}{1+K}. \quad (5)$$

В уравнении константа равна сумме констант скоростей прямой и обратной реакций: $K = K_1 + K_2$. Значение K' рассчитывалось по наклону кривой, представленной на рисунке 4, а также с помощью уравнения (3). $K = 0,214$. Воспользовавшись уравнением (5), можно рассчитать константу равновесия K , $K = K_1/K_2 = 0,331$, а следовательно, K_1 и K_2 ; $K_1 = 0,163 \pm 0,004$, $K_2 = 0,053 \pm 0,004$.

Константа K_1 является важным показателем процесса, характеризующим скорость перехода натрия на поверхность осадка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; она зависит от поверхности осадка S и пропорциональна концентрации натрия в растворе. Поскольку поверхность девятиводного метасиликата натрия в значительной степени обусловлена поверхностью кристаллизационной воды (57,1%), правильнее считать, что константа K_1 зависит не от величины S , а от числа ионов натрия на поверхности твердой фазы.

Поверхности хорошо образованных стабильных кристаллов, рассчитанные по данным радиохимических и микроскопических измере-

ний, совпадают в пределах ошибки опыта [16]. Для стабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ следует ожидать аналогичного совпадения и для числа ионов натрия на поверхности S_p и S_m (где S_p и S_m — поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, рассчитанные по данным радиохимических и микроскопических измерений). При радиохимическом методе определения поверхности в обмене участвуют только ионы натрия, фактически определяется поверхность Na_2SiO_3 , тогда как при микроскопических измерениях определяется полная поверхность $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Для сравнения значение S_m пересчитывалось на безводный метасиликат: $S_p = 15,9 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ Na_2SiO_3 , $S_m = 0,9 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ Na_2SiO_3 . С помощью S_m легко подсчитать число атомов натрия на поверхности

N_{Na_m} ; $N_{\text{Na}_m} = \frac{S}{S_{\text{эф}}}$, где S — поверхность твердой фазы, определенная

микроскопическим или радиохимическим методом, $S_{\text{эф}}$ — эффективная поверхность молекулы Na_2SiO_3 . Числа N_{Na_p} и N_{Na_m} рассчитывались по значениям S_p и S_m ; $N_{\text{Na}_m} = 4,8 \cdot 10^{17}$ ионов $\text{Na}/\text{г}$ Na_2SiO_3 ; $N_{\text{Na}_p} = 8,5 \cdot 10^{21}$ ионов $\text{Na}/\text{г}$ Na_2SiO_3 . Из приведенных данных видно, что число ионов натрия N_{Na_p} в $1,8 \cdot 10^4$ раза больше N_{Na_m} . Такое несоответствие величин N_{Na_p} и N_{Na_m} , а также S_p и S_m , по-видимому, связано с повышением степени изотопного обмена за счет ионов Na , расположенных в более глубоких слоях. Действительно, кристаллизационная вода, размещенная в тетраэдрических пустотах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, вследствие поляризующего действия ионов растворителя может легко обмениваться с раствором, обнажая более глубокие слои поверхности и создавая благоприятные условия для участия в обмене дополнительных количеств ионов натрия.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 22 XI 1966

ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ
ԼՈՒՄՈՒՅԹԻ ՄԻՋԵՎ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է սիլիկատային սխտեմներում հետերոգեն մակերեսային իզոտոպային փոխանակման ռեակցիայի հետազոտման մեթոդիկան: Աշխատանքում օգտագործվել է Na^{22} ռադիոակտիվ իզոտոպը:

Ցույց է տրված, որ իզոտոպային մակերեսային փոխանակման ռեակցիան ընթանում է կինետիկ ռեժիմում և հանդիսանում է առաջին կարգի ռեակցիա: Իզոտոպային փոխանակման աստիճանի մեծացումը, ամենայն հավանականությամբ, կախված է ավելի խորը շերտերում գտնվող նատրիումի իոնների փոխանակման մեջ մասնակցությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Мелихов, Е. К. Киркова, Радиохимия, 6, вып. 1, 5 (1964).
2. А. Валь, Н. Воннер, Использование радиосактивности при химических исследованиях, ИЛ, Москва, 1954, стр. 34.
3. J. Kolthoff, S. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 58, 116 (1936).
4. J. Kolthoff, F. Eggestsen, J. Am. Chem. Soc., 63, 1412 (1941).
5. N. Halssinsky, M. Cottin, B. Varjabedian, J. Chem. Phys., 45, 212 (1948).
6. A. Langer, J. Chem. Phys., 11, 11 (1943).
7. В. Эйтель, Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1963.
8. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. Г. Газарян, Изв. АН АрмССР. 17, 4 (1964).
9. А. А. Чернов, Сбор. Рост кристаллов, т. 3, АН СССР, Москва, 1961, 52.
10. M. Volmer, Z. phys. Chem., 102, 267 (1922).
11. L. Imre, Kolloid Z., 154, 2, 119 (1957).
12. A. C. English, M. Dalg, J. Amer., Chem. Soc., 75, 3900 (1953).
13. Н. М. Рогидин, Э. Н. Рогидина, Последовательные химические реакции, АН СССР, Москва, 1960.
14. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия. 6, вып. 2, 153 (1964).
15. Л. Герфорт, Г. Кох, Практикум по радиохимии, ИЛ, Москва, 1963, стр. 3, 357.
16. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, ЖТФ, 43, 9, 1232 (1939).

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРАХ Na_2SiO_3 . I.

С. Г. БАБАЯН, К. А. ПЕТРОСЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована самодиффузия ионов кальция в растворе метасиликата натрия в широком температурном интервале концентрации (при температуре 14°C), определены вязкость и pH растворов Na_2SiO_3 . Показано, что кальций не адсорбируется на стекле. С помощью уравнения Стокса—Эйнштейна рассчитаны ионные радиусы кальция. Показано, что в широком интервале концентрации кальций не гидратируется. Высказано предположение, что аномальная подвижность ионов кальция может быть связана со структурой силикатных растворов.

Структура водных растворов силикатов в известной мере определяется свойствами составляющих элементов. В настоящее время не вызывает сомнений значительная упорядоченность силикатных растворов.

Это представление сложилось на основании детального исследования структуры твердых силикатов, однако, в силу ряда особенностей силикатных растворов, оно является модельным и в значительной степени приближенным. Тем не менее, присутствие в простейших силикатных растворах, в частности в растворах метасиликата натрия, как и в твердых силикатах, некоторых элементов структуры не вызывает сомнений. Устойчивость сложного аниона SiO_4 всецело определяется характером связи Si—O, имеющей сильно ковалентный характер [1]. Анионы SiO_4 в твердых силикатах могут объединяться в более сложные системы с образованием кислородного мостика. Это свойство в некоторой степени сохраняется и в растворах, чем, видимо, обусловлена упорядоченность силикатных растворов [2]. Роль катионов, в частности щелочных и щелочноземельных металлов, в организации упорядоченности менее исследована, несмотря на то, что именно катионы определяют такие важные свойства силикатных растворов, как электропроводность, проводимость и т. д.

Наличие в силикатных растворах микроколичеств элементов разных размеров и валентностей вызывает необходимость исследования роли каждого катиона в образовании упорядоченности, а также влияния катионов на свойства раствора. При детальном исследовании поведения катионов можно получить обширную информацию относительно состояния их в растворах, что важно при изучении свойств и структуры силикатных растворов.

Состояние катиона в растворе может быть исследовано с помощью определения электропроводности, подвижности, методом диффузии и пр.

Некоторые преимущества по сравнению с прочими методами имеет метод определения коэффициента самодиффузии: он дает возможность получить сведения, недоступные при использовании других методов. В частности, с помощью данных по исследованию диффузии может быть установлена связь между скоростью диффузии и размером диффундирующих частиц, определены радиусы гидратированных частиц, подсчитаны объемы гидратной оболочки, определены примерные составы комплексов и т. д.

Коэффициент самодиффузии.— функция большого числа факторов, наиболее сложным из которых является состояние иона в растворе, определяемое в основном рН раствора, наличием комплексообразователей в растворе, способностью иона образовывать истинные или псевдоколлоиды [3].

Исследование процессов самодиффузии в настоящее время стало доступным благодаря использованию радиоактивных и стабильных индикаторов. Достаточно чувствительным и стабильным является капиллярный метод, разработанный Андерсоном [4] и подробно описанный в литературе [5, 6].

В качестве объекта исследования нами выбрана система $\text{Ca}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$, являющаяся удобной моделью для решения поставленной задачи. Детальное исследование растворов метасиликата натрия обусловлено также важным практическим значением последнего.

Экспериментальная часть

Самодиффузия ионов кальция в растворах Na_2SiO_3 исследовалась с помощью радиоактивного изотопа кальция Ca^{45} .

Для каждой серии опытов готовились исходные растворы метасиликата натрия растворением определенного количества очищенной соли в дистиллированной воде; 3 мл исходного раствора с помощью пипетки переносились в маленькую колбу, куда добавлялось 0,2 мл активного раствора $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$. При внесении CaCl_2 вследствие достижения произведения растворимости CaSiO_3 сразу выпадает осадок метасиликата кальция. Для отделения осадка гетерогенный раствор Na_2SiO_3 фильтровался через стеклянный фильтр № 3.

Для каждой серии опытов использовались 9 капилляров. Капилляры вставлялись в резиновые держатели, заполнялись с помощью капиллярной пипетки активным раствором Na_2SiO_3 , и погружались в сосуды с неактивным раствором Na_2SiO_3 , концентрация которого не отличалась от концентрации раствора капилляров. Сосуды с капиллярами переносились в термостат; в продолжение всего опыта (3 часа) температура термостата поддерживалась в пределах заданной величины с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Для предотвращения оттока диффундирующего иона из сосуда в капилляр, в сосуде создавались незначительные конвекционные потоки с помощью слабого тока воздуха. По окончании опыта раствор из капилляров с помощью капиллярной промывалки вымывался дистиллированной водой в маленькие стандартные чашечки с фильтровальной бумагой. Раствор в чашечках осторожно выпаривался под инфракрасной лампой. С помощью радиометра „Б-2“ в точных геометрических условиях на торцовом счетчике Т-25-БФЛ измерялась активность в им/мин. Затем три капилляра каждой серии заполнялись исходным раствором (активным), который также смывался в чашечки с фильтровальной бумагой. После выпаривания раствора измерялась начальная активность J_0 .

Подсчет коэффициента самодиффузии производился с помощью уравнения Ванга [7]:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D l}{4t}} \quad (1)$$

где J — конечная активность раствора в капиллярах (им/мин);
 J_0 — начальная активность раствора в капиллярах (им/мин);
 l — длина капилляра ($l = 1,40$ см);
 t — время диффузии в сутках;
 D — коэффициент самодиффузии (см²/сутки);
 n — числа 0, 1, 2, 3,

Анализ точности эксперимента позволяет при разложении уравнения (1) в ряд ограничиться первым членом ряда:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 D \cdot l}{4t}} \quad (2)$$

Считая $t = 3$ часам, $l = 1,40$ см, после преобразований получим:

$$0,091 + \lg \frac{J}{J_0} = -0,065 \cdot D \quad (3)$$

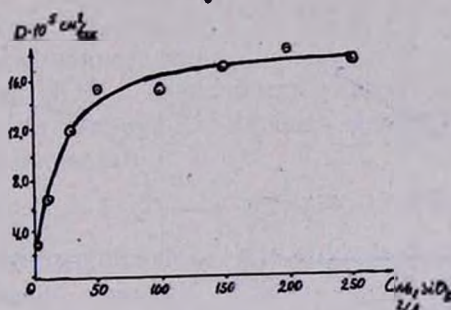


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии D от концентрации раствора Na_2SiO_3 ($t = 14^\circ C$).

Уравнение (1) выведено Вангом для вычисления коэффициента самодиффузии, т. е. для случая, когда градиент концентрации диффундирующего вещества отсутствует. При добавлении в раствор метасиликата натрия $Ca^{45}Cl_2$ градиент концентрации имеет место, но, поскольку концентрация хлористого кальция в растворе бесконечно мала, раствор, содержащий Ca^{45} , по составу практически не отличается от неактивного раствора.

Результаты опытов показаны на рисунке 1.

Опыты по исследованию адсорбции кальция на стекле проводились по следующей методике. В раствор метасиликата натрия концентрации 1,0 г/л, находящийся в сосуде для определения растворимости, при интенсивном перемешивании вводилось 0,2 мл активного раствора. По истечении 15 секунд отбиралась первая проба. Остальные пробы отбирались через установленные промежутки времени. Из каждой пробы отбиралось 0,2 мл раствора и переносилось во взвешанные чашечки с фильтровальной бумагой. Раствор в чашечках

вновь взвешивался, осторожно выпаривался под инфракрасной лампой, после чего определялась активность каждой пробы. Результаты опыта представлены на рисунке 2.

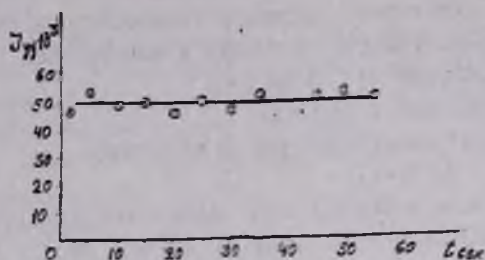


Рис. 2. Исследование адсорбции радиоактивного кальция на стекле.

Вязкость растворов Na_2SiO_3 определялась с помощью вискозиметра Оствальда. Результаты опытов представлены на рисунке 3.

Данные по определению pH раствора показаны на рисунке 4.

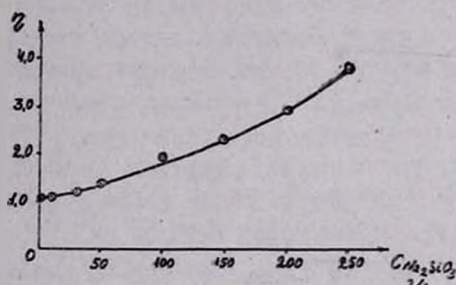


Рис. 3. Изменение вязкости раствора в зависимости от концентрации Na_2SiO_3 .

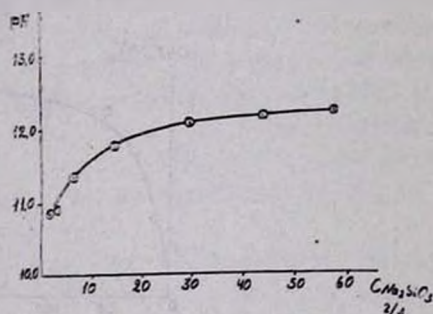


Рис. 4. Изменение pH раствора в зависимости от концентрации Na_2SiO_3 (при $l = 294,5$ г/л, $\text{pH} = 12,96$).

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1, с уменьшением концентрации Na_2SiO_3 в растворе коэффициент диффузии D сохраняет постоянство до некоторого значения, после чего резко падает до значения $D = 2,5 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. На первый взгляд, такая зависимость коэффициента диффузии D от концентрации является аномальной, т. к. с разбавлением раствора уменьшаются вязкость и взаимодействие ионов между собою; подвижность ионов должна была соответственно возрасти. Аномальная подвижность кальция в концентрированных растворах Na_2SiO_3 может быть обусловлена как свойствами микропримеси (кальция), так и природой раствора.

Уменьшение подвижности микропримеси может быть следствием адсорбции последней на стенках капилляра. Так, например, на стеклянных фильтрах при pH равном 7, адсорбируется 27% кальция, а при pH 9—13 кальций адсорбируется в количестве 97—100%.

Предполагалось, что в щелочной среде образуются псевдоколлоиды кальция [8]. Возможность образования истинных коллоидов для кальция не была доказана.

В исследуемом интервале концентраций рН раствора находится в пределах 10,8—12,9 (рис. 4). Есть все основания предполагать, что уменьшение коэффициента диффузии D с разбавлением раствора связано с изменением состояния кальция в растворах Na_2SiO_3 . Вероятным состоянием кальция в разбавленных растворах метасиликата натрия может быть коллоидное. Такой вывод в известной мере подтверждается при рассмотрении природы растворов силиката натрия. Известно, что растворы силикатов натрия в большой степени подвержены гидролизу, степень которого возрастает с разбавлением раствора. По данным Германа [9] 0,025 н. раствор метасиликата натрия гидролизован на 23,5%. Зависимость гидролиза от нормальности раствора приведена на рисунке 5. Гидролиз метасиликата натрия идет с образованием дусиликата:



Образование псевдоколлоидов кальция связано, скорее всего, со взаимодействием ионов кальция с продуктами гидролиза. Приняв коллоидное строение кальция, в первом приближении можно объяснить экспериментальные данные по аномальному изменению коэффициента диффузии D .

Коллоидные растворы микроколичеств радиоактивных элементов обладают рядом особенностей, не присущих макроколичествам [3]. Одним из факторов, определяющих многие свойства коллоидных растворов микропримеси радиоэлемента, является высокая адсорбционная способность. Коллоиды, как правило, очень легко адсорбируются на стенках реакционных сосудов, стеклянных и бумажных фильтрах. Эта способность является важной характеристикой, свидетельствующей о коллоидном строении радиоэлемента.

Специальные опыты по исследованию адсорбции кальция поверхностью реакционного сосуда показали, что кальций совершенно не адсорбируется на стекле (рис. 2). Этот факт еще больше усложняет интерпретацию экспериментальных данных.

Другую оценку состояния кальция можно произвести, взяв за основу представление об ионном строении. Поскольку ионы кальция имеют достаточно большой размер и небольшой заряд, сила поля катиона Ca^{2+} имеет небольшое значение. При малой величине силы поля наиболее простым представлением о состоянии кальция в растворе является ионное.

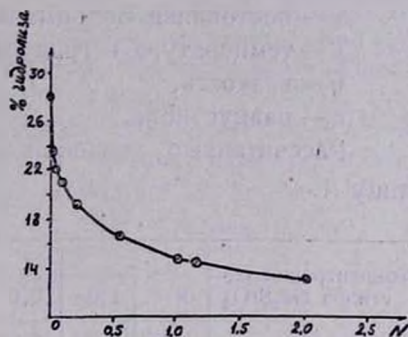


Рис. 5. Зависимость степени гидролиза от концентрации раствора.

Оценку состояния кальция в растворе Na_2SiO_3 можно произвести, рассчитав по формуле Стокса—Эйнштейна эффективный ионный радиус Ca^{2+} :

$$D = \frac{KT}{6\pi \cdot r \cdot \eta} \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии,

K — постоянная Больцмана,

T — температура в градусах Кельвина,

η — вязкость,

r — радиус иона.

Рассчитанные значения ионных радиусов r_{Ca} занесены в таблицу 1.

Таблица 1

Концентрация раствора Na_2SiO_3	0	1,0	10,0	30,0	50,0	100,0	150,0	200,0	250,0
r_{Ca} (в Å)	1,25	0,66	0,099	0,126	0,087	0,065	0,047	0,029	0,028

Ионный радиус кальция r_{Ca} в бесконечно разбавленном растворе Na_2SiO_3 подсчитывался из экстраполированных значений D_{Ca} при нулевой концентрации Na_2SiO_3 . Сравнение r_{Ca} , рассчитанного с помощью экспериментальных данных (табл. 1), с кристаллографическим радиусом ($r_{\text{Ca}_{\text{кр}}} = 1,01 \text{ Å}$) показывает их равенство. При сравнении учитывался фактор Капустинского, равный 0,28.

Данные, приведенные в таблице 1, весьма убедительно свидетельствуют, что в широком интервале изменения концентрации Na_2SiO_3 состояние кальция в растворе ионное. Этот вывод вытекает, прежде всего, из того факта, что только при бесконечном разбавлении ионный радиус кальция соответствует кристаллографическому. В концентрированных растворах Na_2SiO_3 ионный радиус кальция r_{Ca} почти на порядок больше $r_{\text{Ca}_{\text{кр}}}$ (табл.1). Принято считать, что когда $r_s > r_{\text{кр}}$ (r_s — стоксовский радиус, табл. 1), ион в водном растворе гидратируется, если $r_s < r_{\text{кр}}$, то считают, что ион не гидратируется. В разбираемом случае на всем протяжении изменения концентрации раствора $r_s > r_{\text{кр}}$. Такой вывод противоречит приведенным в литературе данным, по которым многозарядные и небольшие однозарядные ионы (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^{2+}) значительно уменьшают вязкость воды, связывая ближайшие к иону молекулы воды. Координационное число для ионов кальция 6,0 [10]. При связывании такого количества молекул воды ионы кальция, естественно, не могут обладать высокой подвижностью. Аномально высокая подвижность ионов кальция, вероятно, обусловлена не только индивидуальными свойствами кальция, но и, в основном, природой силикатных растворов.

Аналогичные результаты были получены Кингом и Коросом [11] при исследовании самодиффузии Ca, Si и O в расплаве системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследование велось при температуре 1430°C . Вычисленные коэффициенты самодиффузии соответственно оказались равными $D_{\text{Ca}} = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{\text{Si}} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{\text{O}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Несмотря на значительную вязкость расплава, кальций обладает высокой подвижностью. Авторы считают, что поскольку сила поля иона кальция незначительна, подвижность определяется в основном структурой расплава. Действительно, по сравнению с твердым состоянием, расплав характеризуется большим количеством „дыр“, которые могут соответствовать движению пар катион—анион [12]. В области высоких концентраций процесс растворения гидрометасиликата натрия в воде можно рассматривать как аналогичный процессу плавления.

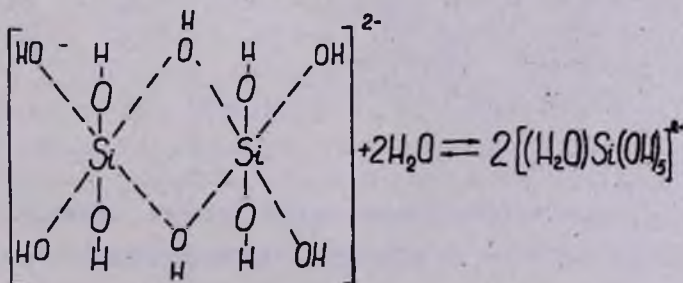
По приведенным выше данным легко подсчитать количество воды, которая связывается с Na_2SiO_3 при полном удалении его из раствора. Результаты подсчета показаны в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Na_2SiO_3 г/л	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ г/л	Кол. связанной H_2O , г/л	Кол. свободной H_2O г/л
1	1	2,3	1,3	997,7
2	10	23,3	13,3	976,7
3	30	69,8	39,8	930,2
4	50	116,4	66,4	883,6
5	100	232,8	134,0	767,2
6	150	349,2	199,0	650,8
7	200	465,5	265,5	534,4
8	250	582,5	332,0	417,8

Как видно из таблицы 2, в интервале концентрации от 150 до 250 г/л, при полном выделении метасиликата натрия, почти половина воды находится в связанном состоянии. Поскольку ближняя упорядоченность (гидратация) в концентрированных растворах сходна с упорядоченностью, свойственной структуре кристаллогидрата, предполагается, что взаимодействие Na_2SiO_3 с молекулами воды осуществляется уже в растворе.

По данным ряда авторов, в частности Айлера [13], при растворении Na_2SiO_3 в воде происходит полимеризация силикатного аниона путем связывания OH-групп. При шестерной координации кремния в растворе равновесие между полимеризованными группами и молярными ионами можно представить в следующем виде:



Оставшаяся часть воды, которая непосредственно не входит в структуру кристаллогидрата, согласно многочисленным исследованиям [14], может участвовать в дальней гидратации. Относительная упорядоченность концентрированных растворов метасиликата натрия позволяет применить для объяснения аномальной подвижности ионов кальция теорию Френкеля [12].

Согласно теории Френкеля, в расплавах и сильно концентрированных растворах образуется большое количество дыр, по которым могут свободно перемещаться ионы, в особенности негидратированные. Движение ионов может осуществляться активированными скачками из одного положения равновесия в другое. Для гидратированных ионов коэффициент самодиффузии D складывается из трансляционного движения иона из одного положения равновесия в другое и перемещения иона совместно с ячейкой вследствие броуновского движения:

$$D = \frac{1}{6} J_1 |\bar{l}_1|^2 + \frac{1}{6} J_2 |\bar{l}_2|^2 \quad (5)$$

где J_1 и J_2 среднее число скачков, совершаемых соответственно каждым ионом и ячейкой, $|\bar{l}_1|$ и $|\bar{l}_2|$ — среднее расстояние между соседними положениями равновесия соответственно для иона и ячейки.

Для негидратированных ионов коэффициент самодиффузии будет определяться только перемещением ионов посредством скачков из одного положения равновесия в другое. Тогда уравнение (5) можно записать в следующем виде:

$$D = \frac{1}{6} J_1 |\bar{l}_1|^2 \quad (6)$$

Воспользовавшись ур. (6), можно оценить среднее число скачков, совершаемых ионом кальция в растворе Na_2SiO_3 .

Расстояние между двумя соседними положениями равновесия R можно представить как сумму $R_1 + R_2$. Расстояние R_1 оценивается как $r_{\text{кр}} + r_2$, где $r_{\text{кр}}$ — кристаллохимический радиус, r_2 — радиус гидратной оболочки. Поскольку ионы кальция в растворе не гидратируются, $r_2 = r_{\text{кр}}$. Вместо $r_{\text{кр}}$ правильнее подставить значение, свойственное иону кальция в растворе метасиликата натрия (табл. 1). Ввиду отсутствия точных сведений относительно структуры раствора оценку величины R_2 можно произвести только приближенно. Величину R_2 можно представить как расстояние между двумя структурными единицами в растворе. Для кристаллических метасиликатов, имеющих ленточную структуру, длина цепочки одного периода равна $5,25 \text{ \AA}$. Эту величину можно принять и для гидрометасиликата натрия. В растворе вследствие полимеризации и переориентации анионов эта величина, естественно изменится. Однако, учитывая незначительное уменьшение плотности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при растворении (плотность кристаллов $2,0 \text{ г/см}^3$, раствора концентрации $200\text{--}250 \text{ г/л}$ — $1,35\text{--}1,4 \text{ г/см}^3$), для оценки можно принять $R_2 = 5 \text{ \AA}$. В области малых и средних концентраций (до концентрации раствора $0,8 \text{ н.}$), по данным Укихаси [15], расстояние между структурными единицами можно принять равным $\approx 7 \text{ \AA}$, т. е. величине гидратированного силикатного аниона.

Воспользовавшись значениями J , легко рассчитать время τ , в течение которого ион кальция находится в положении временного равновесия. Величина J связана с τ посредством выражения $J = \frac{1}{\tau}$.

Для двух предельных концентраций раствора в 1,0 и 250 г/л Na_2SiO_3 значения τ оказались равными $3 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-12}$ сек. Вычисленные значения τ явно занижены, т. к. для воды, ближняя упорядоченность в расположении молекул которой выражена сильнее, чем ближняя упорядоченность в расположении молекул других жидкостей, $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ сек. [10].

Уменьшение τ для концентрированных растворов Na_2SiO_3 на три порядка, указывая на аномально высокую подвижность кальция, свидетельствует, во-первых, что ионы кальция не гидратируются, возможно, вследствие участия основной массы воды в организации структуры раствора, во-вторых, что кальций не участвует в образовании структуры раствора.

С разбавлением раствора величина D уменьшается, соответственно увеличиваются r и τ . Этот факт может быть связан, прежде всего, с разрушением структуры раствора и усилением степени упорядоченности, вследствие чего усиливается воздействие воды на ионы кальция, и подвижность их резко падает. Однако даже в разбавленных растворах ионы кальция не гидратируются, что безусловно, является особенностью силикатных растворов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 22 XI 1966.

Na_2SiO_3 -ի լոնցենտրոնի ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԻՆՔՆԱԴԻՖԻԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է կալցիումի իոնների ինքնադիֆուզիան նատրիումի մե-տասիլիկատի լուծույթներում, կոնցենտրացիայի լայն միջակայքում, 14°C շերմաստիճանում: Որոշված է Na_2SiO_3 լուծույթի մածուցիկությունը և pH-ը: Յույց է տրված, որ կալցիումը չի ադսորբվում ապակու վրա:

Ստորա-էլեկտրոնի հավասարման միջոցով որոշված են կալցիումի իոնա-կան շառավիղները: Յույց է տրված, որ կոնցենտրացիայի լայն միջակայքում կալցիումը չի հիդրատացվում:

Ինթադրվում է, որ կալցիումի իոնների անոմալ շարժունակությունը կա-րող է կախված լինել սիլիկատային լուծույթների կառուցվածքից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Спайс, Химическая связь и строение, Москва, 1966, стр. 253.
2. В. И. Малкин, Усп. хим., 27, 306 (1958).
3. И. Е. Старик, Основы радиохимии, АН СССР, Москва—Ленинград, 1959, стр. 30.
4. J. Anderson, K. Saddington, J. Chem. Soc. 1949, 391.
5. Ю. Зюлковский, Л. Г. Власов, А. В. Лапицкий, Вестник МГУ, 2, 2 (1962).
6. С. Г. Бабаян, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 4, 382 (1962).
7. H. Vang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1951).
8. G. K. Schweltzer, W. M. Jakson, J. Am. Chem. Soc., 76, 941 (1954).
9. R. Harman, J. Phys. Chem., 30, 1100 (1926).
10. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, АН СССР, Москва, 1957.
11. Кинг и Корос, Кинетика высокотемпературных процессов, Металлургия, Москва, 1965, стр. 120.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Москва—Ленинград, АН СССР, 1945,
13. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, ИЛ, Москва, 1959.
14. И. В. Гаврилова, Сбор. „Рост кристаллов“, т. 5, АН СССР, Москва, 1965, стр. 197.
15. L. Ukihashi, Chem. Abst., 57, 2, 1577 (1962).

Г. Г. БАБАЯН, Э. А. САЯМЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и А. П. ГЮНАШЯН

Изотерма 0°C. Поверхность насыщения на диаграмме растворимости при 0°C (рис. 1) распадается на пять полей кристаллизации, отвечающих выделению $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

на основе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Эти поля ограничены линиями моновариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз (рис. 1):

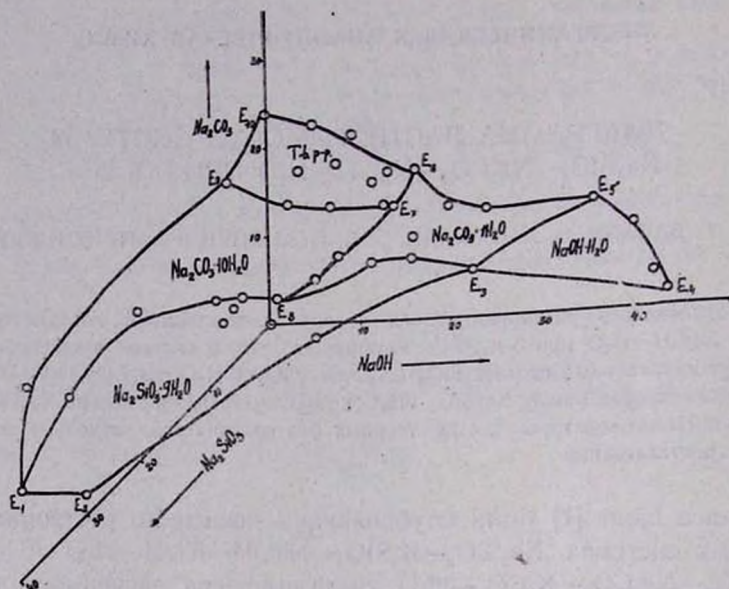


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2SiO_3 — Na_2CO_3 — NaOH — H_2O при 0°C .

- $E_1 - E_2 - E_3$ — линия, отвечающая кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- $E_3 - E_4 - E_5$ — линия, отвечающая выделению $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $E_5 - E_6$ — линия, отвечающая выделению $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $E_6 - E_9 - E_{10}$ — линия, отвечающая выделению твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- $E_1 - E_9$ — линия, отвечающая выделению $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- $E_1 - E_8$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- $E_3 - E_8$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $E_3 - E_5$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $E_7 - E_8$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- $E_6 - E_7$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов.
- $E_7 - E_9$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов.

На диаграмме растворимости имеются следующие неинвариантные точки:

E_1 — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; E_2 — точка кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; E_3 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_4 — точка кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_5 — точка кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_6 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_7 — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_8 — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; E_9 — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_{10} — точка кристаллизации твердых растворов.

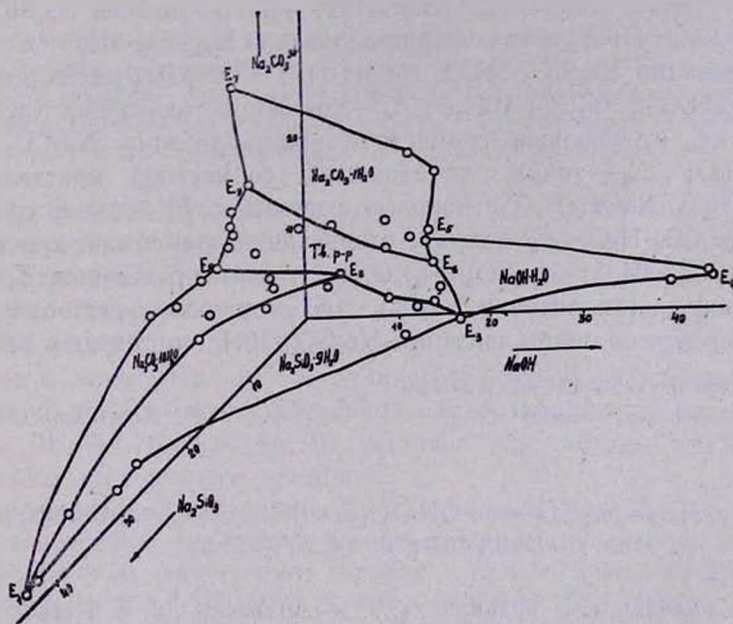


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы Na_2SiO_3 — Na_2CO_3 — NaOH — H_2O при 20°C .

Изотерма 20°C . Поверхность насыщения на диаграмме растворимости при 20°C (рис. 2) распадается на пять полей кристаллизации, отвечающих выделению $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на основе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Эти поля ограничены линиями моновариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз:

$E_1 - E_2 - E_3$ — линия, отвечающая кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

$E_3 - E_4 - E_5$ — линия, отвечающая кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$E_5 - E_6$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$E_3 - E_6$ — линия, отвечающая совместной кристаллизации твердых растворов и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$E_3 - E_7 - E_9$ — линия кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$E_0 - E_9$ — линия совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов.

$E_3 - E_9$ — линия совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов;

$E_9 - E_{10}$ — линия совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов.

$E_9 - E_{10}$ — линия кристаллизации твердых растворов.

$E_1 - E_{10}$ — линия кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На диаграмме растворимости имеются следующие неинвариантные точки:

E_1 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; E_2 — точка кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; E_3 — точка кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; E_4 — точка кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_5 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_6 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_7 — точка кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; E_8 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_9 — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов; E_{10} — точка совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 23 IX 1966

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ՄԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ 0° և 20°C -ՈՒՄ

Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ն Ն Մ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ քաղցրամպոններ, ոչ փոխադարձ սխտեմի լուծելիությունը 0° և 20°C -ում: Հաստատված է, որ ա) սխտեմում տեղի է ունենում հետևյալ պինդ ֆազերի անջատում՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և պինդ լուծույթների անջատում՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի և $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ի միջև, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ի հիման վրա;

բ) ջերմաստիճանի փոփոխվելով պինդ ֆազերի բաղադրությունը պահպանվում է, իսկ բյուրեղացման դաշտերը մի փոքր փոփոխվում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 545 (1965); 19, 174 (1966).

Мы изучили сорбцию теллура и висмута ионообменниками из солянокислых растворов с различным содержанием HCl ($\text{pH} 6-10$ и HCl). В качестве сорбентов были использованы сильнокислотные катиониты КУ-1 и КУ-2 в H^+ -форме и аниониты АН-23, ЭДЭ-10п, АВ-17 и АВ-18 в Cl^- -форме. Опыты проводили в статических условиях: 0,5 г воздушно сухого ионита (величина зерен 0,5—1,0 мм) взбалтывали с 25 мл изучаемого раствора до установления равновесия ($\approx 1,5$ часа). Концентрация Te и Bi в исходных растворах

была $[\text{Te}^{4+}] - 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Bi}^{3+}] - 1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. После отделения равновесных растворов от ионообменников в аликвотной части фотометрически определяли содержание непоглощенного теллура по реакции с хлористым оловом [4], содержание висмута—по реакции с тиомочевинной [5] и рассчитывали % поглощения изучаемых элементов.

Катионное поглощение. На рисунке 1 приведены зависимости поглощения теллура и висмута катионитами КУ-1 и КУ-2 от кислотности среды.

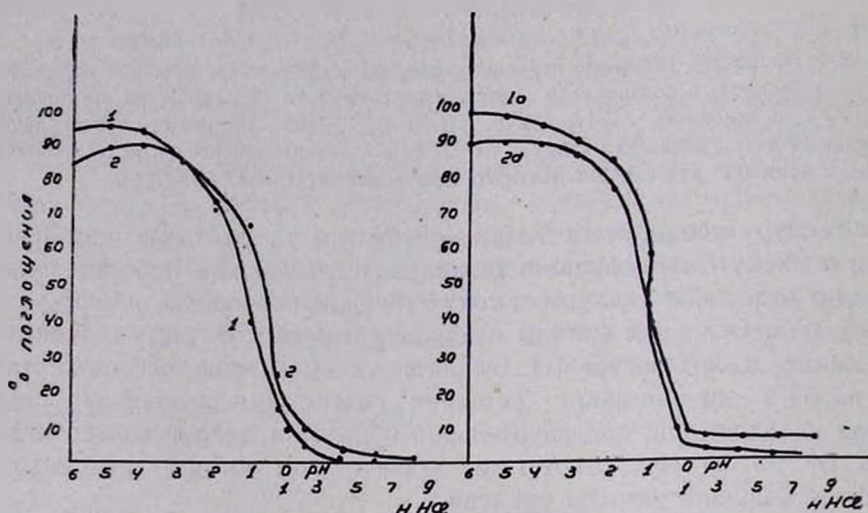


Рис. 1. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута катионитом КУ-1, 2. поглощение теллура катионитом КУ-1, 1а. поглощение висмута катионитом КУ-2, 2а. поглощение теллура катионитом КУ-2.

Как видно из кривых, при pH 6—1 Те почти полностью поглощается из солянокислых растворов катионитами КУ-1 и КУ-2, вероятно, в виде существующих в этих условиях теллурил-ионов TeO^{2+} . При высоком содержании HCl поглощение теллура катионитами снижается, по-видимому, в результате образования анионных хлоридных комплексов TeCl_5^- или TeCl_6^{2-} .

Поглощение висмута катионитами из солянокислых растворов с pH 2—6 высокое (80—100%) (рис. 1, кривая 1), что, вероятно, объясняется наличием в этих условиях положительных ионов BiCl_n^{3-n} ($n \leq 3$). С повышением кислотности сорбция висмута снижается, что по-видимому, является результатом сдвига равновесия (2) в сторону образования нейтральных и отрицательно заряженных комплексных хлоридных ионов BiCl_n^{3-n} ($n \geq 3$). Из полученных данных по изучению катионного поглощения теллура и висмута следует, что заметной разницы в их поведении на катионитах нет. Разделение этих элементов с помощью катионитов осуществить невозможно.

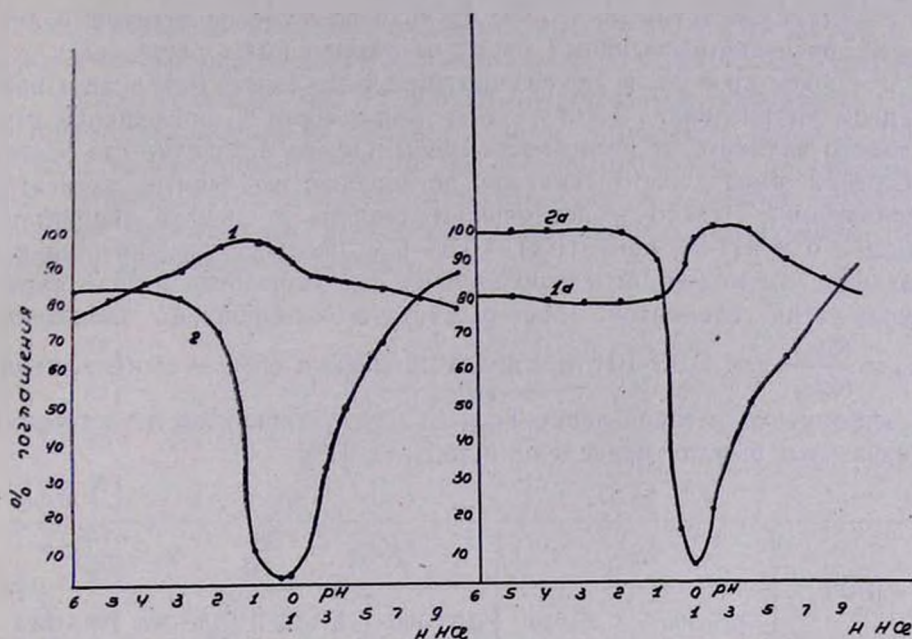


Рис. 2. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута анионитом АН-23, 2. поглощение теллура анионитом АН-23, 1а. поглощение висмута анионитом ЭДЭ-10 п, 2а. поглощение теллура анионитом ЭДЭ-19 п.

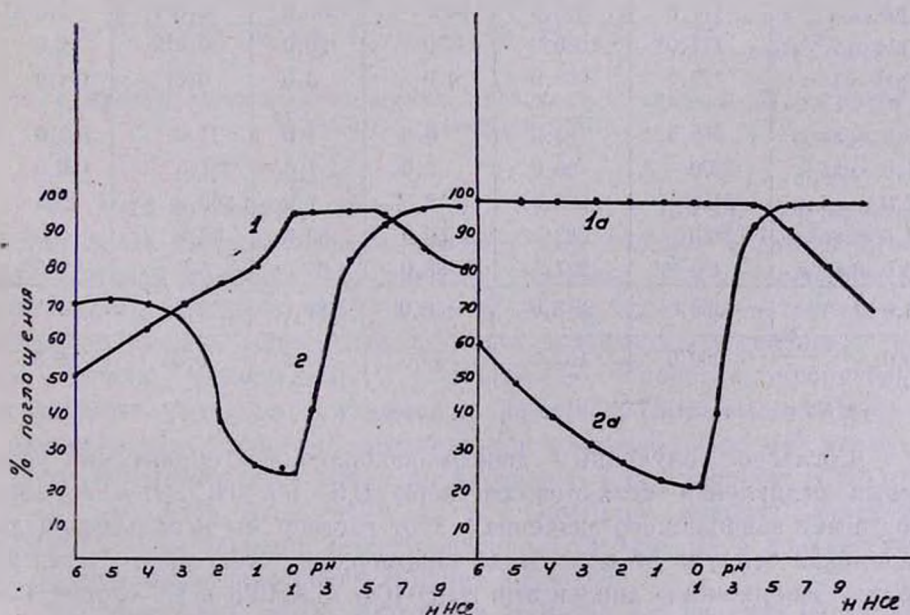


Рис. 3. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута анионитом АВ-17, 2. поглощение теллура анионитом АВ-17, 1а. поглощение висмута анионитом АВ-18, 2а. поглощение теллура анионитом АВ-18.

Анионное поглощение. Мы изучали поглощение теллура и висмута анионитами различных марок из солянокислых растворов.

Опыты проводили аналогично описанным выше. Результаты приведены на рисунках 2 и 3 в виде зависимости % поглощения изучаемого элемента от кислотности среды. Опыты показали, что в этих условиях имеет место заметное поглощение изучаемых элементов анионитами. Однако в поглощении теллура и висмута анионитами ЭДЭ-10п и АН-23 при (HCl) — 0,5—1 н наблюдается значительная разница, что может быть использовано для разработки метода разделения этих элементов. Мы рассчитали коэффициент разделения $K_p = \frac{Kd_{Bi}}{Kd_{Te}}$ для ЭДЭ-10п и для АН-23 (Kd_{Bi} и Kd_{Te} — соответственно коэффициенты распределения Те и Вi между анионитом и раствором). Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1

[HCl]	Kd_{Bi}^*		Kd_{Te}		$K_p = \frac{Kd_{Bi}}{Kd_{Te}}$	
	ЭДЭ-10п	АН-23	ЭДЭ-10п	АН-23	ЭДЭ-10п	АН-23
pH = 6	200,0	150,0	2450	235,5	0,0816	0,636
pH = 5	200	200,0	2450	200,0	0,0816	1,00
pH = 4	177,0	262,5	2450	235,5	0,072	1,114
pH = 3	177,0	335,0	2450	200,0	0,072	1,675
pH = 2	177,0	1060,0	2450	120,0	0,072	9,0
pH = 1	185,0	1060,0	450	5,5	0,41	174,0
0,5 моль/л	366,5	783,0	8,8	1,0	41,6	783,0
1,0 моль/л	2450	450,0	2,63	1,0	331,0	450,0
2,0 моль/л	2450	295,0	12,5	7,0	200,0	42,0
4,0 моль/л	2450	283	50,0	50,0	49,0	5,66
6,0 моль/л	450	227,5	85,0	81	5,4	2,53
8,0	283,0	213,0	150,0	200,0	1,89	1,065
10,0	200,0	167,0	366,5	350,0	0,54	0,5

* Kd рассчитали по формуле [6].

Согласно полученным данным наиболее благоприятными условиями разделения являются растворы 0,5—1 н HCl, т. к. K_p здесь достигает наибольшего значения. Этот раствор мы использовали для отделения теллура от висмута в динамических условиях. Через колонку, заполненную анионитами ЭДЭ-10п и АН-23 в СГ-форме (высота слоя 10 см, диаметр 1 см) предварительно пропускали раствор 1,0 н HCl, а затем со скоростью 4 мл/мин, пропускали 25 мл 1,0 н по HCl исследуемого раствора, содержащего по $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л теллура и $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л висмута. Через колонку пропускали раствор 1 н

HCl со скоростью 4 мл/мин, собирали фракции элюата по 25 мл и в каждой из них определяли ионы металлов фотометрическим методом.

Опыты показали, что Bi прочно удерживается анионитами и не элюируется указанным раствором, а теллур вымывается в элюат. Для полного извлечения теллура из анионитов оказалось достаточным (рис. 4) пропускать 75–100 мл 1 н HCl . Для элюирования висмута наиболее эффективным является 5%-ный раствор тиомочевины. Результаты приведены на рисунке 5.

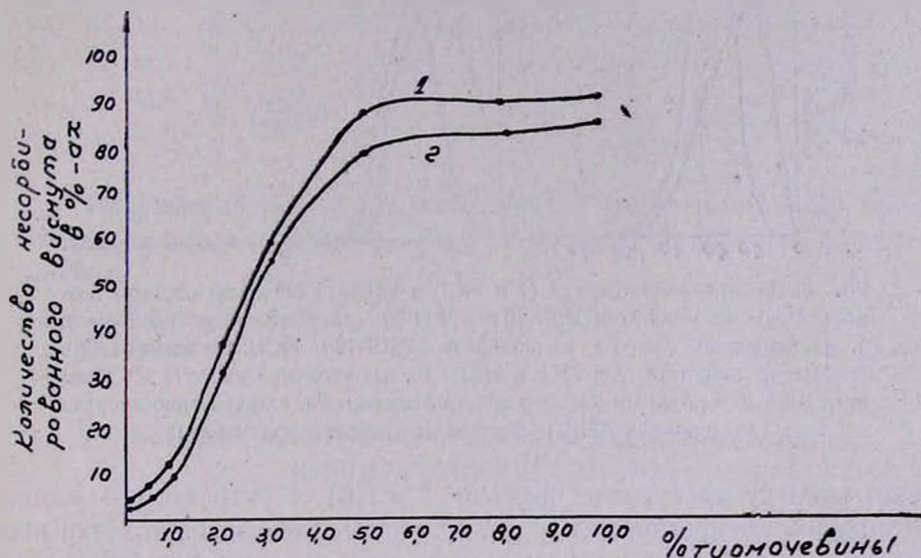


Рис. 4. Процент непоглощенного висмута из раствора тиомочевины: 1. анионитом ЭДЭ-10 п; 2. анионитом АН-23.

Из двух изучаемых анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23, для практических целей более выгодным является тот, который обладает большей объемной емкостью, по данному элементу. Мы изучали обменные емкости анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23 до проскока по висмуту в растворах 1 н HCl . Опыты проводили в динамических условиях. Через колонки, заполненные 3 г указанных анионитов, пропускали исследуемые растворы, содержащие висмут. Появление висмута в элюате обнаруживали по реакции с тиомочевинной. Проскок висмута в элюат обнаруживается после пропускания через анионит ЭДЭ-10 п 360 мг, а через АН-23—279 мг Bi . Обменная емкость анионита ЭДЭ-10 п по Bi , больше, чем анионита АН-23; поэтому в дальнейшем для работы мы использовали анионит ЭДЭ-10 п.

Мы проверяли метод отделения теллура от висмута на искусственных смесях, содержащих различные количества изучаемых элементов. Исследуемые растворы пропускали со скоростью 4 мл/мин, через колонку, заполненную анионитом ЭДЭ-10 п в Cl^- -форме (высота слоя 10 см, диаметр 1 см, величина зерен 0,5–1 мм). Затем

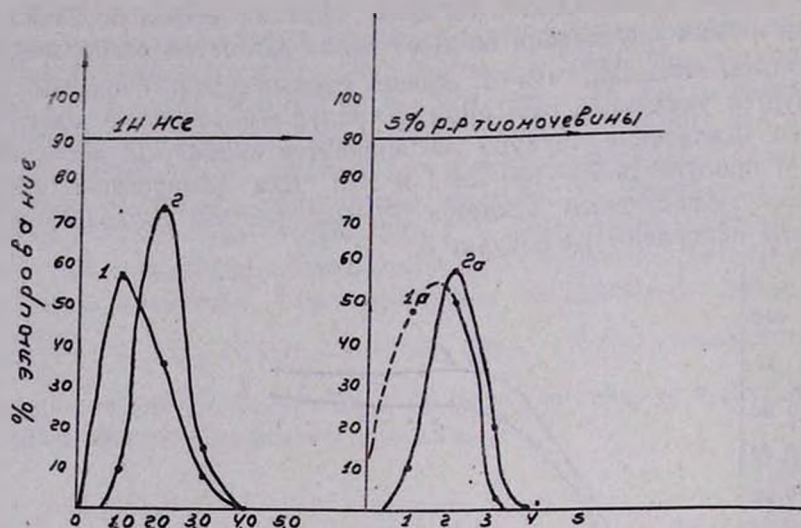


Рис. 5. Элюирование теллура (1 н НСl) и висмута (5%-ный раствор тиомочевины) из анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23 (число фракции по 25 мл): 1. элюирование теллура из анионита ЭДЭ-10п НСl, 2. элюирование теллура из анионита АН-23 1 н НСl, 1а. элюирование висмута из анионита ЭДЭ-10 п 5%-ным раствором тиомочевины, 2а. элюирование висмута из анионита АН-23 5%-ным раствором тиомочевины.

через колонку пропускали раствор 1 н НСl со скоростью 4 мл/мин до полного элюирования теллура, а затем извлекали из колонки висмут путем элюирования 5%-ным раствором тиомочевины. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты разделения Вl и Те из искусственных смесей на анионите ЭДЭ-10 п (колонка $l = 10$ см, $d = 1$ см, скорость протекания 4 мл/мин раствора 1,0 н НСl)

Взято в мг		Получено в мг		Расход промывных растворов в мл	
Те	Вl	Те	Вl	1,0н НСl для вымывания теллура	5%- тиомочевины для вымывания висмута
1,0	1,0	1,0	1,0	75,0	75,0
5,21	4,79	4,17	4,78	100,0	100,0
52,1	48,1	50,9	48,6	125,0	125,0

Разработанный метод был проверен на местном сырье—теллуrowисмутовом минерале; 0,1 г тонко измельченного минерала разлагали в стакане смесью 10—15 мл концентрированной НСl и 1—2 мл HNO_3 при нагревании на водяной бане до полного удаления окислов азота. Полученный раствор разбавляли водой до 1 н по НСl и пропускали его через колонку с анионитом ЭДЭ-10п. Теллур элюировали 1 н раствором НСl, Вl—5%-ным раствором тиомочевины. Полученные

результаты приведены в таблице 3. Там же приведены результаты определения Te и Bi в теллуrowисмутите классическим методом [1].

Таблица 3

Результаты анализа минерала теллуrowисмутита, после разделения хроматографическим методом (анионит ЭДЭ-10п в Cl-форме)

Метод разделения				Относительная ошибка в %-ах	
хроматографический		классический [1]			
Вl %	Te %	Вl %	Te %	Вl	Te
45,0	47,62	46,0	48,5	2,17	1,81
45,0	48,0	46,0	48,5	2,17	1,03
45,0	48,0	46,0	48,5	2,17	1,03

Полученные результаты показывают, что разработанный анионо-обменный метод отделения теллура от висмута является быстрым и удобным.

Ереванский государственный
университет

Поступило 10 VI 1965

ԹԵԼԼՈՒՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԲԻՍՄՈՒԹԻՑ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆ ՄԵԹՈՒՂ

Մ. Վ. ԴԱՐԻՆՅԱՆ և Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Թելլուրը և բիսմութը հաճախ լինում են իրար հետ միասին տեղաբաշխված ինքնաբերական Bi_2Te_3 , պելզեդիտի Bi_2Te_3 ($Bi_{2+x}Te_{3-x}$) և տետրատելլուրի Bi_2Te_3S տեսքով և նրանց բաժանումը հետաքրքրություն է ներկայացնում: Բիսմութի և թելլուրի իոնափոխանակային բաժանման մասին գրականության մեջ տվյալներ չկան:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել բիսմութը և տելլուրը միմյանցից բաժանելու հնարավորությունը հալրենական մի շարք կատիոնիտների՝ КУ-1, КУ-2 և անիոնիտների АН-23, ЭДЭ-10п, АВ-17 և АВ-18 վրա, ստատիկ պայմաններում:

Պարզված է որ բաժանումը հնարավոր է АН-23 և ЭДЭ-10п անիոնիտների վրա: Ավելի հարմար է սրանցից նախ ընտրել ЭДЭ-10п, քանի-որ նա բիսմութի համեմատությամբ ավելի բարձր կլանողականություն ունի: Բաժանման մեթոդը կիրառված է տեղաբաշխված ինքնաբերական Bi_2Te_3 միջակայքի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Гилебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 352.
2. F. Nelson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 76, 5916 (1954).

- В. В. Степин, В. И. Помосова, Е. В. Силаева, „Хроматография, ее теория и применение“. Изд. АН СССР, Москва, 1960, стр. 230; М. Н. Зверева, Н. И. Виноградова, Вестник Ленинградского университета, 10, 142, (1961) (РЖХ, 24Д, 34, 1961).
3. Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 89 (1955); М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанцян, Изв. АН АрмССР, 18, 18 (1965); Н. П. Стрельникова, Г. Г. Лыцова, Зав. лаб., 26, 142 (1960).
4. И. Е. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. А. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, Бюллетень, 8, 184 (1958).
5. N. M. Lisicki, D. F. Boltz, Anal. Chem., 27, 1722 (1955).
6. Л. П. Алимарин, Т. Л. Белявская, Л. А. Бажанова, Вест. Моск. унив., 2, 167 (1956).

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, ГАЛОГЕНОВ И СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Разработан метод совместного микроопределения углерода, водорода, галогенов и серы в серу- и галогеносодержащих органических соединениях, сжиганием их в "пустой" кварцевой трубке, в токе кислорода.

Абсолютная точность определения всех четырех элементов $\pm 0,3\%$.

Основываясь на наших предыдущих работах [1], мы разработали новый метод совместного микроопределения углерода, водорода, галогена, серы в серу- и галогеносодержащих органических соединениях. Углерод и водород определяют обычным—весовым способом. После сжигания содержимое кварцевого поглотительного аппарата обрабатывают дистиллированной водой и в аликвотных дозах определяют галогены и серу. Хлор и бром определяют меркуриметрическим способом в присутствии дифенилкарбазона. Йод определяют аргентометрическим способом в присутствии эозина, а серу—в водноспиртовом растворе в присутствии смешанных индикаторов торона и метилового синего титруют 0,01 н раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Абсолютная точность определения всех четырех элементов $\pm 0,3\%$.

Экспериментальная часть

Аппаратура стандартная с пришлифованным поглотительным аппаратом для одновременного определения углерода, водорода и галогена.

Выполнение анализа. Галогены- и серусодержащие органические соединения сжигают так, как описано в наших предыдущих работах [1]. К носовой части трубки для сжиганий при помощи шлифа последовательно присоединяют поглотительные аппараты для поглощения галогенов и серы, воды и двуокиси углерода. Галогены и их соединения, а также окислы серы поглощают в первом кварцевом поглотительном аппарате продуктом термического разложения перманганата калия, осажденного на кварце, длиной 60 мм (4—4,5 г), с обеих сторон ограниченном асбестовым тампоном. Поглотитель для галогенов и серы готовят так, как описано ранее [2]. Навеску вещества (3—5 мг) в кварцевой пробирке помещают в трубку для сжигания, и сжигают в токе кислорода со скоростью 10—15 мл/мин. при 850—900°. Зону окисления нагревают до 800—850°, а поглотитель га-

логенов и серы до 400—450°. После сожжения снимают печи из-под поглотительного аппарата галогенов и серы, отделяют все три поглотительных аппарата. Отсчет весов поглотительного аппарата для воды берут на 10-ой минуте, двуокиси углерода—на 13-ой минуте. Сразу после отделения поглотительных аппаратов к носовой части трубки сожжения присоединяют следующий поглотительный аппарат и в токе кислорода нагревают до начала следующего анализа (для удаления влаги от поглотителя).

Для определения галогенов и серы содержимое поглотительного аппарата (продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце) при помощи дистиллированной воды количественно переносят на фильтр, 5—6 раз промывают небольшим количеством дистиллированной воды, фильтрат собирают в измерительные колбы емкостью 100 мл, прибавляют дистиллированной воды до метки. С помощью пипетки берут 4 аликвотных дозы до 20 мл в конические колбы емкостью 100 мл. В первых двух колбах определяют галогены, а в остальных двух колбах—серу.

Для определения хлора или брома в раствор прибавляют 1,5 мл 0,5 н раствора азотной кислоты, 8 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Для определения йода в раствор прибавляют 30—40 мг кристаллического Na_2SO_4 , раствор кипятят 4—5 минут. После охлаждения прибавляют 1 мл уксусной кислоты (1:2), одну каплю 0,5%-ного водного раствора эозина и титруют 0,01 н раствором AgNO_3 до появления пурпурного оттенка. Для определения серы аликвотную дозу кипятят и доводят объем до 10—5 мл. После охлаждения прибавляют 1,5—2 мл уксусной кислоты (1:2), 20 мл этилового спирта по 2 капли 0,2%-ного водного раствора торона и 0,0125%-ный водный раствор метилового синего. В присутствии иона SO_4 раствор становится светло-зеленого цвета; его затем титруют 0,01 н раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до появления светло-розового оттенка.

Результаты анализов некоторых органических веществ приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 X 1966

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ, ԶՐԱԾՆԻ, ՀԱՆՈԳՆԵՆՆԵՐԻ
ԵՎ ԾԾՈՒՄԲԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՄԵՂՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ծծումբ և հալոգեն պարունակող օրգանական միացություններում, ածխածնի, ջրածնի, հալոգենների և ծծումբի համատեղ միկրոօրոշման նոր եղանակ: Օրգանական միացությունն ալյում և կվարցի դատարկ
Армянский химический журнал, XXI, 2—3

խողովակում, թթվածնի հոսանքում: Հալոգենները և ծծումբը կլանում են ալուման խողովակի քթամասին միացած կվարցե կլանող ապարատում՝ կվարցի մանրվածքների վրա նստեցրած կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտով $400-450^{\circ}$ -ում: Ածխածնի երկօքսիդը և ջուրը կլանում են սովորական եղանակով: Ալյումինից հետո կվարցե կլանող ապարատի միջի կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտը թորած ջրով, մշակելով ալիկվոտային բաժիններում ծավալային եղանակով որոշում են հալոգենները և ծծումբը: Քլորը և բրոմը որոշելու համար լուծույթը շիֆենիկարազոնի ներկայությամբ տիտրում են $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -ի $0,01$ ն. լուծույթով: Յոդը որոշելու համար լուծույթը քացախաթթվային միջավայրում էոզինի ներկայությամբ տիտրում են AgNO_3 -ի $0,01$ ն. լուծույթով: Ծծումբի չեզոքում լուծույթը քացախաթթվի միջավայրում սորոսի և մեթիլենային կապույտի ներկայությամբ տիտրում են $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -ի $0,01$ ն. լուծույթով: Չորս էլեմենտների որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967);
А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).
2. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хим. ж., 12, 859 (1966).

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И РТУТИ: УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, РТУТИ, ХЛОРА ИЛИ БРОМА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Разработан вариант совместного микроопределения углерода, водорода и ртути, а также углерода, водорода, ртути, хлора или брома в органических соединениях. Ртуть- и галогеносодержащие органические соединения сжигают в кварцевой трубке для сожжения в токе кислорода. Углерод, водород и ртуть определяют весовым способом, а хлор или бром — объемным способом. Абсолютная точность определения водорода, углерода, ртути, хлора и брома $\pm 0,3\%$.

Исходя из того, что висмут при комнатной температуре легко соединяется с ртутью и образует амальгаму, разработан новый вариант совместного микроопределения углерода, водорода и ртути в органических соединениях. Используя вышеотмеченное свойство висмута, а также наши предыдущие работы [1], где показано, что продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце, количественно поглощает галогены, мы разработали совместное микроопределение углерода, водорода, ртути, хлора или брома в органических соединениях.

Найдено, что висмут при комнатной температуре в токе кислорода не подвергается изменению. Для этого мы провели холостой опыт. К трубке сожжения соединили поглотительный аппарат ртути, включили обогрев и в течение одного часа пропускали ток кислорода со скоростью 30—35 мл/мин. Поглотительный аппарат с висмутом сохраняет постоянство веса в пределах $\pm 0,01$ до 0,03 мг.

Экспериментальная часть

Выполнение анализа. Поглотитель хлора или брома — продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце — готовят как описано в [2].

а) **Совместное определение углерода, водорода и ртути.** В носовую часть кварцевого поглотительного аппарата вставляют асбестовый тампон толщиной 2—3 мм, затем помещают 8—10 г зернистого металлического висмута, который расстилают длиной на 40 мм; снова вставляют асбестовый тампон толщиной 2—3 мм и поглотительный аппарат присоединяют шлифом к носовой части трубки для сожжения.

Вещества	Навеска в мг	С в %	
		вычислено	найдено
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	3,950 3,080	15,06	14,94 14,77
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$	3,450 3,840		40,35 40,74
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HgBr}$	4,640 3,640	19,80	19,85 19,91
$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\ \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	4,860 4,090	29,62	29,54 29,50
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\ \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	3,280 4,680		28,37 28,48
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\ \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	4,180 4,05	31,49	31,73 31,66
$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15} \\ \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\ \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	3,050 4,860		29,90 30,10

Таблица

разница	Н в ‰			Hg в ‰			Галоген в ‰		
	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
-0,12	1,88	2,06	+0,18	62,9	62,70	-0,20	—	—	—
-0,29		2,09	+0,21		62,66	-0,24			
-0,25	2,82	3,04	+0,22	56,57	56,49	-0,08	—	—	—
+0,14		3,11	+0,29		56,51	-0,06			
+0,05	3,03	3,32	+0,29	55,17	54,95	-0,22	22,00	22,00	0,00
+0,11		3,11	+0,08		54,94	-0,23		21,92	-0,08
-0,08	4,19	4,36	+0,17	59,51	49,58	+0,07	8,76	9,00	+0,24
-0,12		4,26	+0,07		49,63	+0,12		9,01	+0,25
-0,10	4,09	4,22	+0,13	43,27	43,30	+0,03	17,27	17,54	+0,27
+0,01		4,23	+0,14		43,37	+0,10		17,44	+0,17
+0,24	4,50	4,80	+0,30	47,86	48,08	+0,22	8,47	8,30	-0,17
+0,17		4,75	+0,25		48,14	+0,28		8,55	+0,08
-0,25	4,39	4,58	+0,19	42,00	41,96	-0,04	16,75	17,00	+0,25
-0,05		4,60	+0,21		42,18	+0,18		16,80	+0,05
-0,24	4,84	5,01	+0,17	46,29	46,26	-0,03	8,19	8,26	+0,07
+0,05		4,96	+0,12		46,21	-0,08		8,22	+0,03

К поглотительному аппарату для ртути присоединяется поглотительный аппарат для воды с ангидроном; к последнему присоединяют поглотительный аппарат двуокиси углерода с аскаритом и ангидроном. Навеску исследуемого вещества (3—7 мг) берут в кварцевой пробирке. Зону окисления нагревают до 800—850° электропечами типа МА-2/14 и при быстром токе кислорода (30—35 мл/мин) проводят продувку системы, после чего снимают поглотительные аппараты, взвешивают и снова присоединяют к системе. Вещества сжигают при 900—950° в токе кислорода со скоростью 10—20 мл/мин. Продолжительность сжигания 10 минут. После сжигания нагревают шлифовую часть трубки для сжигания, чтобы ртуть, находящаяся в этой части, была поглощена поглотительным аппаратом, снимают печи с зоны окисления, отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода. Отделяют от системы поглотительный аппарат для ртути. Отсчет весов поглотительных аппаратов берут в следующей последовательности: отсчет веса поглотительного аппарата воды на 13 минуте; двуокиси углерода — на 16 минуте, ртути — на 25 минуте. Одно наполнение поглотительного аппарата для поглощения ртути мелкозернистым висмутом достаточно для 20 микроопределений.

Результат анализов приведен в таблице.

б) *Совместное микроопределение углерода, водорода, ртути и хлора или брома.* Для поглощения хлора или брома в трубку для сжигания перед окислительной зоной вставляют большую кварцевую лодочку, которая наполнена продуктом термического разложения перманганата калия, осажденным на мелкозернистом кварце (вес 2—2,5 г), который нагревают при 400—450° электропечью типа МА-Г/6р. Техника выполнения анализа та же, что и при совместном определении углерода, водорода и ртути.

Для определения хлора или брома из трубки для сжигания вынимают кварцевую лодочку, содержание которой переносят на фильтр и 5—6 раз промывают дистиллированной водой (общий расход дистиллированной воды 25 мл). Если фильтрат получается бесцветный, прибавляют 3 мл 0,5 н раствора HNO_3 , 8—10 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Если фильтрат окрашен, то прибавляют 3 мл 0,5 н раствора HNO_3 , 3—4 капли пергидроля и кипятят 5 минут для разложения и удаления перекиси водорода. После охлаждения раствор фильтруют как указано выше.

Результаты анализа некоторых галоген- и ртутьсодержащих органических веществ приведены в таблице.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ. ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՍՆԴԻԿԻ,
ԱԾԽԱԾՆԻ. ԶՐԱԾՆԻ, ՍՆԴԻԿԻ ԵՎ ՔԼՈՐԻ ԿԱՄ ԲՐՈՄԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Շ. Ա. ՄՆՂՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սընդիկի ինչպես նաև ածխածնի, ջրածնի, սնդիկի և քլորի կամ բրոմի համատեղ միկրոորոշման նոր տարբերակ: Մնդիկ պարունակող օրգանական միացությունն այրում են կվարցե խողովակում, թթվածնի հոսանքում (10—20 մլ/րոպե): Գլորը կամ բրոմը այրման խողովակում կլանում են կվարցե մեծ նավակի մեջ տեղավորված կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտով, 400—450°-ում: Մնդիկը կլանում են այրման խողովակից դուրս, այրման խողովակի քթամասին միացած կլանող ապարատում, մետաղական քիմիոթուղ, սենյակային ջերմաստիճանում: Այրման ժամանակ առաջացած H_2O և CO_2 -ը կլանում են սովորական եղանակով: Ածխածինը, ջրածինը և սնդիկը որոշում են կշռային եղանակով, իսկ քլորը կամ բրոմը ժավալային (մերկուրիմետրիկ) եղանակով, Նյութի կշռանքը վերցնում են 3—7 մգ, այրումը տևում է 10 րոպե, ֆիսմոթի քանակը կլանող ապարատում 8—10 գ է և բավարարում է 20 միկրոորոշման: Ածխածնի, ջրածնի, սնդիկի, քլորի և բրոմի որոշման մացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Абрамян, Р. К. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967);
A. A. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).
2. A. A. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Г. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ и Э. Т. ПОГОСЯН

Разработан кулонометрический метод определения концентрации мономера—винилацетата, не вошедшего в реакцию полимеризации. Бром электролитически генерируется при постоянном токе 17 мА. Конечная точка титрования определяется амперометрическим методом, применяя два поляризованных платиновых электрода.

В производстве поливинилацетата эмульсионным методом окончание процесса полимеризации фиксируется по определению остаточной концентрации мономера в полимере. Для этой цели применяется метод Кауфмана. Метод неудобен в практике, так как связан с применением нестойких и трудно стандартизуемых растворов брома.

Кулонометрическое титрование бромом при постоянном токе дает ряд преимуществ, описанных ниже.

Применяемый метод основан на измерении количества электричества, расходуемого при генерировании реагента, стехиометрически реагирующего с определяемым веществом. Метод позволяет выполнять анализ без применения титрованных растворов и без предварительной калибровки приборов. Метод кулонометрического титрования при постоянном токе с высокой точностью позволяет определять микрограммовые количества не вошедшего в реакцию полимеризации мономера винилацетата, а также легко может быть автоматизирован.

Принципиальная схема установки описана в зарубежной и отечественной литературе [1].

Кулонометрическая установка, смонтированная нами, состоит из электролитической ячейки, генераторной и индикаторной схемы. В качестве электролитической ячейки служит стакан емкостью 150—200 мл, снабженный крышкой из винипласта с пятью отверстиями: для катодной камеры, генераторного анода, двух индикаторных электродов и отверстия для внесения проб, на время анализа закрываемого пробкой. В настоящей работе были внесены некоторые изменения в конструкцию электролитической ячейки, а также в методику проведения анализа, по сравнению с предложенными в литературе [2].

Генераторные электроды, представляют собой две спирали из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм (длина проволоки равна 10 см). Катод помещен в катодную камеру, представляющую собой стеклянную трубку с дном из пористого стекла № 4, в которую налито 5 мл электролита. Покрывание из агар-агара внутренней поверхно-

сти дна катодной камеры исключено без заметного влияния на качество проведения анализа. Анод расположен непосредственно у пористого дна катодной камеры. Электролит в ячейке перемешивается при помощи магнитной мешалки. В качестве индикаторных электродов использовались два одинаковых платиновых электрода из проволоки диаметром 0,5 мм и длиной в 2—3 мм.

Для определения оптимальных условий генерации брома и индикации конца титрования были опробованы три состава электролита:

- 1) в 0,3 н р-ре HCl;
- 2) в 0,1 н р-ре NaOH и 1,0 н р-ре CH_3COOH ;
- 3) в 7,5 н р-ре H_2SO_4 ;

Наилучшие результаты были получены при работе с третьим составом, воспроизводимость результатов анализа была удовлетворительной. Равновесный потенциал на индикаторных электродах устанавливался в течение трех минут после проведения анализа. Без замены электролита можно проводить до 5—6 анализов.

Учитывая хорошую растворимость поливинилацетатной эмульсии в горячей воде, мы решили применить для растворения поливинилацетата дистиллированную воду, нагретую до 40°C. Благодаря этому представилась возможность исключить применение метилового спирта и дихлорэтана для растворения навески.

В результате внесенных изменений мы добились повышения точности (уменьшение относительной ошибки и разницы между параллельными анализами), упрощения конструкции электролитической ячейки и техники проведения анализа.

Сила тока во время генерации брома составляла 16,5—17 мА. Наложенное напряжение на индикаторных электродах равнялось 35 мВ, а сила индикаторного тока измерялась микроампермилливольтметром типа М-198/1.

Работу установки проверяли на стандартных растворах, приготовленных из свежеперегнанного винилацетата в этиловом спирте, концентрация которого составляла 1,745 мг в миллилитре. Время титрования измерялось электросекундомером типа ПВ-53Л, параллельно включали обычный секундомер.

Данные анализов по определению концентрации винилацетата сведены в таблицу 1.

Рассмотрение данных таблиц показывает, что при малом времени генерации возникают положительные отклонения от действительного значения, тогда как при большой длительности определений потери небольшие. Однако, ошибки в среднем составляют не больше 1% (отн.), что можно считать хорошей точностью, учитывая малые концентрации анализируемого мономера.

Ход анализа. В ячейку вливают 100 мл раствора электролита и опускают магнитную мешалку. Ячейку закрывают пробкой, в которую

Таблица 1

№ п/п	Объем в мл	Взято винил- ацетата, мг	Сила тока, мА	Время генера- ции, сек.	Найдено винил- ацетата, мг	Погрешность		Ошибка, мг (абс.)	Ошибка, % (отн.)
						отдельных определе- ний, мг	среднее, мг		
1	0,5	0,873	16,5	118,0	0,870	-0,003	0,880	+0,007	+0,8
2	0,5	0,873	16,5	117,5	0,865	-0,008			
3	0,5	0,873	17,0	117,0	0,886	+0,013			
4	0,5	0,873	17,0	118,0	0,893	+0,020			
5	0,5	0,873	17,0	117,0	0,886	+0,013			
6	1,0	1,745	16,5	238,0	1,750	+0,005	1,757	+0,012	+0,7
7	1,0	1,745	16,5	238,0	1,750	+0,005			
8	1,0	1,745	16,5	235,0	1,724	+0,021			
9	1,0	1,745	17,0	235,0	1,780	+0,035			
10	1,0	1,745	17,0	235,0	1,780	+0,035			
11	1,5	2,618	16,5	352,0	2,593	-0,025	2,590	-0,028	1,07
12	1,5	2,618	16,5	352,0	2,593	-0,025			
13	1,5	2,618	16,5	350,0	2,573	-0,045			
14	1,5	2,618	17,0	343,0	2,590	-0,028			
15	1,5	2,618	17,0	345,0	2,600	-0,018			
16	2,0	3,490	16,5	475,0	3,499	+0,009	3,484	-0,006	0,18
17	2,0	3,490	16,5	474,0	3,482	-0,008			
18	2,0	3,490	16,5	472,0	3,470	-0,020			
19	2,0	3,490	17,0	460,0	3,485	-0,005			
20	2,0	3,490	17,0	460,0	3,485	-0,005			
21	2,5	4,363	16,5	592,0	4,353	-0,010	4,353	-0,010	0,23
22	2,5	4,363	16,5	590,0	4,339	-0,024			
23	2,5	4,363	16,5	592,0	4,353	-0,010			
24	2,5	4,363	17,0	575,0	4,356	-0,007			
25	2,5	4,363	17,0	576,0	4,363	-0,000			

вмонтированы генераторные и индикаторные электроды, и ставят на столик магнитной мешалки. Заливают пробу и некоторое время (30 сек.) перемешивают раствор, отмечая установившуюся силу тока на индикаторной схеме. Затем включают генераторную схему прибора и фиксируют изменение силы тока во времени в индикаторной схеме. Строят график $i - \tau$ и по точке пересечения находят конечную точку титрования (см. рис. 1).

Содержание мономера (винилацетата) рассчитывают по формуле

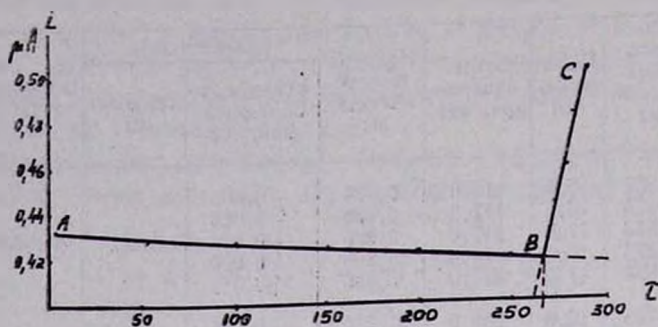
$$X, \% = \frac{i \cdot \tau \cdot M \cdot 100}{n \cdot 96500 \cdot H}$$

где i — сила тока, А, τ — время генерации, сек., M — молекулярный вес винилацетата, 96500 — число Фарадея; n — число электронов, принимающих участие в реакции; H — навеска вещества, г.

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Разработанный метод позволяет определять концентрацию до 10% винилацетата в поливинилацетате с относительной ошибкой до 1%.

Оптимальная сила тока в генераторной схеме 16–17 мА. Время генерации 200–350 сек. Продолжительность анализа ~5 минут.



Кривая кулонометрического
титрования.

AB - бромирование мономера
BC - избыток генерированного брома.

Рис. 1.

Таблица 2

Результаты определения содержания мономера (винилацетата),
не вошедшего в реакцию полимеризации, в производственной
поливинилацетатной эмульсии

Навеска вещества, г	Сила тока, mA	Время генерации, сек.	Содержание винилацетата, %	Содержание винилацетата по Кауфмаву, %
0,311	17,0	252	0,613	0,65
0,408	16,0	345	0,603	0,65
0,453	17,0	291	0,486	0,50
0,420	16,0	285	0,483	0,50

Научно-исследовательский
институт полимерных клеев

Поступило 14 V 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅՈՒՄ
ԿՈՒԼՈՆԱԶՈՒԿԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Բ. Ա. ԿՐՈՊԻՆԿԱՅԱ Ա Է. Տ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Մշակված է պոլիմերացման դեակցիայի մեջ չմտած վինիլացետատի
մոնոմերի կոնցենտրացիայի որոշման կուլոնաչափական մեթոդ: Բրոմը էլեկ-
տրոլիտիկորեն անջատվում է 17,0 մԱ հաստատուն հոսանքի ղեկավարմ: Տիտրման
վերջնական կետը որոշվում է ամպերաչափական մեթոդով՝ կիրառելով պլա-
տինե թեղազված երկու էլեկտրոդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. К. Агасян, Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева № 2; 167, 1964. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957 г.; K. Abresch, „Die coulometrische Analyse“ Verlag chemie, Weinheim, 1961; А. П. Зозуля, Кулонометрический анализ „Химия“, Москва—Ленинград, 1965.
2. Д. Б. Гураич, В. А. Баландина, Л. М. Пайкина, Зав. лаборатория, 30, 3 (1964).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

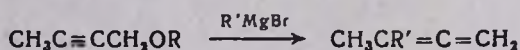
Х. ДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЕРА НА АЛКИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ.
 ПОЛУЧЕНИЕ γ,γ -ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Э. А. АВЕТИСЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

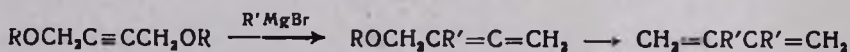
Описанная ранее реакция алкилмагниибромидов с простыми эфирами, содержащими радикалы с тройной связью в β,γ -положении, применена к ряду алкин-2-илалкиловых эфиров. В результате изомерного замещения алкоксильных групп алкильными радикалами реактива Гриньяра получены γ,γ -дизамещенные алленовые углеводороды с выходами 52—67%.

Разработанный общий способ выгодно отличается от известных способов и позволяет получать дизамещенные алленовые углеводороды с радикалами различной длины цепи в γ,γ -положении.

Было показано [1], что при действии алкилмагниибромидов на простые эфиры с бутин-2-ильным радикалом в качестве основного продукта реакции образуются γ,γ -дизамещенные алленовые углеводороды с 45—59%-ными выходами:

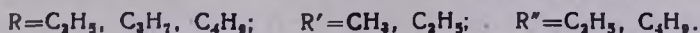
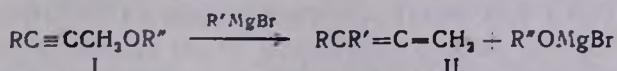


Реакция алкилмагниибромидов с диэфирами, а именно, 1,4-диалкоксибутинами-2 [2], привела к соответствующим 3-алкоксибутadiенам-1,2 и 2,3-диалкилбутadiенам-1,3



В результате протекания ступенчатой реакции, приводящей к сравнительно легкому замещению одной алкоксильной группы, удалось выделить соответствующие γ -алкил- γ -алкоксиметилзамещенные аллены с выходами 55—62%. Для объяснения образования γ,γ -дизамещенных алленов был предложен радикальный механизм реакции [1, 2].

С целью расширения области применения вышеуказанной реакции и разработки общего способа получения γ,γ -дизамещенных алленовых углеводородов с различной длиной цепи алкильных радикалов, мы синтезировали и подвергли действию реактива Гриньяра ряд алкин-2-илалкиловых эфиров (I). В результате реакции с алкилмагниибромидами получены шесть γ,γ -дизамещенных алленов общей формулы (II)



Синтез исходных эфиров (I) осуществлялся действием хлорметилалкиловых эфиров на натриевые производные соответствующих однозамещенных ацетиленов в жидком аммиаке по известному способу [3].

Реакция алкилмагнибромидов с бутин-2-илалкиловыми эфирами проводилась в диизоамиловом или дибутиловом эфире при 100—105°C, с дальнейшим повышением температуры реакционной смеси для полной отгонки продукта реакции. Во всех случаях, независимо от длины цепи алкильного радикала эфира и радикала алкилмагнибромид, получаются γ,γ -дизамещенные алленовые углеводороды, т. е. продукты изомерного замещения; при этом нормальные продукты замещения (двузамещенные ацетиленовые углеводороды), как и в случае реакции алкилмагнибромидов с бутин-2-илалкиловыми эфирами [1], отсутствуют.

Полученные алленовые углеводороды идентифицированы окислением в соответствующие кетоны и уксусную кислоту, а также снятием ИК-спектров.

Таким образом, новый способ получения дизамещенных алленовых углеводородов с радикалами разной длины цепи в γ,γ -положении является общим, и может быть рекомендован для их лабораторного получения.

Экспериментальная часть

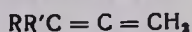
Действие алкилмагнибромидов на алкин-2-илалкиловые эфиры. К раствору реактива Гриньяра, полученного из 2,4 г (0,1 г-ат) магния и 0,1 моля бромистого алкила в 50 мл абсолютного диизоамилового эфира, прибавлялось 0,1 моля соответствующего свежеперегнанного алкин-2-илалкилового эфира. Смесь при перемешивании нагревалась при 100—105° в течение 7 часов. Затем обратный холодильник заменялся прямоточным и продукт реакции (алленовый углеводород) отгонялся из реакционной смеси. В конце отгонки температура реакционной смеси доводилась до температуры кипения растворителя. После сушки безводным углекислым калием из отгона фракционированием выделялся соответствующий γ,γ -диалкилзамещенный аллен. Оставшаяся в реакционной колбе масса разлагалась ледяной водой, подкисленной соляной кислотой. Выделившийся масляный слой экстрагировался эфиром. После сушки и отгонки эфира фракционированием выделялся спирт, соответствующий алкоксильной группе исходного алкин-2-илалкилового эфира. Например, в одном из опытов для получения 3-метилгептадиена-1,2 к раствору метилмагнибромид, полученного из 2,4 г (0,1 г-ат) магния и 9,5 г (0,1 моля) бромистого метила в 50 мл диизоамилового эфира,

прибавлено 16,8 г (0,1 моля) свежеперегнанного 1-бутоксигептина-2 (т. кип. 101° при 15 мм). В результате опыта выделено 9,8 г (59,4%) вещества, кипящего при 121—123°/680 мм, представляющего собой 3-метилгептадиен-1,2; n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 0,7602. ИК-спектр, снятый на приборе ИКС-14, показал наличие только алленовой группировки ($>C=C=CH_2$, полоса поглощения 1955 cm^{-1}); двузамещенная ацетиленовая связь не обнаружена. После разложения оставшейся в реакционной колбе смеси водой и дальнейшей обработки выделено 6,8 г (61%) бутилового спирта (т. кип. 112—114° при 680 мм). Обратно получено 6,1 г исходного 1-бутоксигептина-2 (т. кип. 101° при 15 мм, n_D^{20} 1,4386).

Окисление 3-метилгептадиена-1,2 проводилось бихроматом калия в присутствии серной кислоты по известной прописи [4]. Получен метилбутилкетон с т. кип. 121—123° при 680 мм, n_D^{20} 1,4155 [5], семикарбазон которого плавился при 117—118°, что соответствует литературным данным [6]. Выделена также уксусная кислота с т. кип. 115—116° при 680 мм.

Аналогично получены и другие дизамещенные алленовые углеводороды, выходы и физические константы которых приведены в таблице. Из них γ -этил- γ -бутилаллен получен действием этилмагнийбромидом как на 1-этокси-, так и на 1-бутоксигептин-2. 3-Этилгексадиен-1,2 получен впервые.

Таблица



R	R'	Молекулярная формула	RC $\equiv$ CCH ₂ OR"		R'MgBr	Т. кип. в °C, 680 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Выход в %
			R	R"	R'				найдено	вычислено	
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₁₀	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	68—69	1,4300	0,7286	29,04	28,97	58,6
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₂	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	95—97	1,4320	0,7339	33,74	33,59	59,1
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₇ H ₁₂	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	CH ₃	94—96	1,4325	0,7358	33,79	33,59	59,4
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₄	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	120—122	1,4360	0,7629	37,63	38,21	67,08
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₈ H ₁₄	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	121—123	1,4392	0,7602	38,05	38,21	59,39
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	143—146	1,4364	0,7662	42,24	42,82	52,1
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	143—146	1,4368	0,7668	42,25	42,82	53,3

Физические константы полученных дизамещенных алленов близки к литературным данным [7].

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՌԱԴԻԱԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

Մ. ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ԱԶԴՈՒՄԸ ԱԿԻՆ-2-Ի ԱԿԻՆԵԹԵՐՆԵՐԻ ՎՐԱ:

Դ. ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱՄ ԱԼԵՆԱՑԻՆ ԱՇԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Շ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում նկարագրված ալկիլմագնեզիումբրոմիդների և β , γ -դիրքում եռակի կապով ռադիկալներ պարունակող եթերների ռեակցիան գործադրված է մի շարք ալկին-2-իլալկիլեթերների նկատմամբ: Դրինյարի ռեակտիվի ալկիլ ռադիկալներով ալկոքսի խմբերի իզոմերային տեղակայման հետևանքով ստացվում են γ , γ -երկտեղակալված ալենային ածխաջրածիններ՝ 52—67%₀ ելքերով:

Այս և նախորդ հաղորդումների տվյալների հիման վրա առաջարկված է երկտեղակալված ալենային ածխաջրածինների ստացման ընդհանուր եղանակ, որը դրականապես տարբերվում է գրականության մեջ հայտնի եղանակներից և հնարավորություն է տալիս ստանալու ալենային ածխաջրածիններ, որոնք γ , γ -դիրքում պարունակում են շղթայի տարբեր երկարությամբ ռադիկալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Г. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966).
2. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 808 (1967).
3. R. Epsztein, Bull. soc. chim. France, 1956, 158; P. P. Montijn, H. M. Smidt, J. H. V. Boom, H. J. T. Bos, L. Brandsman, Y. E. Arens, Rec. trav. chim., 84, 271 (1965).
4. А. Альбуцкий, ЖРХО, 19, 365 (1887).
5. L. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 34, 681 (1921); E. Erlenmeyer, J. A. Wanklyn, Lieb. Ann., 135, 145 (1865).
6. A. Michael, J. Am. Chem. Soc., 41, 416 (1919).
7. А. А. Петров, А. В. Федорова, Усп. хим., 33, 3 (1964).

О НЕКОТОРЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

III. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТРАНС-1,2-ДИХЛОРЕТИЛЕНА, 1,1-ДИХЛОРЕТИЛЕНА И 2-ХЛОРБУТЕН-1-ИНА-3 В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ МЕДИ

К. А. КУРГИНЯН

Изучены условия образования транс-1,2-дихлорэтилена, 1,1-дихлорэтилена и 2-хлорбутен-1-ина-3 в солянокислых растворах хлоридов меди и хлористого аммония. Найдены закономерности образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3 в зависимости от хлористой меди, соляной кислоты и парциального давления ацетилен над каталитическим раствором. На основании полученных данных предложен механизм образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3.

Ранее [1], было показано, что при гидрохлорировании ацетилен в солянокислом растворе хлористой меди и хлористого аммония, наряду с целевым продуктом—винилхлоридом получают также винилацетилен, диацетилен, дихлорэтилен, винилиденхлорид и 2-хлорбутен-1-ин-3. Были изучены условия образования диацетилен, винил-ацетилен и винилхлорида [2]. Несомненно, определенный практический и теоретический интерес представляет также изучение кинетики образования дихлорэтилена, винилиденхлорида и 2-хлорбутен-1-ина-3; это дополнит экспериментальный материал по объяснению механизмов реакций, протекающих в купрокаталитических растворах.

Вопросу хлорирования ацетилен и его производных солянокислым водным раствором хлоридов меди (Cu^1 , Cu^2), а также образованию 2-хлорбутен-1-ина-3, посвящен ряд работ, многие из которых запатентованы [3, 4]. Однако, до настоящего времени подробное исследование кинетики указанных реакций в широком интервале концентраций хлоридов меди, соляной кислоты и хлористого аммония не проведено. Настоящая работа имела цель установить кинетические закономерности селективного хлорирования ацетилен и условия образования 2-хлорбутен-1-ина-3 в солянокислых растворах хлористой меди.

Экспериментальная часть

Исследование скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида в зависимости от состава каталитического раствора проводилось в динамических условиях на установке, схема которой приве-

дена в [2]. Скорость подачи ацетилен в реактор для данной серии опытов была постоянной, температура 80°C , парциальное давление ацетилен над каталитическим раствором 420 мм рт. ст. За меру скорости реакции принималось количество продукта в граммах, которое образуется в течение одного часа с 1 литра катализатора. Анализ продуктов превращения ацетилен производился хроматографическим методом, описанным в работе [1].

Согласно кривым, приведенным на рисунке 1, скорость образования дихлорэтилена ($W_{\text{ДХЭ}}$) и винилиденхлорида ($W_{\text{ВДХ}}$) в зависимости от концентрации хлористой меди можно выразить уравнениями:

$$W_{\text{ДХЭ}} = K_1 \cdot C_{\text{CuCl}}^2; \quad W_{\text{ВДХ}} = K_2 \cdot C_{\text{CuCl}}^2$$

C_{CuCl} — концентрация в моль/л.

K_1 , K_2 — наблюдаемые константы скоростей соответствующих реакций. Показатели степени C_{CuCl} (близкие к двум) были найдены путем графической обработки кинетических данных в логарифмических координатах.

Исследование зависимости скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации хлорной меди проводилось следующим образом. Учитывая, что по ходу процесса происходит восстановление Cu^{II} до Cu^I , пробы реакторного газа для данной серии опытов брались после определенного промежутка времени. Из рисунка 2 видно, что скорость образования дихлорэтилена пропорциональна первой степени концентрации хлорной меди: $W_{\text{ДХЭ}} = K_3 C_{\text{CuCl}}$, что указывает на первый порядок реакции по концентрации хлорной меди.

Для кривой зависимости скорости образования винилиденхлорида от концентрации хлорной меди (рис. 2) справедливо уравнение:

$$W_{\text{ВДХ}} = K_4 C_{\text{CuCl}}^{0,8}$$

Наличие дробного порядка по хлорной меди свидетельствует о том, что кинетическое уравнение процесса должно быть более сложным.

Зависимость скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации соляной кислоты приведена на рисунке 3. Из рисунка видно, что при концентрации соляной кислоты 2—2,5 моль/л скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида проходит через максимум, а затем резко уменьшается, причем при

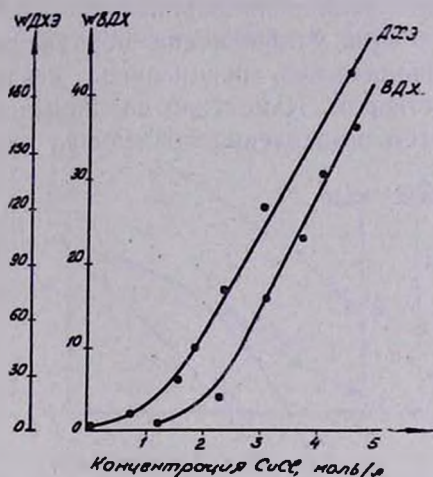


Рис. 1. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлористой меди при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl_2 — 0,46, HCl — 2, NH_4Cl — 4,38 моль/л).

кислотности 6 моль/л винилиденхлорид почти не образуется. Уменьшение скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида при концентрации HCl выше 3 моль/л, видимо связано с уменьшением парциального давления ацетилена над каталитическим раствором, за счет увеличения парциального давления хлористого водорода.

Для установления порядка реакции хлорирования по ацетилену варьировалось парциальное давление ацетилена над каталитическим раствором. Изменение парциального давления ацетилена достигалось путем разбавления последнего гелием.

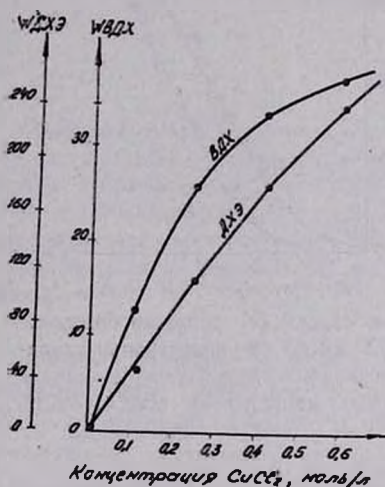


Рис. 2. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлорной меди при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl — 4,45, HCl — 2, NH_4Cl — 4,12 моль/л).

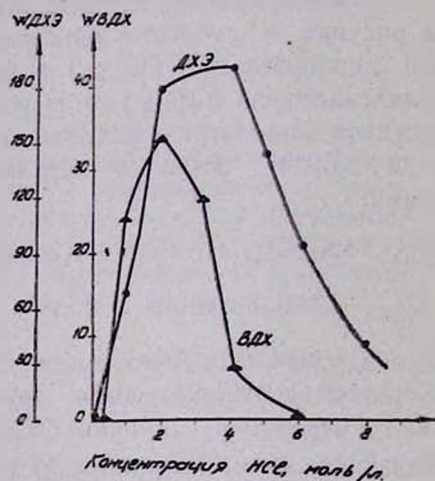
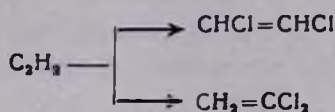


Рис. 3. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации соляной кислоты при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl — 4,45, CuCl_2 — 0,43, NH_4Cl — 4,12 моль/л).

Из рисунка 4 видно, что процент конверсии ацетилена в дихлорэтилен и винилиденхлорид не зависит от парциального давления ацетилена над каталитическим раствором. Полученные данные позволяют констатировать первый порядок реакции хлорирования по ацетилену.

Зависимость скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида от концентрации хлористого аммония приводится на рисунке 5. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации хлористого аммония скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида значительно уменьшается.

Исследование скорости образования дихлорэтилена и винилиденхлорида при различных объемных скоростях ацетилена (таблица 1) показало, что соотношение выхода продуктов реакции — дихлорэтилена и винилиденхлорида — не зависит от объемной скорости ацетилена и равняется 5,4. Это может иметь место только при наличии двух независимых параллельных реакций:



Такой вывод подтверждается и тем, что на применяемом нами катализаторе изомеризация дихлорэтилена в винилиденхлорид и наоборот не происходит.

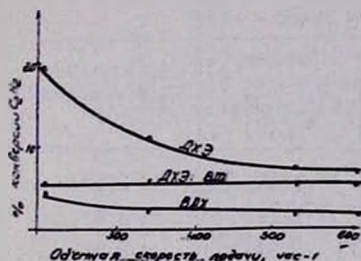


Рис. 4. Зависимость процента конверсии ацетилена в ДХЭ и ВДХ и соотношения их конверсий от скорости подачи ацетилена в реактор.

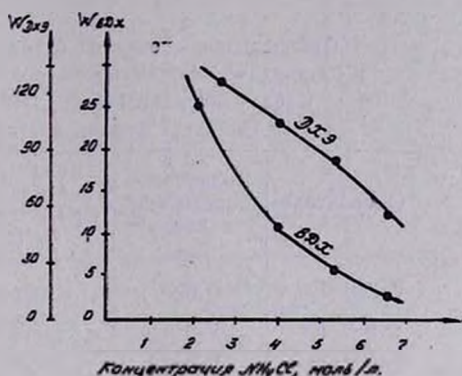


Рис. 5. Зависимость скорости образования ДХЭ и ВДХ от концентрации хлористого аммония при постоянных концентрациях остальных компонентов (CuCl — 2,91, CuCl_2 — 0,42, HCl — 1,96 моль/л.).

Таблица I

Скорость образования дихлорэтилена и винилиденхлорида в зависимости от объемной скорости подачи ацетилена

Скорость C_2H_2 , л/час л.кат.	% конверсии C_2H_2 в $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (I)	% конверсии C_2H_2 в $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (II)	Скорость образования $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, г/час л.кат.	Скорость образования $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, г/час л.кат.	Соотношение % конверсии I/II
206	20,0	3,7	178	33,0	5,4
340	11,0	2,0	161	29,2	5,5
530	7,7	1,44	178	33,0	5,3
620	7,0	1,3	173	32,7	5,4

Нами было показано, что наличие хлорной меди в купрокаталитическом растворе гидрохлорирования ацетилена приводит к подавлению образования винилхлорида и к образованию дихлорэтилена, винилиденхлорида [2], а также три- и тетрачлорэтиленов [5]. Естественно, возникло предположение, что указанные хлорэтилены могут быть образованы путем последовательного каталитического замещения водородных атомов винилхлорида хлором. Однако, специальные опыты, поставленные с целью проверки этого предположения не дали положительных результатов: действие хлорной меди на винил-

хлорид даже при более жестких условиях, чем применялись нами для хлорирования ацетилена, не привело к образованию новых компонентов.

Было показано, что образование дихлорэтилена и винилиденхлорида происходит во всех случаях, когда каталитический раствор содержит окислители. Данные приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Превращения ацетилена в дихлорэтилен и винилиденхлорид в каталитических растворах, содержащих различные окислители:

CuCl — 30%, HCl — 5%, NH_4Cl — 15% и H_2O — 45%.

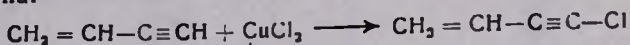
Скорость подачи ацетилена 34 л/час. $t = 80^\circ$

Окислители	Количество окислителя в молях	Конверсия ацетилена в $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, % (I)	Конверсия ацетилена в $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, % (II)	Соотношение % конверсии I/II
CuCl_2	0,03	10,0	1,85	5,3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,015	7,7	2,25	3,4
CuSO_4	0,03	7,6	2,36	3,2
FeCl_3	0,03	9,0	1,41	6,4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,03	7,0	2,10	3,3

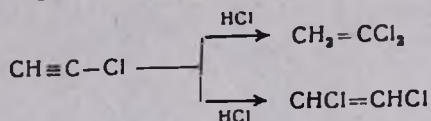
Исследование скорости образования 2-хлорбутен-1-ина-3 является трудно выполнимой задачей, так как хлорная медь в процессе реакции быстро восстанавливается, что затрудняет получение воспроизводимых данных. Поэтому мы ограничились выявлением лишь некоторых общих закономерностей образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Опыты показали, что образование 2-хлорбутен-1-ина-3 начинается при наличии в катализаторе (35% CuCl , 20% NH_4Cl , 0,1% HCl , 45% H_2O) 0,1% хлорной меди, причем, наряду с 2-хлорбутен-1-ином-3 образуются также винилацетилен и диацетилен. При концентрации хлорной меди в каталитическом растворе, примерно 5%, образование 2-хлорбутен-1-ина-3 полностью подавляется, и выходящий из реактора газ содержит дихлорэтилен и винилиденхлорид. Хроматограммы, иллюстрирующие действие хлорной меди, приводятся на рисунке 6. Пробы реакторного газа для анализа отбирались через каждые пять минут. Из приведенных хроматограмм видно изменение состава реакторного газа по мере восстановления хлорной меди.

В процессе образования 2-хлорбутен-1-ина-3 важную роль играет концентрация соляной кислоты. При содержании последней в каталитическом растворе ниже 0,05% по весу начинается осмоление катализатора и выпадение осадка. При концентрации 0,1% получается максимальный выход 2-хлорбутен-1-ина-3, а приблизительно при 5%-ной концентрации процесс образования последнего полностью подавляется.

хлорной меди мы наблюдали образование 1-хлорбутен-3-ина-1 из ви-
нилацетилена.



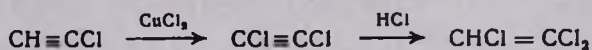
Поэтому мы считаем возможной аналогичную реакцию с хлорной
медью и для самого ацетилена. Образовавшийся хлорацетилен легко
может присоединять хлористый водород с образованием дихлорэти-
лена и винилиденхлорида



Действительно, Клебаский и сотрудники [4] показали, что
 $\text{ClC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$, содержащий, как и хлорацетилен группировку
 $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{Cl}$, в каталитических растворах однохлористой меди при-
соединяет хлористый водород; при этом с достаточно высоким выхо-
дом получается 1,2-дихлорбутadiен-1,3.



Представленный механизм образования дихлорэтилена и винилиден-
хлорида через хлорацетилен находит некоторое подтверждение и в
следующем факте. Недавно было сделано сообщение [5] о том, что
в растворах хлоридов меди, при высоких концентрациях CuCl_2 и при
 $\text{pH} = 1,5$ из ацетилена получается трихлорэтилен. Образование трихлор-
этилена также можно объяснить через хлорацетилен по схеме:



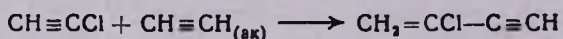
Как было показано в экспериментальной части, дихлорэтилен и
винилиденхлорид можно получить, применяя и другие окислители.
Из данных таблицы 2 видно, что некоторые из использованных окис-
лителей не содержат хлораниона. Очевидно, что в таком случае источ-
ником хлора для хлорирования ацетилена может служить соляная
кислота, содержащаяся в каталитическом растворе. Убыль хлорионов
в каталитическом растворе компенсируется выделившимся при восста-
новлении окислителя эквивалентным количеством соответствующего
аниона. Следовательно, при использовании таких окислителей как
 CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и другие, в конце процесса
в качестве побочных продуктов получают H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH
в количестве, эквивалентном израсходованному хлориону. Если в ка-
честве окислителя применяется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, реакцию хлорирования
можно представить уравнением:



В присутствии веществ, окислительно-восстановительный потенциал
которых ниже потенциала системы $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ (Cr^{3+} , Sn^{4+}), реакция
хлорирования ацетилена не происходит.

Полученные данные позволяют также сделать некоторые предположения относительно механизма образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Так как в процессе синтеза 2-хлорбутен-1-ина-3 одновременно получаются диацетилен и винилацетилен, то можно было предположить, что 2-хлорбутен-1-ин-3 получается или гидрохлорированием диацетилена или заместительным хлорированием винилацетилена хлорной медью. Однако, опыты показали, что диацетилен на применяемом нами катализаторе не гидрохлорируется и, следовательно, не может быть промежуточным соединением в синтезе 2-хлорбутен-1-ина-3. Указанный вывод находит свое подтверждение и в работе [6]. Специальными опытами нами было также показано, что винилацетилен действительно подвергается хлорированию при действии хлорной меди, однако при этом получается не 2-хлорбутен-1-ин-3, а высококипящие продукты с более высоким содержанием хлора.

Наиболее вероятно, по нашему мнению, образование 2-хлорбутен-1-ина-3 происходит следующим образом. Сначала, путем взаимодействия с хлористой медью ацетилен активизируется. Наличие CuCl_2 в каталитическом растворе приводит к окислению активированного ацетилена до хлорацетилена, который в зависимости от кислотности и концентрации CuCl_2 в каталитическом растворе может образовать различные продукты присоединения. Так, при сравнительно низких концентрациях соляной кислоты и хлорной меди хлорацетилен, взаимодействуя с ацетиленом, образует диацетилен [2]. При высоких же концентрациях CuCl_2 и HCl преобладающей становится реакция гидрохлорирования хлорацетилена, которая приводит к образованию ди-хлорэтилена и винилиденхлорида. При очень малых концентрациях хлорной меди окислению будет подвергаться только часть активированного комплексно связанного ацетилена, а некоторая часть его останется не окисленной. Видимо, взаимодействие двух указанных активных форм ацетилена (окисленный и неокисленный) приводит к образованию 2-хлорбутен-1-ина-3.



Увеличение концентрации хлорной меди в каталитическом растворе примерно до 5% приводит к подавлению образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Указанная концентрация хлорной меди, видимо, приводит к полному окислению активированного ацетилена, находящегося в каталитическом растворе, следовательно, и к исключению одного из необходимых компонентов реакции— $\text{CH}\equiv\text{CH}_{(\text{ак})}$. Этим, видимо, и объясняется подавляющее действие больших концентраций хлорной меди на процесс образования 2-хлорбутен-1-ина-3. Итак, мы полагаем, что образование 2-хлорбутен-1-ина-3 происходит с участием двух молекул ацетилена, каждая из которых находится в различной форме активации: первая форма—активный купроацетиленовый комплекс, который образуется при взаимодействии ацетилена с раствором CuCl —

NH_4Cl , и вторая — продукт окисления активного купроацетиленового комплекса хлорной медью.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 IX 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԿՈՒՊՐՈԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

III. ՏՐԱՆՍ-1,2- եվ 1,1-ԴԻՔՐՈՐԵԹԻԼԵՆՆԵՐԻ եվ 2-ՔՐՈՐԲՈՒՏԵՆ-1-ԻՆ-3-Ի
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՊԼՁԻ ԶԵՆՈՒՄԻ ԱՂԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են տրանս-1,2- և 1,1-դիքլորէթիլենների առաջացման
կինետիկան և 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման պայմանները պղնձի
մոնոքլորիդի ջրային լուծույթում:

Պարզված է, որ 1,2-դիքլորէթիլենի առաջացման արագությունը համեմատական է CuCl -ի կոնցենտրացիայի քառակուսուն, ուղիղ համեմատական է CuCl_2 -ի կոնցենտրացիային և կատալիտիկ լուծույթի վրա C_2H_2 -ի պարցիալ
ճնշմանը:

1,1-Դիքլորէթիլենի առաջացման արագությունը համեմատական է CuCl_2 -ի կոնցենտրացիայի քառակուսուն, համեմատական է CuCl_2 -ի կոնցենտրացիայի 0,8 աստիճանին և ուղիղ համեմատական է C_2H_2 -ի պարցիալ
ճնշմանը: Պարզված են 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման օպտիմալ
պայմանները: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է տրանս-1,2-
1,1-դիքլորէթիլենների և 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման 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. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
3. K. Shimo, J. Chem. Soc. Japan, 63, 970 (1942); С. А., 41, 3743 (1947); Патент США, 2.809.221. РЖ Хим., 6010 (1960); Патент ФРГ, 1011414; РЖ Хим., 68311 (1958); Г. М. Мкрян, Н. А. Гапазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966); Патент США, 2.999.887; С. А., 56, 5834 (1962).
4. А. Л. Клебanskiй, А. С. Волкенштейн, А. П. Орлов, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
5. R. Ohlson, Acta Chem. Scand., 20, 585 (1966).
6. T. Gerberts, Chem. Ber., 92, 541 (1959),

ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ*

VI. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НЕВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ СО СТИРОЛОМ И ХЛОРОПРЕНОМ

А. А. ДУРГАРЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Исследована сополимеризация эпихлоргидрина со стиролом в присутствии изо-пропилата алюминия и четыреххлористого олова. В случае первого катализатора активным мономером является стирол, а в случае последнего—эпихлоргидрин. Окись этилена со стиролом под действием изопропилата алюминия дает полиокись этилена, а с хлоропреном под действием хлористого алюминия—сополимер. Найдено, что окись этилена активнее хлоропрена. Стирол с ацето- и бензонитрилами под дей-ствием разных катализаторов образует полистирол. Рассчитаны константы сополи-меризации.

Исследована сополимеризация эпоксидов с нитрилами и найдено, что нитрилы в большинстве случаев менее активны, чем эпихлоргид-рин и окись этилена [1, 2, 3]. Интересно было выяснить поведение этих мономеров при сополимеризации с виниловыми и диеновыми мономерами.

В данной статье приведены результаты исследования сополиме-ризации эпихлоргидрина (ЭХГ), окиси этилена (ОЭ), ацето- (АцН) и бензонитрилов (БН) со стиролом и ОЭ с хлоропреном (ХП). Данные по сополимеризации стирола с ОЭ, ЭХГ, АцН и БН приведены в таблицах 1, 2, 3 соответственно.

Таблица 1

Сополимеризация стирола с ОЭ при комнатной температуре (20°)
в присутствии изопропилата алюминия (2 мол. %)

Мол. доля стирола в исх. смеси	Продолжитель- ность реакции, часы	% превра- щения	Анализ полимера, %	
			С	Н
0,34	48	14,5	55,13	9,28
0,50	20	0,8	53,70	9,30
0,50**	9,5	6,0	53,80	9,00
0,60	48	—	54,73	9,30
0,80	48	8,8	53,69	9,00
0,75	120	3,8	54,37	8,80
0,90	120	1,00	53,80	8,80

* Предыдущее сообщение см. [3].

** Температура реакции 70°C.

Таблица 2

Сополимеризация стирола с ЭХГ в присутствии изопропилата алюминия (1 мол. %), при 70°C

Мол. доля ЭХГ в исх. смеси	Продолжительность реакции, часы	α , % превращения	Содержание хлора в сополимере, %	Мол. доля ЭХГ в сополимере
0,20	20,5	4,72	1,72; 1,75	0,05*
0,28	11	1,7	2,25; 2,27	0,07
0,35	20	3,1	1,80; 2,00	0,06
0,50	27	11,2	2,37	0,07
0,50	—	7,0	2,27; 2,17	0,07
0,65	14	1,6	5,92; 5,95	0,17
0,80	34	1,9	6,57; 6,64	0,20
0,95	24	0,5	15,74	0,44

* $[\eta]$ (мл/г) = 145 в бензоле при 30°.

Из приведенных данных следует, что стирол сополимеризуется с ЭХГ под действием изопропилата алюминия при 70°, а с остальными мономерами практически не сополимеризуется. Интересен тот факт, что под действием изопропилата алюминия нитрилы сополимеризуются с ОЭ [2]; ОЭ намного активнее стирола и получается чистый гомополимер ОЭ, а в случае сополимеризации нитрилов со стиролом последний более активен и получается почти чистый полистирол. Имея ввиду нуклеофильность нитрилов кажется мало вероятной их инертность в отношении карбкатиона; поэтому, вероятно, происходит присоединение нитрила к концу цепи с карбкатионом стирола; однако при реакции со стиролом протекает не присоединение стирола к концу цепи, а замещение нитрила стиролом [5] вследствие чего получается полистирол.

Вышеприведенные данные указывают на то, что как и в случае радикальной сополимеризации, построить ряд активностей мономеров невозможно.

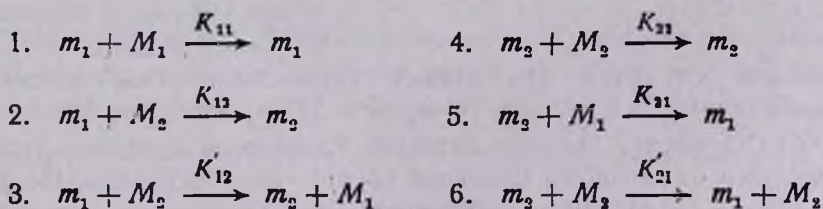
Получение сополимера, а не смеси полимеров при сополимеризации стирола с ЭХГ доказывается тем, что в качестве осадителя использован метанол, в котором растворяется полиЭХГ; кроме того, поставлены холостые опыты для проверки получения полимера в отсутствии катализатора (радикальная полимеризация). В холостых опытах полимер не образовался. Определено $[\eta]$ одного сополимера при 30° в бензоле—145. Если использовать константы зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса полистирола [6], то получается $M_n = 4,3 \cdot 10^5$, что исключает возможность вхождения ЭХГ в полимер в качестве концевых групп.

Таблица 3

Сополимеризация стирола с АцН и БН

Мол. доля нитрила в исх. смеси	Катализатор, мол. %	Температура реакции, °С	% превращения	Содержание азота в полимере, %
Ацетонитрил				
0,50	Al(OC ₂ H ₇ -изо)	70	66,5	0,40
0,50	SnCl ₄	20	53,7	0,48
0,80	AlCl ₃	20	19,0	0,20
Бензонитрил				
0,50	AlCl ₃	70	5,8	0,48
0,50	AlCl ₃	20	38,4	0,45
0,80	AlCl ₃	20	11,8	0,20
0,50	SnCl ₄	20	33,4	0,41
0,80	SnCl ₄	20	8,1	0,35

Согласно данным таблицы 2 с использованием уравнения Майо и Льюиса [1] методом пересечения прямых определены константы сополимеризации $r_1 = 8,9 \pm 0,6$, $r_2 = -0,1 \pm 0,1$. Получение r_2 со знаком минус можно рассматривать как довод в пользу того, что эти данные не описываются уравнением Майо и Льюиса, т. е. механизм сополимеризации отклоняется от схемы, согласно которой выведено вышеуказанное уравнение. Поскольку рассмотрение свойств онневых соединений привело к выводу, что при катионной сополимеризации всегда возможны реакции замещения, то более правильным является использование уравнения, учитывающего протекание этих реакций [5]. Нами использовано самое простое из этих уравнений, не учитывающее влияние предыдущих групп и выведенное принятием следующей схемы:



$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \gamma S \frac{r_1 S + 1}{r_2 + S} \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{1 + \frac{K'_{21}}{K_{21}}}{1 + \frac{K'_{12}}{K_{12}}}$$

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Использованием трех данных вышеуказанной зависимости состава сополимера от состава исходной смеси определены константы $\gamma = 3,6$, $r_1 = 2,5$, $r_2 = 0,115$. Эти значения констант показывают, что при сополимеризации ЭХГ со стиролом в присутствии изопропилата алюминия стирол (M_1) более активен, чем ЭХГ, что отношение скорости реакции замещения единицы ЭХГ в конце растущей цепи молекулой стирола к скорости присоединения стирола к концу этой же цепи больше отношения скоростей аналогичных реакций ЭХГ со стирольными концевыми группами активных центров. Если стирол в конце цепи не замещается ЭХГ, т. е. $K_{12}^* = 0$, тогда скорость реакции

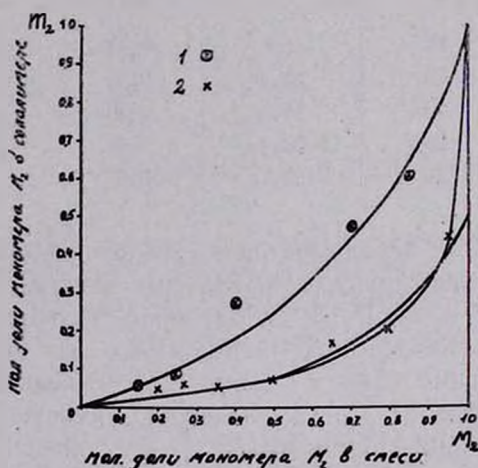


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации: 1. хлоропрена с ОЭ ($AlCl_3$), 2. стирола с ЭХГ ($Al(OC_3H_7\text{-изо})_3$). Кривая а) рассчитана с использованием уравнения Майо и Льюиса, кривая б) — с использованием уравнения приведенного в статье.

замещения единицы ЭХГ в конце растущей цепи стирола в 2,6 раза больше скорости присоединения стирола к концу этой цепи.

В связи с вышесказанным интересен тот факт, что при сополимеризации этой пары мономеров в присутствии четыреххлористого олова происходит резкое изменение активностей мономеров и ЭХГ становится намного активнее стирола. Так, при сополимеризации смесей мономеров, содержащих 25 и 75 мол. % ЭХГ, в сополимерах его содержание оказалось соответственно равным 72 и 97 мол. %.

Нами сополимеризована также ОЭ (M_1) с хлоропреном в присутствии хлористого

алюминия (см. рис.). Эти данные удовлетворительно описываются уравнением Майо и Льюиса [4] при $r = 3,0$, $r_2 = 0,3$. Это указывает на то, что ОЭ почти в три раза активнее хлоропрена в данных условиях, независимо от природы концевой группы растущей цепи. Получение сополимера, а не смеси полимеров доказывается тем, что полимер осажден метанолом, в котором растворяется поли-ОЭ. Полученный полимер промывали водой; в воде не было полимера, а элементарный состав полимера после промывки не изменился. Возможность протекания отдельной полимеризации хлоропрена проверялась холостым опытом.

На рисунке экспериментальные данные сопоставлены с теоретически рассчитанными кривыми.

Экспериментальная часть

Получение и очистка ЭХГ и нитрилов и использованные катализаторы описаны в работах [1, 2]. Стирол промыт 10%-ным едким натром, дистиллированной водой, высушен хлористым кальцием, перегнан в токе азота в вакууме, высушен сульфатом кальция и еще раз перегнан в колбу с отверстием для отбора стирола шприцом. Хлоропрен высушен хлористым кальцием и перегнан несколько раз в токе азота из колбы с дефлегматором.

Сополимеризация хлоропрена с ОЭ проведена при 20°C. Реагенты помещены в ампулы шприцом в токе азота. Кроме катализатора прибавлен 0,01 мол. % гидрохинона. Сополимер растворен в дихлорэтане, после удаления катализатора осаждением осажден метанолом и затем переосажден трижды. Он образует очень вязкие растворы.

Сополимеризация со стиролом проведена аналогичным образом без прибавления гидрохинона. В качестве растворителя использован бензол, а как осадитель—метанол или петролейный эфир (в случае окиси этилена). Катализаторы удалены осаждением [1, 2]. Во всех случаях поставлены холостые опыты.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 VII 1966

ՀԵՏԵՐՈՇԼԹԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

VI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՉ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ
ՍՏԻՐՈԼԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է ալլումինիումի իզոպրոպիլատի ազդեցության տակ ստիրոլի (M_1) և էպիքլորհիդրինի համատեղ պոլիմերացումը 70°-ում, որոշված են համատեղ պոլիմերացման հաստատունները $\gamma=3,6$, $r_1=2,5$, $r_2=0,115$ և մածուցիկության սահմանափակ թիվը $[\eta] \frac{d\eta}{dC} = 145$, նույն մոնոմերներն անագի

տետրաէլորիդով համատեղ պոլիմերելիս էպիքլորհիդրինը ստիրոլից ակտիվ է: Էթիլենի օքսիդը ստիրոլի հետ 20 և 70°-ում ալլումինիումի իզոպրոպիլատի ազդեցության տակ տալիս է պոլիէթիլենգլիկոլ: Ստիրոլը ացետա-և բենզոնիտրիլների հետ ալլումինիումի իզոպրոպիլատի, անագի քլորիդի և ալլումինիումի քլորիդի ազդեցության տակ տալիս է համարյա մաքուր պոլիստիրոլ: Ալլումինիումի քլորիդի ազդեցության տակ ստացված է էթիլենի օքսիդի հետ քլորապրենի (M_2) համատեղ պոլիմերը, որոշված են համատեղ պոլիմերացման հաստատունները $r_1=3,0$ և $r_2=0,3$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соедин., 5, 28 (1963); Изв. АН АрмССР ХН, 18, 139 (1965).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соедин., 8, 1321 (1966).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соедин., 9А, 91 (1967).
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
5. А. А. Дургарян, Высокомол. соедин., 9А, 2330 (1967).
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений“, АН СССР, Москва, 1963 г., стр. 323.

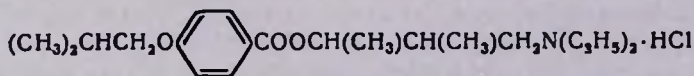
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ *n*-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

XXIV. АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ *n*-ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛЕНОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

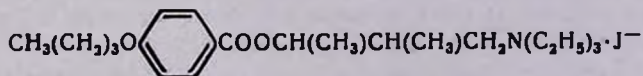
А. Л. МНДЖОЯН, А. А. САРКИСЯН и Н. Е. АКОПЯН

Путем перестановки диалкиламиноалкиленового и алкильного остатков получен небольшой ряд перевернутых аналогов ранее синтезированных аминоксифоров *n*-алкоксибензойных кислот. Данные фармакологических исследований показали, что несмотря на сохранение общих контуров структуры, такая перестановка групп снижает холинолитическую и ганглиоблокирующую активность. Одновременно исчезают коронарорасширяющие и анестезирующие свойства.

Исследованиями, проведенными ранее в области синтеза холинолитиков в ряду аминоксифоров *n*-алкоксибензойных кислот [1], были выявлены некоторые закономерности по связи химического строения с холинолитическими, ганглиоблокирующими и коронарорасширяющими свойствами аминоксифоров, содержащих аминоксифоровый остаток различного строения. Наиболее благоприятными структурами оказались производные α,β -диметил- γ -диалкиламино-пропанолов с *n*-бутильным и изобутильным радикалами в кислотной части молекулы. Два препарата—ганглерон (I) и кватерон (II) в виде хлоргидрата и йодэтилата, соответственно, нашли применение как лекарственные средства, расширяющие коронарные сосуды и понижающие кровяное давление.



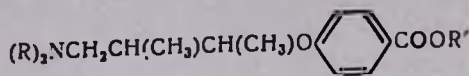
I



II

Биологическую активность препаратов и более длительное их действие, по-видимому, следует приписать строению аминоксифорового фрагмента, благодаря которому аминоксифоры подвергаются более медленному гидролизу, под действием ложной и истинной холинэстераз, чем производные диалкиламиноэтанола.

Представлялось интересным, путем перестановки алкильного и аминоксифорового остатков при сохранении общих контуров молекулы, получить сложные эфиры следующего строения (III):



III

в которых аминспиртовый остаток связан с кислотным простой эфирной связью. Гидролиз этих соединений должен привести к образованию аминокислоты и соответствующих спиртов, что несомненно должно было отразиться на свойствах веществ.

Синтез этих соединений был осуществлен взаимодействием α,β -диметил- γ -диалкиламинопропилхлоридов с алкиловыми эфирами *п*-оксибензойной кислоты в присутствии этилата натрия. Аминоэфиры переводились в растворимые в воде соли (хлоргидраты и йодалкилаты), которые представляют собой некристаллизующиеся подвижные маслообразные продукты.

В экспериментальной части описывается способ получения этилового эфира *п*- α,β -диметил- γ -диметиламинопропоксибензойной кислоты, по примеру которого получены все остальные вещества этого ряда (табл.).

Изучение фармакологических свойств соединений проводилось на кровяном давлении и дыхании наркотизированных кошек. Действие на холинореактивные системы исследовалось на изолированных органах (прямая мышца живота лягушки) и на целом животном (кошка), общее действие и токсичность — на мышцах, анестезирующее — на роговице глаза кролика.

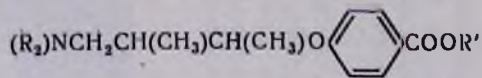
В опытах на прямой мышце живота лягушки определялась способность препаратов изменять тонус и высоту ацетилхолинового сокращения после 10-минутного воздействия препаратов в разведениях $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$. Результаты исследований показали, что вещества не обладают прямым холиномиметическим действием и проявляют никотинолитические свойства, уменьшая, а в отдельных случаях предупреждая появление ацетилхолинового сокращения мышцы; йодалкилаты в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ уменьшают на 50—100%. Изменение углеродной цепи алкильных радикалов (C_1 — C_4) в сложно-эфирной группе не дает значительных сдвигов активности.

Для изучения влияния аминоэфиров на холинореактивные системы в условиях опыта на целом животном определялась способность препаратов изменять гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва и введением ацетилхолина, а также влияние на гипертензивное действие субехолина. В результате оказалось, что хлоргидраты в дозах 0,5—3 мг/кг веса вызывают незначительное понижение кровяного давления; йодалкилаты — в дозе 0,5 мг/кг веса животного (рис. 1). На дыхание вещества в дозах 1—3 мг/кг не оказывают существенного влияния.

В опытах на наркотизированных кошках показано, что аминоэфиры значительно уменьшают гипертензивный эффект и возбуждение дыхания, вызываемое внутривенным введением субехолина. Блокирующее действие хлоргидратов проявляется в дозах 2—3 мг/кг, а у йодалкилатов — в дозе 0,2—0,5 мг/кг веса животного (рис. 1).

Большинство изученных соединений уменьшают гипотензивное действие, вызванное раздражением блуждающего нерва. У хлоргидратов это действие наблюдается при введении их в больших дозах 1—3 мг/кг. Блокирующее действие йодалкилатов сильнее и наступает при введении их в дозах 0,1—1 мг/кг (рис. 2). На наркотизированных кошках препараты в дозах 1—3 мг/кг не изменяют депрессорное действие ацетилхолина, т. е. не проявляют мускаринолитического действия.

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. °C	Давление в мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А п а л л з в %					
								вычислено	найдено	C		H		N	
										вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	C ₂ H ₅	37,8	158—160	2	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ N	1,0741	1,5211	79,72	79,20	68,78	69,01	9,01	9,30	5,01	4,97
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51,4	165—167	2	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ N	1,0483	1,5150	88,96	88,42	70,32	70,60	9,50	9,56	4,55	4,80
CH ₃	C ₃ H ₇	42,8	162—164	2	C ₁₇ H ₂₇ O ₃ N	1,0607	1,5230	84,34	84,50	69,58	69,71	9,27	9,50	4,77	4,57
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	55,7	176—178	2	C ₁₉ H ₃₁ O ₃ N	1,0202	1,5084	93,57	93,99	70,99	71,27	9,71	9,94	4,35	4,71
CH ₃	изо-C ₃ H ₇	52,7	154—156	2	C ₁₇ H ₂₇ O ₃ N	1,0314	1,5100	84,34	85,17	69,58	69,75	9,27	9,31	4,77	4,55
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	50,0	170—172	2	C ₁₉ H ₃₁ O ₃ N	1,0003	1,5020	93,57	94,26	70,99	70,81	9,71	9,94	4,35	4,52
CH ₃	C ₄ H ₉	30,1	169—171	2	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ N	1,0523	1,5190	88,96	88,66	70,32	70,51	9,50	9,72	4,55	4,54
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	52,9	180—182	2	C ₂₀ H ₃₃ O ₃ N	1,0225	1,5100	98,15	98,13	71,60	71,45	9,91	9,67	4,17	4,41
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	26,4	164—166	2	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ N	1,0402	1,5150	88,96	89,12	70,32	70,62	9,50	9,45	4,55	4,57
C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	50,6	168—170	2	C ₂₀ H ₃₃ O ₃ N	1,0061	1,5021	98,15	98,43	71,60	71,61	9,91	9,87	4,17	4,05



Рис. 1. Влияние препарата 8187 (йодметилат изопропилового эфира *п*- α,β -диметил- γ -диметиламинопропоксibenзойной кислоты) и 8183 (йодметилат этилового эфира *п*- α,β -диметил- γ -диэтиламинопропоксibenзойной кислоты) на дыхание, кровяное давление, эффекты субехолина (D_8), и ацетилхолина.

Опыт на наркотизированной кошке (вес 2,6 кг). Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения, отметка времени. Препараты 8187 и 8183 в дозе 0,5 мг/кг понижают кровяное давление и полностью снимают гипертензивный эффект субехолина.

На гипотензивный эффект ацетилхолина не оказывают влияния.

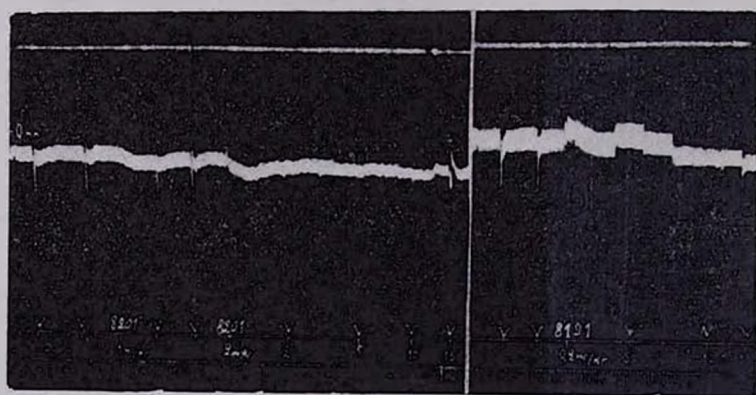


Рис. 2. Влияние препаратов 8201 (хлоргидрата) и 8191 (йодметилата) изобутилового эфира *п*- α,β -диметил- γ -диэтиламинопропоксibenзойной кислоты на гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва.

Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения и раздражение, отметка времени. Хлоргидрат 8201 и йодметилат 8191 первый в дозе 2 мг/кг, второй в дозе 0,2 мг/кг снимают полностью гипотензивный эффект блуждающего нерва на 15 минут.

Анестезирующие свойства хлоргидратов изучались на роговице глаза кролика. Все соединения лишены этих свойств.

В опытах на мышках изучались токсичность и общее действие препаратов. При подкожном введении находились максимальные дозы. Хлоргидраты по сравнению с йодакматами оказались менее токсичны.

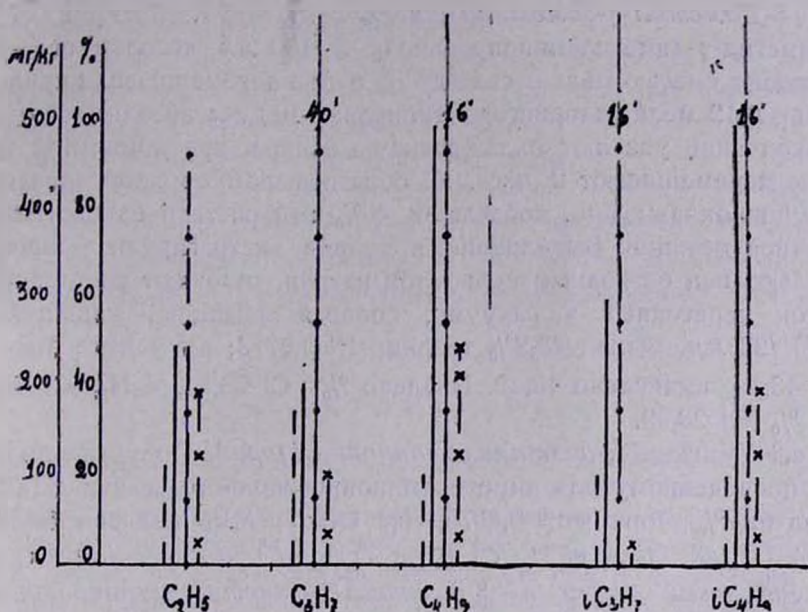


Рис. 3. Изменение никотинолитического действия и токсичности в зависимости от строения. По оси ординат отложены максимальные переносимые дозы препаратов в миллиграммах на килограмм веса и процент снижения ацетилхолинового сокращения прямой мышцы живота лягушки.

По оси абсцисс указано значение алкоксирадикалов.

Токсичность — — — — — аминоксифиры л-алкоксибензойной кислоты. Никотинолитическое — — — — — Токсичность — — — — — алкиловые эфиры л-α,β-диметил-γ-диэтиламинопропоксибензойной кислоты. Никотинолитическое —x—x—x—x—.

Сравнение фармакологических свойств изученных соединений со свойствами α,β-диметил-γ-диалкиламиноэтиловых эфиров л-алкоксибензойных кислот [2] (рис. 3) показывает, что у перевернутых аналогов наблюдается понижение никотинолитической активности. Такая же закономерность наблюдается при сравнении ганглиоблокирующих свойств. Отсутствуют также анестезирующие свойства, в то время как аминоксифиры л-алкоксибензойных кислот проявляют выраженный анестезирующий эффект. Резко понижаются и коронарорасширяющие свойства. Если ганглерон и кватерон в дозе 1—1,5 мг/кг расширяют сосуды в течение 50—60 минут [2], перевернутые аналоги даже в дозе 3—5 мг/кг не обладают аналогичным действием.

Таким образом, указанная перестановка аминоксифиры и алкильного остатков в аминоксифирах л-алкоксибензойных кислот при условии сохранения радикалов без изменений приводит к понижению

активности полученных соединений; при этом понижается также токсичность.

Экспериментальная часть

α,β -Диметил- γ -диметиламинопропилхлорид. Раствор 0,1 моля α,β -диметил- γ -диметиламинопропанола в 150 мл абсолютного эфира охлаждают смесью льда и соли до 0° и при перемешивании приливают раствор 0,12 моля хлористого тионила в 100 мл абсолютного эфира. По окончании удаляют охлаждающую баню и при комнатной температуре перемешивают 2 часа. К образовавшемуся хлоргидрату хлорида, при охлаждении, добавляют 40%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции. Выделившийся хлорид экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $76-77^\circ/22$ мм. Выход 42,2% теории; d_4^{20} 0,8773; n_D^{20} 1,4330; M_{RD} найдено 43,19, вычислено 43,22. Найдено %: Cl 23,35. $C_7H_{16}NCl$. Вычислено %: Cl 23,69.

α,β -Диметил- γ -диэтиламинопропилхлорид. Получают по описанию, приведенному для диметиламинопроизводного; т. кип. $90^\circ/20$ мм. Выход 62,7% теории; d_4^{20} 0,8975; n_D^{20} 1,4437; M_{RD} найдено 52,53, вычислено 52,56. Найдено %: Cl 19,66. $C_9H_{20}NCl$. Вычислено %: Cl 19,94.

Этиловый эфир n - α,β -диметил- γ -диметиламинопропоксibenзойной кислоты. Готовят алкоголят из 50 мл абсолютного этанола и 0,104 г-ат натрия. При перемешивании приливают раствор 0,1 моля этилового эфира n -оксибензойной кислоты в 70 мл абсолютного этанола и затем, медленно, в течение 30-40 минут, раствор 0,1 моля свежеперегнанного α,β -диметил- γ -диметил-аминопропилхлорида в 50 мл абсолютного спирта. Нагревают 5 часов, отгоняют спирт, к остатку приливают воду и экстрагируют эфиром выделившийся маслянистый слой. Эфирный раствор высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 X 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՂԱԿՕՔՍԻՐԲՆԵԶՈՑԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIV. ա-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԱԿԻԼԵՆՕՔՍԻ-ԲՆԵԶՈՑԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԿԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵԶՈՑԱՆ, Հ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ն. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

ա-ԱԿՕՔՍԻՐԲՆԵԶՈՂԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ ԿԱՊԱՐՈՎԱԾ ՀԵՏԱԳՈՒՄԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀՈՄՈԴՈԳԻԱԿԱՆ ՉԱՐՔԵՐՈՒՄ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՎԵՅԻՆ ՄԻ ՉԱՐՔ ՕՐԻՆԱՀԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐ ՆՐԱՆՑ ԿԱՌՈՑՈՎԱԾՔԻ և ԽՈԼԻՆԱԽԻՒՄԻԿ,

դանդիխաները բոկադալի ենթարկելու և սրտի պսակաձև անոթները լալնացնելու հատկությունների միջև:

Ներկա հոգվածում նկարագրվում են պ-դիալիլամինալիլենօքսիբենզոլական թթուների սինթեզը և ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրության արդյունքները: Այս միացությունները հանդիսանում են վերը նշված պրեպարատների «շրջված» անալոգները:

Այս տիպի միացությունները (աղյուսակ) սինթեզվել են դիամինոպրոպիլ-քլորիդների և պ-օքսիբենզոլական թթվի ալիլալին էսթերների փոխադրեցությամբ, նաարիումի էթիլատի ներկալությամբ: Սրանց լուծելի աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ միացությունները զուրկ են խոլինոմիմետիկ հատկություններից և օժտված են նիկոտինոլիտիկ ակտիվությամբ, իջեցնելով, իսկ առանձին դեպքերում, հանելով մկանների աջատիլխոլինալին կծկումները: $1 \cdot 10^{-6}$ անգամ նոսրացված լողալիլատները վերացնում են աջատիլխոլինի կոնտրակտուրան $50-100\%$ -ով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, А. Н. Оганесян, М. Т. Григорян, В. Е. Бадалян, Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян, ДАН АрмССР, 18, 7, 39, 75 (1954); 19, 85 (1954); 21, 27, 121 (1955); 24, 105 (1957); 27, 161 (1958); 30, 287 (1960); 31, 161 (1960); 33, 21 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 163 (1963).
2. Н. Е. Акопян, Диссертация, Ереван, АН АрмССР, 1954; В. М. Самвелян, Диссертация, Ереван, АН АрмССР, 1954; А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Н. Е. Акопян, сборник „Ганглерон и опыт его клинического применения“, АН АрмССР, Ереван, 1959, стр. 13, 51; А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Сборник „Кватерон и опыт его клинического применения“, АрмССР, Ереван, 1966, стр. 7; Н. Е. Акопян, Р. А. Алексанян, Фармакология и токсикология, 23, 4, 316 (1960).
3. G. W. K. Cavill, J. M. Vincent, J. Soc. Chem. Ind., 66, 175 (1947), [C. A., 41, 7615h (1947)].

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

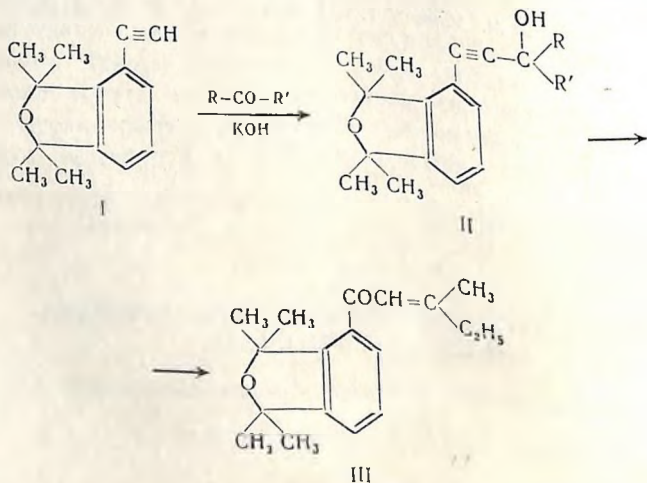
ХІ. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЭТИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛФТАЛАНА

С. А. ВАРТАНЯН, Г. А. МУСАХАНЯН и А. Э. АГЛЯН

В условиях реакции Фаворского получены карбинолы (II) путем конденсации 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) с масляным альдегидом и некоторыми кетонами. Аминометилированием фталана (I) получен амин (IV), гидрированием последнего получен предельный амин (V). Из фталана (I) получены кислоты (VI и VII) и 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталанил-4)-диацетилен (IX).

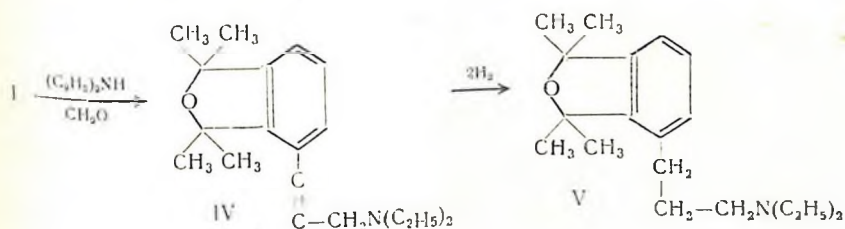
Реакция конденсации ацетиленовых соединений с карбонилсодержащими соединениями являлась предметом многих исследований, однако до настоящего времени не была изучена конденсация этинилфталанов с альдегидами и кетонами в ацетиленовые спирты фталанового ряда.

Оказалось, что в условиях реакции Фаворского [1] 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (I) гладко конденсируется с ацетоном, метилэтилкетонам, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном, циклогексаноном и масляным альдегидом с образованием ожидаемых спиртов (II).

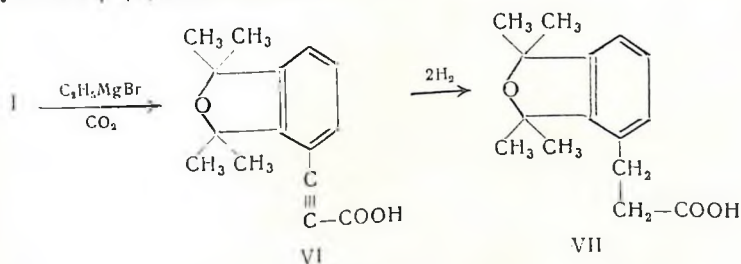


Показано, что изомеризация [2] полученного спирта (II, R=CH₃, R'=C₂H₅) протекает аналогично изомеризации винилацетиленовых спиртов с образованием соответствующего α,β-непредельного кето

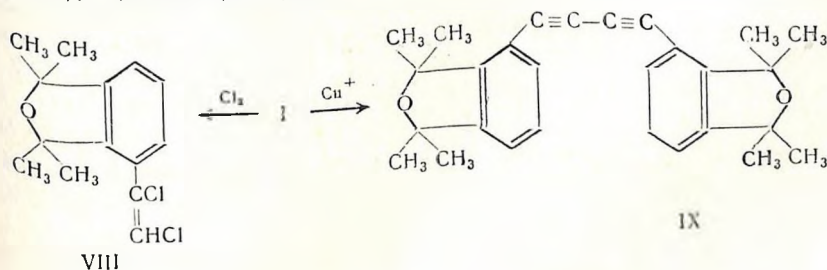
(III). Строение последнего доказано с помощью ИК спектра. Обнаружено поглощение при частоте, характерной для карбонильной группы (1617 см^{-1}), сопряженной с кратной связью (1613 см^{-1}). Установлено, что 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (I) вступает в реакцию [3] с диэтиламиноом, образуя 4-диэтиламиноэтилэтинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IV). Последний гидрируется в растворе спирта в присутствии платинового катализатора; получается 4-диэтиламинопропил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V).



С помощью реакции Поинча из 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) получена β -(1,1,3,3-тетраметилфталан)-пропионовая кислота (VI), при гидрировании которой поглощается две молекулы водорода и получается β -(1,1,3,3-тетраметилфталан)-4-пропионовая кислота (VII).



В сухом четыреххлористом углероде к 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталану присоединяется одна молекула хлора, образуя 4- α,β -дихлорвинил-1,1,3,3-тетраметилфталан (VIII). В присутствии однохлористой меди и пиридина в растворе метилового спирта при 0° из 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) получен 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталан)-4-диацетилен (IX) [4].



Строение диацетиленов (IX) доказано с помощью ИК спектра. В спектре обнаружено поглощение при 2220 см^{-1} , 2142 см^{-1} , характеризующее диацетиленовую группу.

Экспериментальная часть

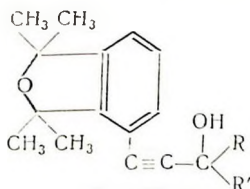
Конденсация 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана с кетонами и масляным альдегидом. Смесь 10 г порошкообразного едкого кали и 150 мл сухого эфира охлаждалась до -5° и по каплям прибавлялось 0,05 моля 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) в 15 мл сухого эфира. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа, затем охлаждалась до -7° , по каплям вносилось 0,15 моля кетона и оставлялась на ночь. На следующий день реакционная смесь охлаждалась до -5° и подвергалась гидролизу 100 мл воды. Водный раствор экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния. После отгонки эфира получались соответствующие карбинолы, константы, которых приведены в таблице.

Изомеризация карбинола (II, $R = \text{CH}_3$; $R' = \text{C}_2\text{H}_5$). Смесь 5 г карбинола, 10 мл сухого метанола, 0,5 г сернистой ртути и незначительного количества пирогаллола нагревалась на водяной бане при 45° в течение 2,5 часов. Затем прибавлялось еще 0,2 г сернистой ртути, после чего смесь нагревалась при 80° в течение 12 часов. Избыток метанола отгонялся на водяной бане при температуре не выше 45° , в небольшом вакууме. Продукт реакции нейтрализовался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой и сушился сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 3,1 г (62%) кетона (III), т. кип. $144-146^\circ$ при 2 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5320; мутная неподвижная жидкость. Найдено %: C 78,94; H 8,7. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено %: C 79,41; H 8,82.

Аминометилирование 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Из 4,9 г параформа и 17 мл диэтиламина обычным способом получился метилоламин. К полученному раствору добавлялись 29 г (0,1 моля) 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 80 мл диоксана, содержащего 3 г хлорного железа. Реакционная масса кипятилась при $80-90^\circ$, в течение 24 часов, затем нейтрализовалась 5 н соляной кислотой при охлаждении. Диоксан и часть воды удалялись в вакууме при нагревании не выше 50° . Основание выделялось концентрированным раствором аммиака, экстрагировалось эфиром, сушилось поташом. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 17 г (83,5%) 4-диэтиламинометилэтинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV), т. кип. $152-154^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 0,9836; M_R найдено 88, вычислено 87,72. Найдено %: N 5,07. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено %: N 4,8. **Пикрат** плавится при $167-168^\circ$ (из спирта). Найдено %: N 10,89. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено %: N 10,89.

Гидрирование 4-диэтиламинометил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV). 7 г амина гидрировалось в 20 мл сухого этилового спирта.

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. в С.м.м	Т. пл. в °С	Молеку- лярная фор- мула	С в %		Н в %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	76,3	—	153—154	C ₁₇ H ₂₂ O ₂	78,66	79,09	8,57	8,5
CH ₃	C ₂ H ₅	82,3	—	120—121	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	79,50	79,4	9,04	8,7
		81,9	—	143—144	C ₂₂ H ₂₈ O ₃	76,74	76,4	8,94	8,77
	пента- тилен	41,6	—	126—127	C ₃₀ H ₂₆ O ₂	80,47	80,53	8,25	8,03
C ₃ H ₇	*H	74,9	85—87,3	—	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	79,64	79,4	8,95	8,8

* n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 0,9771.

в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,3 л водорода. После отгонки спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 4,5 г (63,2%) 4-диэтиламинопропил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V). Т. кип. 103—105° при 3 мм, n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9447; M_{R_D} найдено 90,13, вычислено 89,72. Найдено %: N 4,36; C₁₉N₃NO. Вычислено %: N 4,84. Хлоргидрат плавится при 169—170° (из спирта). Найдено %: Cl 10,47. C₁₉H₃₂ClNO. Вычислено %: Cl 10,91.

Получение β-1,1,3,3-тетраметилфталан-4-пропиоловой кислоты (VI). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 3,6 г магния и 17 г бромистого этила в 100 мл сухого эфира, через капельную воронку прибавлялось 15 г 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) в 25 мл сухого эфира. Реакционная смесь оставлялась на ночь. На следующий день, охлаждая реакционную колбу ледяной водой, пропускался сухой углекислый газ в течение 3 часов. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа, после чего оставлялась на ночь. Смесь, охлаждаемая до -5°, гидролизовалась 20%-ной соляной кислотой, экстрагировалась эфиром, экстракт сушился сульфатом магния. После отгонки эфира остаток кристаллизовался. Получено 10,3 г (86,6%) β-(1,1,3,3-тетраметилфталан-4)-пропиоловой кислоты. Т. пл. 193—194° (из спирта). Найдено %: C 73,59; H 6,60; C₁₅H₁₆O₃. Вычислено %: C 73,73; H 6,56.

Серебряная соль; найдено %: Ag 30,3; C₁₅H₁₅O₃Ag. Вычислено %: Ag 30,76.

Гидрирование β -(1,1,3,3-тетраметилфталанил)-4-пропиоловой кислоты (VII). 2 г кислоты гидрировались в 15 мл сухого спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 0,5 л водорода. После отгонки спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 1,8 г (90%) β -(1,1,3,3-тетраметилфталан)-4-пропионовой кислоты. Т. кип. 140—142° при 2 мм, n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,0278. M_{RD} найдено 71,31, вычислено 68,85. Найдено %: Ag 30,94; $C_{13}H_{19}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 30,42.

Хлорирование 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII). Через смесь 25 г 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 100 мл сухого четыреххлористого углерода, охлаждаемую ледяной водой, пропущен ток хлора в течение 5 часов. Реакционная смесь оставлена на ночь. Затем после отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток разгонялся в вакууме. Получено 24 г (70,6%) 4- α,β -дихлор-1,1,3,3-тетраметилфталана. Т. кип. 160—162° при 6 мм, n_D^{20} 1,5470. Т. пл. 84—85° (из спирта). Найдено %: Cl 25,82; $C_{14}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 26,20.

Получение 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталан-4-ил)-диацетилена (IX). В трехтубусную колбу помещены 1 г однохлористой меди, 1,2 г пиридина и 35 г метанола. При перемешивании при 0° в течение 5 часов в реакционную смесь по каплям внесено 10 г 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) при одновременном умеренном пропускании кислорода. Смесь оставлена на ночь. Затем прибавлено 200 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Смесь экстрагирована эфиром, промыта раствором соды, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток кристаллизован. Получено 9,5 г (95,5%) 1,4-бис-(1,1,3,3-тетраметилфталан-4-ил)-диацетилена. Т. пл. 165—166° (эфира). Найдено %: C 84,04; H 7,7; $C_{28}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 84,3; H 7,53.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 X 1966

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XI. 4-ԷԹԻՆԻԼ-1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼՖՏԱԼԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԱՌՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՌՍԱՆՅԱՆ և Հ. Է. ԱՂԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ Զավորակուռ ռեակցիայի պայմաններում 4-էթին-1,1,3,3-տետրամեթիլֆտալանը (I), կոնդենսվում է ացետոնի, մեթիլէթիտոնի, 2,2-դիմեթիլպրոպանոն-4-ի, ցիկլոհեքսանոնի և կարագալդեհիդի առաջացնելով ացետիլենային երրորդային և երկրորդային սպիրտները Ստացված սպիրտի ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) իզոմերացմամբ ստացված է

մապատասխան հապեցած կետեր (III): 4-էթինիլֆտալանը (I) սեակցիալի մեջ է մտնում գիէթիլամինի հետ, տալով համապատասխան ացետիլենային ամինը (IV), որի հիդրոմով ստացված է հապեցած ամինը (V):

Իոցիչի սեակցիալով 4-էթինիլֆտալանը (I) սեակցիալի մեջ է մտնում ամիաթիմվի հետ, տալով ացետիլենային կարբոնաթթու (VI), որի հիդրոմով ստացված է համապատասխան հապեցած թթուն (VII):

Չոր ամիաթնի տևարաբերիչի լուծույթում 4-էթինիլֆտալանին (I) միացված է քլորի մեկ մոլեկուլ և ստացված է 4-էթինիլֆտալանի դիքլորիդը (VIII): 4-էթինիլֆտալանից մեթանոլի լուծույթում պղնձի մոնոքլորիդի և պերիդինի ներկայությամբ լավ ելքերով ստացված է ֆտալանի դիացետիլենային միացությունը (IX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, Н. Скосаревский, ЖРХО, 32, 695 (1900); С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).
2. А. Н. Елизарова, Н. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 223; Н. Н. Назаров, В. М. Романов, там же 1940, 559.
3. Н. Н. Назаров, Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 335.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Усп. хим., 28, 1058 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.1+621.791

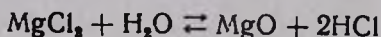
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ СВАРАНЦСКОЙ
ЖЕЛЕЗО-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ
ОБОГАЩЕНИЕМ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙV. ПЕРЕРАБОТКА СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХВОСТОВ
ГИДРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМА. А. АЛЧУДЖАН, А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. Г. САРКИСЯН,
Л. А. АКОПЯН и Б. О. БУДАГЯН

Схема переработки солянокислых растворов „хвостов“, получающихся обогащением Сваранцской железо-оливинитовой руды магнитной сепарацией, предусматривает выделение бишофита с одновременным получением соляной кислоты, которая по схеме должна находиться в цикле. Получающаяся в процессе активная двуокись кремния, кроме многочисленных применений, может быть в частности использована для получения метасиликата натрия, что значительно удешевит конечные продукты. Рассматривается экономическая целесообразность процесса на основании предварительных технико-экономических расчетов.

В работах [1,2] нами указывалась целесообразность комплексной переработки Сваранцской (Арм. ССР) железо-оливинитовой руды, содержащей сравнительно небольшие количества железа и значительные количества магния. Такое же мнение высказывается в статье [3].

При магнитной сепарации руды основная часть магния и около 30% железа переходят в хвосты. Вместе с тем получают не очень богатые железом концентраты. Комплексная переработка этой руды сделала бы экономически более целесообразной эксплуатацию названного рудного месторождения.

Нами было начато изыскание методов химической переработки хвостов от обогащения сваранцской руды. Некоторые результаты опубликованы в статьях [2,4,5,6]. По описанным в этих статьях методам руда разлагается минеральными кислотами, полученные растворы, содержащие соли железа, магния, алюминия, никеля и других металлов, перерабатываются карбонатом аммония или поташом. При этом получают богатые железом концентраты, никель-кобальтовый концентрат, нерастворимый остаток, состоящий в основном из активной двуокиси кремния (уд. пов. 345 м²/г), окись магния (или соли магния), удобрения. Способы переработки хвостов, очевидно, следует связывать с масштабом проектируемого производства. При очень больших масштабах производства потребуются большие количества минеральных кислот, изыскание которых может представить проблему. Поэтому следует изучить пути химической переработки хвостов, не требующие больших количеств кислот, однако включающие кислотное разложение хвостов, обеспечивающее максимальное извлечение магния и других составных частей хвостов. Основа такого метода существует и заключается в гидролизе хлористого магния, протекающем по общему уравнению:



Гидролиз хлористого магния с целью получения окиси магния изучался Бергманом, Обуховым и др. [7], позднее Пельшем и другими авторами.

За рубежом существует промышленное производство окиси магния гидролизом хлористого магния [8, 9]; в одном случае хлористый магний получается разложением оливинитов соляной кислотой [9].

Так как хвосты Сваранцской железо-оливинитовой руды в основном состоят из оливинитов, то вполне целесообразным может оказаться метод химической переработки этих хвостов по схеме:

- 1) разложение хвостов соляной кислотой;
- 2) дробное осаждение из полученного солянокислого раствора ионов железа (лучше с предварительным окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$);
- 3) выделение никеля и кобальта при определенном pH раствора;
- 4) выпаривание раствора хлористого магния и выделение бишофита по существующей технологии или высаливание из раствора хлористого магния хлористым водородом по методу, разработанному Обуховым и Лавровым [7, стр. 81]

5) гидролиз бишофита в кипящем слое по методу ВНИГИ с целью получения металлургической окиси магния, а возможно и легких видов магнезии для резиновой промышленности, что требует специального изучения;

6) возврат соляной кислоты в цикл для растворения хвостов.

При такой схеме переработки хвостов потребуются лишь такие количества соляной кислоты, которые необходимы для возмещения производственных потерь.

Наряду с окисью магния при такой переработке 1) из хвостов извлекается все железо в виде богатых концентратов, содержащих 60 и выше процентов железа, а при обработке щелочью—даже 70%, 2) получают концентраты никеля и кобальта и 3) нерастворившийся в кислоте остаток, состоявший в основном из аморфной SiO_2 [10, 11], которая найдет разнообразное применение.

Таким образом, по предлагаемой схеме все составные части хвостов практически полностью будут использованы. По сравнению с предыдущими вариантами, описанными в работах [4, 5], в этом случае не будут получаться удобрения.

Предлагаемый метод может значительно облегчить решение вопроса о целесообразной комплексной переработке сваранцской руды и ее практического использования.

Экспериментальная часть

Оптимальные условия растворения хвостов в соляной кислоте нами подробно изучены ранее, и полученные данные приведены в работе [2]. В таблице приведен состав получающихся фильтратов.

Таблица

Состав фильтратов, получающихся при растворении хвостов в соляной кислоте

Уд. вес в г/см ³	Содержание ионов в г/л			Солевой состав							
				в г/л				в %			
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	FeCl ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	MgCl ₂	FeCl ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	MgCl ₂
1,25	20,7	20,0	62,0	46,8	58,2	16,7	244	3,7	4,6	1,3	19,5
1,29	22,8	19,6	68,5	51,9	58,0	32,0	270	4,0	4,5	2,5	20,9
1,29	20,0	20,0	70,4*	46,0	58,0	20,0	278	3,6	4,6	1,9	21,5

* В пересчете на MgO составляет 117,2 г/л.

Установлено, что в случае промывания нерастворившегося в кислоте остатка (Ж:Т = 6:1) объемом воды, равным объему фильтрата, 99% извлеченного железа и магния оказывается в фильтрате и промывных водах.

В работах [4,5] выделение ионов железа, алюминия и т. п. производилось карбонатом аммония или поташом. В предлагаемом варианте для выделения этих ионов, вероятно, целесообразно не применять подобные осадители, в частности, чтобы не завозить новое сырье, а вести осаждение окисью магния, получающейся в данном процессе [12]. Соответствующие опыты, описываемые ниже, дали положительные результаты.

В этом случае, по расчету применительно к растворам таблицы, около 30% получающейся окиси магния будет находиться в обращении (в случае, если двухвалентное железо будет окислено).

Для этих же целей можно использовать обожженные при 650°C хвосты, содержащие 8% несвязанной окиси магния. Нами проверен этот вариант. При этом, если для приготовления раствора использовались 10 г хвостов, то для выделения R₂O₃ расходуется 20 г хвостов. При обработке кипящего солянокислого раствора обожженным хвостом 96,3% железа из раствора выделяется в осадках. Количество MgO, остающейся в растворе, составляет 98%, в расчете на MgO, находившуюся в растворе, и 8% несвязанной MgO в обожженном хвосте.

Несомненно, значительно лучшие результаты получаются при использовании соответствующих сортов серпентинитов, которые после обжига содержат значительные количества несвязанной окиси магния (определяемой по извлечению хлористым аммонием).

В специальном опыте изучены возможности выделения ионов железа, алюминия и др. R₂O₃ действием MgO, без предварительного окисления и с предварительным окислением Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺.

Результаты опытов приводятся ниже.

Опыт 1. Осаждение R₂O₃ без окисления Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺ В 100 мл раствора, содержащего ионы железа и др. R₂O₃ (в количестве 53,21 г/л

Опыт 2. В этом случае осаждение R_2O_3 производилось после предварительного окисления $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ перекисью водорода и очень небольшими количествами азотной кислоты. Окись магния вводилась в раствор при $80^\circ C$ и тщательном перемешивании.

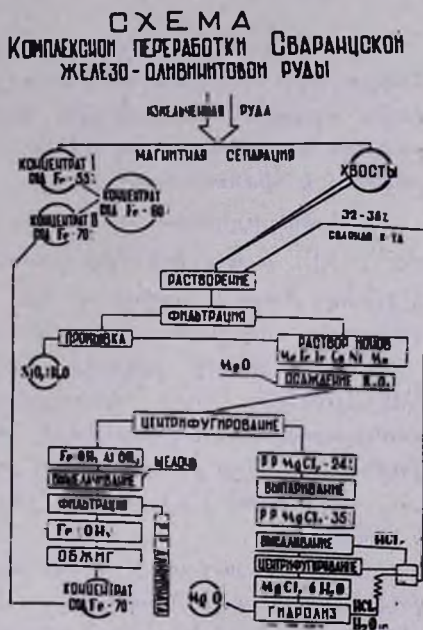
СХЕМА
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ЖЕЛЕЗО-ОЛОВЯННОВОЙ РУДЫ

КОМПЛЕКСНАЯ РУДА

Технологические показатели процесса переработки хвостов гидролизным методом. На рис. приводится схема гидролизного ме

1). 23—25 руб. за тонну без организации производства силиката натрия на базе получающейся активной двуокиси кремния, 2) во много раз дешевле при переработке получающейся активной двуокиси кремния в метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) или жидкое стекло.

Поступило 28 XII 1965



ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱԹ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՑԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՐԲ ՀԱՐՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԶԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄԵՇԱԿՈՒՄ

V. ՊՈԶԵՐԻ ԱՂԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆՖԵՐԵՆԻ ՎԵՐԱՄԵՇԱԿՈՒՄԸ ՀԻՄՆՈՒՄԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա. Ն. ԱԼԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԱԶՅԱՆ, Ա. Գ. ՏԱՐԿՍՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱՆՈՒՄԱՆ և Բ. Ն. ԲՈՆՈՄԱՐՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցույց էինք տվել, որ Սվարանցի երկաթօլիվինիտային հանքաքարի մագնիսական զտմամբ հարստացված պոչերը աղաթթվում լուծելիս ստացվում է երկաթի, ալյումինիումի և մագնեզիումի քլորիդների լուծույթ և միաժամանակ թթվում չլուծվող մնացորդ, որն իրենից ներկայացնում է հիմնականում SiO_2 :

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ լուծույթից Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} և այլ իոններից լուծույթը մաքրվում է, երբ այն մշակվում է MgO -ով, թույլ է տրված որ Fe^{++} մաքրելու համար ավելի հարմար է այն նախապես օքսիդացնել, այնուհետև մշակել մագնեզիումի օքսիդով:

Մագնեզիումի քլորիդի մաքուր լուծույթից ստացվում է բիշոֆիտ ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), որի հիդրոլիզով ստացվում է մագնեզիումի օքսիդ, մետալուրգիական նպատակների համար և խիտ աղաթթու, որը վերադարձվում է ցիկլ, նոր բաժին պոչեր լուծելու համար:

Անջատված R_2O_3 -ի մեջ (չոր վիճակի վրա հաշված) երկաթը կազմում է $\sim 63\%$:

Թթվում անլուծելի մնացորդը (SiO_2) լուծվում է հիմքերում և ստացվում է նատրիումի մետասիլիկատ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), հեղուկ ապակի, որը հանդիսանում է հումք՝ ապակու արտադրության համար, լցանյութ բարձր որակի ցեմենտների արտադրության համար և այլն: Մշակված է համապատասխան տեխնոլոգիական սխեմա և ցույց է տված նրա տնտեսական շահավետությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Ալիսյան, Բ. Օ. Բուդյան, Ա. Ա. Գյուլազյան, Науч. техн. сборник. Госуд. комитета по координации научно-исследовательских работ при Совете Министров АрмССР (серия геология, горное дело и металлургия) 1, 29 (1962).
2. Ա. Ա. Ալիսյան, Ա. Ա. Գյուլազյան, Բ. Օ. Բուդյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 577 (1964).
3. Ջ. Ն. Ալվերդյան, «Հայաստանի ժողովրդական տնտեսություն», № 4, 32 (1964).
4. Ա. Ա. Ալիսյան, Ա. Ա. Գյուլազյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 315 (1965).
5. Ա. Ա. Ալիսյան, Ա. Ա. Գյուլազյան, Մ. Ա. Աշիկյան, Арм. хим. ж., 19, 298 (1966).
6. Ա. Ա. Ալիսյան, Ա. Ա. Գյուլազյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 96 (1965).

7. Использование хлористого магния. сборник работ лаборатории ГИПХ, вып. 25, 1934 г. под редакцией А. Г. Бергмана и А. П. Обухова.
8. R. B. Norden, Chemical Engineering, 63, 346 (1956).
9. B. George, W. Pawel, J. Am. Cer. Soc., 28, 360 (1945).
10. М. К. Курдеванидзе, Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1965 г.
11. С. В. Терпугов, А. М. Тиктина, ЖХП, 14, 332 (1937).
12. М. В. Дарбинян, Р. У. Погосян, Изв. АН АрмССР, Естест. науки, № 4, 19—30 (1945).

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРА—Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Е. АКОПЯН и З. К. ГУБИЕВА

Изучен процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в бикарбонатной системе в присутствии эмульгатора натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Исследована окислительно-восстановительная система полимеризации винилацетата в присутствии смешанных эмульгаторов: натрий-карбоксиметилцеллюлозы и ОП-7. Показано, что пленки, полученные на основе вышеуказанной эмульсии, обладают повышенной механической прочностью и водостойкостью.

В последние годы широкое применение получили водные дисперсии различных синтетических полимерных материалов. Такой интерес к этим материалам объясняется тем, что они очень удобны для применения непосредственно в том виде, в каком они получаются, а также рядом ценных свойств, которыми они обладают.

Среди дисперсий синтетических полимеров одно из ведущих мест отводится поливинилацетатной водной дисперсии, ввиду ее способности образовывать пленку при высыхании, хорошей совместимостью с пигментами и наполнителями, повышенной светостойкостью и другими ценными свойствами.

Поливинилацетатные водные дисперсии широко применяются в строительстве для изготовления полимерцементных бетонов, бесшовных монолитных полов [1,2], в лакокрасочной промышленности для получения вододисперсионных красок, в текстильной, полиграфической промышленности и в других областях народного хозяйства. В деревообрабатывающей промышленности для склеивания древесины, наряду с казеиновыми клеями стали применять также и водные дисперсии поливинилацетата. Совмещение же обоих клеев непосредственным смешением невозможно, т. к. при этом наступает коагуляция связующих [4, 6].

В промышленности поливинилацетатная водная дисперсия получается эмульсионной полимеризацией винилацетата в окислительно-восстановительной системе в присутствии эмульгатора-стабилизатора—поливинилового спирта, содержание которого в получаемой дисперсии составляет 3,5—4,0%. Наличие таких количеств поливинилового спирта в системе приводит как к повышению себестоимости, так и понижению водостойкости покрытий, получаемых на ее основе.

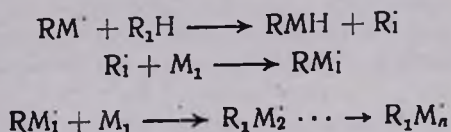
Одной из причин пониженной водостойкости покрытий является то, что поливиниловый спирт, оставаясь в покрытии после завершения процесса пленкообразования, при воздействии на него воды постепенно растворяется, ухудшая при этом качество покрытия.

Иногда для повышения водостойкости покрытий, получаемых на основе поливинилацетатных дисперсий пытаются при помощи различных добавок связать имеющийся в дисперсии поливиниловый спирт [7]. Однако, подобные попытки связаны с дополнительной обработкой поливинилацетатной дисперсии. В связи с этим особый интерес представляет разработка новых систем эмульсионной полимеризации винилацетата [8].

лами, в зависимости от их характера и концентрации замедляют или подавляют полимеризацию винилацетата.

Наличие в системе небольших количеств ацетальдегида не вызывает заметного уменьшения скорости полимеризации винилацетата, но, реагируя с растущим свободным радикалом, он обрывает реакцию роста полимерной цепи с одновременным образованием нового свободного радикала, служащего центром роста новой полимерной цепи. Таким образом, ацетальдегид является переносчиком цепи, т. е., обрывая материальную цепь, он не обрывает кинетической, играя роль регулятора.

Передача цепи через молекулу ацетальдегида протекает по схеме



В случае применения окислительно-восстановительной системы, в которой процесс полимеризации начинается при рН среды 3—4, снижение значения его по ходу полимеризации не наблюдается.

Экспериментальная часть

При исследовании бикарбонатной системы был проведен ряд опытов по определению оптимальных условий полимеризации винилацетата с целью получения водных дисперсий, обладающих необходимыми свойствами. Методика проведения опытов заключалась в следующем: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружалась водная фаза, состоящая из дистиллированной воды—100 в. ч., эмульгатора—0,624 в. ч., которая нагревалась до 60°C. Затем при постоянном перемешивании к водной фазе добавлялась по каплям первая порция винилацетата и раствор инициатора—персульфата аммония (4,5 в. ч. 4%-ного раствора). Остальная часть винилацетата подавалась в три приема через каждый час. Общее количество мономера составляло 100 в. ч., температура полимеризации поддерживалась не выше $60 \pm 1^{\circ}$. О завершении процесса судили по содержанию мономера в системе, которое определялось при помощи реактива Кауфмана. Одновременно измерялось также изменение рН среды по ходу полимеризации винилацетата. Результаты определений изображены в виде графика (рис. 1). Независимо от содержания эмульгатора—натрий-карбоксиметилцеллюлозы в системе полимеризация винилацетата начинается при рН равном 6,8 и по мере снижения его значения до 5,0—5,2 наступает коагуляция получаемых латексов. С целью поддержания рН среды в желаемых пределах, в полимеризационную систему добавлялся 5%-ный раствор аммиака. При добавлении аммиака удавалось предотвратить коагуляцию.

Для изучения влияния концентрации эмульгатора на свойства получаемых ПВА дисперсий были взяты следующие количества Na -карбоксиметилцеллюлозы: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0% от водной фазы.

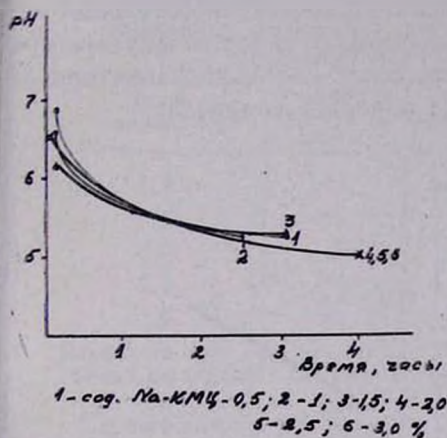


Рис. 1. Зависимость pH латекса от содержания натрий-карбоксиметилцеллюлозы.

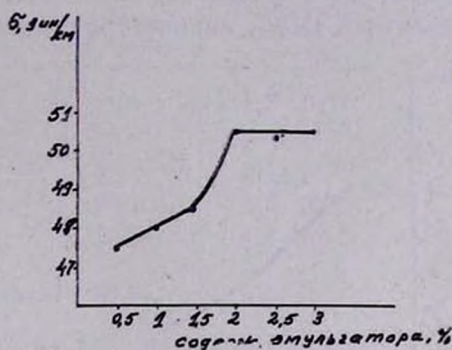


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения от содержания эмульгатора.

Были определены размеры частиц, поверхностное натяжение, сухой остаток, уд. вес полученных латексов. Результаты этих определений приведены на рисунках 2 и 3. Из данных рисунка 2 видно, что с увеличением концентрации эмульгатора увеличивается поверхностное натяжение латексов и начиная с концентрации выше 2,0%, остается постоянным, равным 50,5 дин/см². Это объясняется тем, что с увеличением содержания эмульгатора в водной фазе увеличивается количество мыла, адсорбированного частицами полимера. Повышение концентрации эмульгатора выше 2,0% не приводит уже к увеличению поверхностного натяжения, т. к. вся поверхность частиц полимера полностью насыщена адсорбированными молекулами мыла. Кроме того, из рисунка 3 видно, что увеличение концентрации эмульгатора приводит к уменьшению среднего диаметра ($\bar{D}$) частиц латекса причем, для концентрации от 0,5 до 1,5% изменение размеров полимерных частиц почти не происходит. Это можно объяснить тем, что несмотря на изменение количества мицеллярно растворенного мыла не происходит заметного изменения числа активных центров полимеризации и поэтому число полимерных частиц и их размеры меняются незначительно. При концентрации эмульгатора 2,0% увеличивается мицеллярная растворимость последнего, что вызывает резкое изменение числа активных центров, т. е. приводит к уменьшению размеров полимерных частиц и к увеличению агрегативной устойчивости латекса. Однако, следует отметить, что введение NH_4OH в систему для поддержания pH среды в пределах 6,6—6,8 приводило к ухудшению внешнего вида полученных из дисперсий пленок. Пленки, получаемые из подобных дисперсий, со временем приобретали желтую окраску.

Ввиду этого, для предотвращения дальнейшего окрашивания пленок, а также потерь винилацетата вследствие гидролиза последнего в процессе полимеризации в бикарбонатной системе, в дальнейшем наши исследования были проведены на окислительно-восстановительной системе, активируемой сернокислым железом. В качестве эмульгатора в исследуемой системе использовалась смесь Na-карбоксиметилцеллюлозы и ОП-7, инициатором служила перекись водорода.

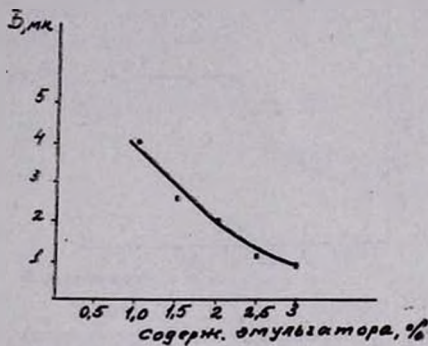


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра частиц от содержания эмульгатора.

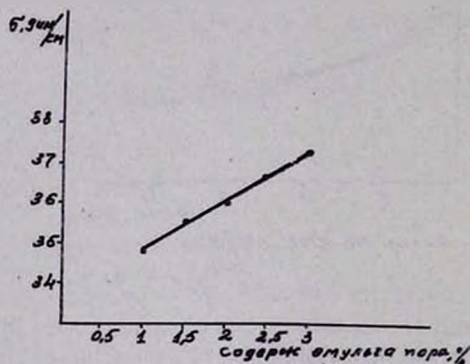


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от содержания эмульгатора.

Проводился ряд опытов по определению влияния различных компонентов, входящих в состав системы, а также по выбору оптимальных условий для ведения процесса полимеризации винилацетата. Методика проведения экспериментов по исследуемой системе была выбрана аналогично предыдущей. Были проведены исследования по изучению свойств поливинилацетатных дисперсий в зависимости от изменения концентрации Na-карбоксиметилцеллюлозы (от 0,5 до 3% по отношению к мономеру) при постоянном содержании эмульгатора ОП-7 в системе (1% от мономера). Для полученных дисперсий были определены сухой остаток, уд. вес, величина поверхностного натяжения и размеры частиц полимера. Результаты этих определений приведены на рисунках 3 и 4.

Как видно из данных (рис. 3 и 4) увеличение концентрации эмульгатора в водной фазе приводит к увеличению поверхностного натяжения и к уменьшению размеров частиц латекса.

О возможности использования дисперсии судили по качеству пленок, отлитых из вышеуказанных латексов, пластифицированных дибутилфталатом (15% от полимера).

Отливку пленок производили на тщательно очищенных стеклах, путем заливки определенного количества дисперсии, с целью получения пленок одинаковой толщины. Пленки высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Затем из полученных пленок вырезались образцы для определения кинетики набухания пленок в воде,

водопроницаемости, предела прочности при растяжении и относительного удлинения.

Результаты этих испытаний приведены в таблице и на рисунке 5.

Таблица

Зависимость физико-механических свойств пленок от содержания эмульгатора—На-карбоксиметилцеллюлозы

Конц. эмульг., %	Разрывная прочность, кгс/см ²	Относит. удлинен., %	Водопогл. за 24 час.	Водопроницаемость, г/см·час.
1,0	57	510	14,94	$1,7 \cdot 10^{-5}$
1,5	59	620	15,61	$2,01 \cdot 10^{-5}$
2,0	48	500	23,8	$2,13 \cdot 10^{-5}$
2,5	50	470	30,16	$4,6 \cdot 10^{-5}$
3,0	60	540	22,83	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Пленки из про-мышл. дисперсий	20—25	440—460	35,0	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Примечание: концентрация ОП-7 во всех приведенных системах остается постоянной и равна 1% от количества мономера.

Из этих данных видно, что наилучшими свойствами обладают пленки, полученные из дисперсии, содержащей 1,5% На-карбоксиметилцеллюлозы и 1% ОП-7 (от мономера). Они обладают хорошими физико-химическими свойствами, низкой водопроницаемостью и медленной скоростью набухания в воде (рис. 5).

Водопроницаемость пленок определяли по коэффициенту влагопроницаемости, который рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{N \cdot d}{F \cdot t},$$

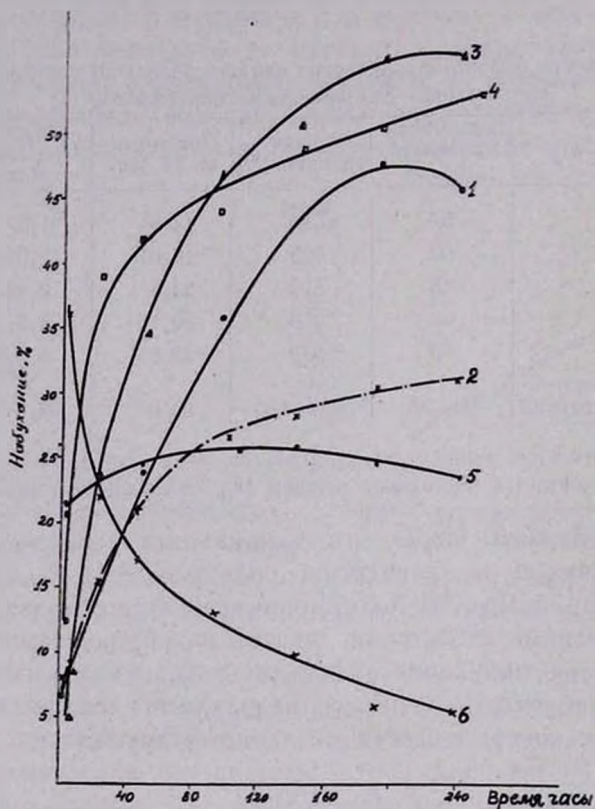
где D — коэффициент влагопроницаемости, г/см·час, N — количество воды, диффундирующей через пленку, в г, d — толщина образца в см, F — площадь образца в см² = 7,05 см², t — продолжительность испытания в часах.

Методика определения принята Институтом полимеризационных пластмасс (НИИПП).

Из кривых рисунка 5 видно, что для всех пленок, содержащих различные количества На-карбоксиметилцеллюлозы в дисперсиях, характерно увеличение набухания по мере пребывания их в воде, в то время, как пленка полученная из промышленной дисперсии, обладает максимальной набухаемостью за 4 часа пребывания в воде (36,2%), после чего происходит растворение имеющегося в пленке поливинилового спирта и дальнейшее набухание как-бы уменьшается.

В связи с тем, что на свойства полученных дисперсий, в частности на легкость их переработки, в основном большое влияние оказывают размеры частиц полимера, что зависит не только от количества эмульгатора, но и от способа подачи мономера, нами было уста-

новлено, что при подаче мономера пятью порциями с интервалом в 1 час, получается более равномерная, моодисперсная, стойкая дисперсия.



Содерж. латекса в пленках: 1-1,0; 2-1,5; 3-2,0;
4-2,5; 5-3,0%
4 - пленка, полученная из промышленной дисперсии

Рис. 5. Кинетика набухания поливинилацетатных пленок.

Было исследовано также влияние на скорость полимеризации винилацетата температуры и содержания инициатора. Повышение температуры полимеризации хотя и приводило к увеличению скорости процесса, однако, при этом наблюдалось ухудшение качества дисперсии, что приводило в свою очередь к ухудшению качества получаемых из дисперсии пленок.

Для установления в системе оптимального содержания инициатора, полимеризацию винилацетата проводили при следующих концентрациях перекиси водорода: 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4% (от мономера). В результате этих опытов было установлено, что при ведении процесса с концентрацией перекиси водорода 1,2% достигается наилучшая стойкость латекса.

Учитывая вышеизложенное, нами были сделаны попытки заместить поливиниловый спирт в системе эмульсионной полимеризации винилацетата сравнительно малыми количествами более активных эмульгаторов.

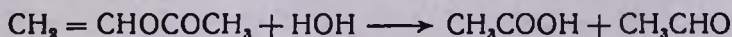
На скорость полимеризации и на свойства получаемых полимеров, при всех прочих равных условиях, значительное влияние оказывают также природа и концентрация применяемых эмульгаторов.

В отличие от поливинилового спирта, большинство поверхностно-активных веществ в водных растворах диссоциируют в той или другой степени. Но так как истинная растворимость эмульгаторов обычно очень мала, то их основная часть находится в виде коллоидных образований—мицелл. Таким образом, при использовании в системе эмульсионной полимеризации винилацетата в качестве эмульгатора мыл имеет место как истинное, так и коллоидное растворение мономера в воде. Поэтому обычно мыльные эмульгаторы оказывают более эффективное влияние на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата, чем неионные, каким является поливиниловый спирт.

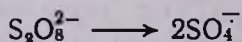
Однако, при выборе эмульгатора при эмульсионной полимеризации винилацетата, помимо скорости процесса, решающим фактором является также стойкость получаемой водной дисперсии. С этой точки зрения более подходящим эмульгатором оказалась натрий-карбоксиметилцеллюлоза, которая в 2—3 раза эффективнее поливинилового спирта и одновременно обеспечивает получение достаточно стойких поливинилацетатных водных дисперсий.

При определении влияния натрий-карбоксиметилцеллюлозы на ход процесса были использованы две системы: бикарбонатная, где pH среды регулируется бикарбонатом натрия [9] и окислительно-восстановительная система, применяющаяся в производстве.

При исследовании бикарбонатной системы было установлено, что полимеризация винилацетата начинается почти в нейтральной среде. Однако, по мере течения процесса происходит снижение значения pH; когда содержание мономера в среде доходит до 30% значение pH снижается до 5; при этом система сначала загустевает, а потом коагулирует. Это явление можно объяснить протеканием побочных реакций, а именно, частичного гидролиза винилацетата с образованием уксусной кислоты и ацетальдегида



и разложения инициатора с образованием серной кислоты



Наличие в системе ацетальдегида оказывает также существенное влияние на свойства полученного полимера. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению влияния алифатических альдегидов, эфиров и различных примесей на процесс полимеризации винилацетата [10]. Эти соединения, вступая в реакцию со свободными радика-

На основании проведенных опытов нами была выбрана следующая система эмульсионной полимеризации винилацетата: винилацетата — 100 в. ч., Na-карбоксиметилцеллюлозы — 1,5 в. ч., ОП-7—1,0, FeSO_4 — 0,01 в. ч., CH_3COOH — 1,4, H_2O_2 — 1,2, воды — 60 в. ч., температура $60^\circ \pm 1^\circ$.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимеризационных пластмасс

Поступило 6 IV 1965

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՔՍԻՄԵԹԻԼՑԵԼԼՈԶԻՆ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԱՅԻՆ
ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍԴԵՐՍԻԱՆԵՐ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ Զ. Կ. ԳՈՐԻՆԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացումը նատրիումի կարբոքսիմեթիլցելլուլոզի ներկայությամբ, Գտնված է, որ պոլիվինիլալին սպիրտը ալդ էմուլգատորով փոխարինելը գցում է պոլիվինիլացետատալին դիսպերսիալի որակը:

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացումը նատրիումի կարբոքսիմեթիլցելլուլոզի ներկայությամբ օքսիդավերականգնման մեթոդով, Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատի և նատրիումի կարբոքսիմեթիլցելլուլոզի օպտիմալ քանակներն են համապատասխանաբար 2,4 և 1,6 տոկոս:

Ալդ և դանակով ստացված թաղանթներն ունեն բարձր մեխանիկական հատկություններ և ջրակայունություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Черкинский, Полимерцементные бетоны. Госстройиздат, Москва, 1960 г.
2. Perera Porta, „Quimla“, 1963, № 122, РЖХ 1964 г., 14С 473.
3. Ш. Н. Голант, А. В. Дубовицкий, Синтетические краски в жилищном строительстве. Госстройиздат, Москва, 1961 г.
4. Л. Ф. Корсункский, Лакокрасочные материалы и их применение № 1, стр. 23, 1960 г.
5. А. С. Фрейдин, Деревообрабатывающая промышленность, № 11, стр. 12, 1960 г.
6. РЖХ 1964, 14 С 410. „Adhäsion“, 1963, 7 № 6; К. А. Татевосян, Научн. сообщ. Арм. Нинстройматериалов и сооружений, 1962 г.
7. Н. В. Шорыгина, М. А. Энфиаджян, Строительные материалы № 2, стр. 34, 1961 г. Н. В. Шорыгина, М. А. Энфиаджян, Строительные материалы № 4, стр. 34, 1962 г. М. А. Энфиаджян, А. Е. Акоюн, Научный сб. ГKK АрмССР, серия химия и химическая технология, № 4, 1961 г.
8. А. Е. Акоюн, В. А. Дадоян, В. Х. Ростомбекян, НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 1, 13, 1962 г.
9. А. Е. Акоюн, В. А. Дадоян, НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 2, 3, 1962 г.; М. Matsumoto, J. Ukida, G. Takayama, K. Mukimoto, K. Imai, V. Kazusa, Makromol. chem., 32, 13 (1959); С. А., 53, 1944 I (1959).
10. G. Takayama, Kabunshi Kagaku, 15, 89 (1958); С. А., 53, 8689 (1959).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

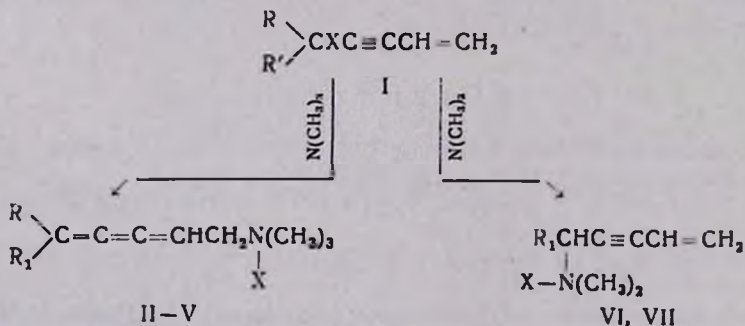
УДК 542.91 + 547.322

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
ГАЛОГЕНИДОВ С ТРИМЕТИЛАМИНОМ

С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Известно, что реакция винилацетиленовых галогенидов с аминами протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием ацетиленовых, алленовых и кумуленовых аминов [1]. Недавно было установлено, что ацетиленовые галогениды с триметиламином образуют четвертичные аммониевые соли алленового строения [2].

Мы изучили реакцию винилацетиленовых галогенидов (I) с третичными аминами. Взаимодействие указанных галогенидов с триметиламином протекает легко при комнатной температуре, в растворе ацетона в течение нескольких дней. В случае третичных галогенидов с удовлетворительными выходами получают четвертичные аммониевые соли кумуленового строения (II—V), в то время как в случае вторичных галогенидов получают соли винилацетиленового ряда (VI, VII)



II, R=R₁=CH₃, X=Cl; III, R=R₁=CH₃, X=Br; IV, R=CH₃, R₁=C₂H₅, X=Cl; V, R=CH₃, R₁=C₂H₅, X=Br; VI, R=H, R₁=C₃H₇, X=Cl; VII, R=H, R₁=C₃H₇, X=Br;

Аналогичные результаты получают при проведении реакции в растворе спирта при нагревании (50—60°) в течение 3—4 часов.

В ИК спектрах аммониевых солей (II—V) найдено поглощение при частотах 2060—2070 см⁻¹, характерное для кумуленовой группировки. Синтезированная из 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 и бромистого метила соль (II, R=R₁=CH₃) оказалась идентичной

с солью, полученной прямым взаимодействием диметилвинилэтинилбромметана ($I, R = R_1 = CH_3$) с триметиламином. В спектрах солей (VI, VII) найдено поглощение при частотах 2230, 1600 и 3090 $см^{-1}$, характеризующие тройную связь, сопряженную с двойной связью, и незамещенную винильную группу, соответственно.

Попытки осуществить реакцию с триэтиламином не увенчались успехом, так как в указанных условиях протекает отщепление галогеноводородов от винилацетиленовых галогенидов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с триметиламином.

а) *В растворе ацетона.* Смесь 12,85 г (0,12 моля) винилацетиленового галогенида и 30 мл 28%-ного ацетонного раствора триметилamina оставлена при комнатной температуре на 5 дней. Образовавшиеся кристаллы четвертичной аммониевой соли выделены, промыты несколько раз сухим эфиром, высушены в эксикаторе над хлористым кальцием.

б) *В спиртовом растворе.* Смесь 12,85 г (0,12 моля) винилацетиленового хлорида и 30 мл 25%-ного спиртового раствора триметилamina в запаянной ампуле нагревалась при 60° в течение 6 часов. Основная масса спирта отогнана под уменьшенным давлением, образовавшиеся кристаллы выделены, промыты сухим эфиром, высушены в эксикаторе над хлористым кальцием.

Условия реакции и константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Условия реакции и константы полученных соединений II—IV

Полученные соединения	Количество исходных веществ		Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	Анализ на N в %	
	винилацетиленового галогенида	28% раствора триметилamina в ацетоне в мл				найденно	вычислено
II	12,85	30 30*	50,0 42,0	150—151 с разложением	$C_{10}H_{18}NCl$	7,62 7,69	7,46
III	8,7	15	86,4	164—165	$C_{10}H_{18}NBr$	6,14	6,03
IV	14,25	30	49,4	при 110 разлагается	$C_{11}H_{20}NCl$	6,88	6,94
V	4,7	7,5	87,5	разлагается*	$C_{11}H_{20}NBr$	6,32	5,69
VI	14,25 7,1	30* 15	74,9 50,6	114—116	$C_{11}H_{20}NCl$	6,70 7,00	6,94
VII	9,3	15	89,6	150	$C_{11}H_{20}NBr$	5,84	5,69

* Применялся 25% спиртовый раствор триметилamina.

** При быстром плавлении плавится при 140—143°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

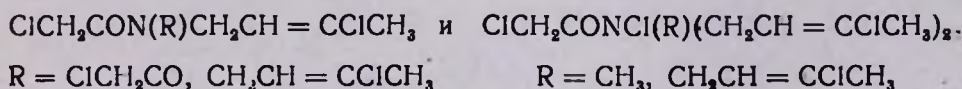
1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, 15, 305 (1962); S. A. Wartonian. Sch. O. Badanian, Angew. Chem. 75, 1035 (1963). С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР. 16, 547 (1963), 17, 507 (1964). С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967); ЖорХ, 3, 1967 (1967).
2. G. F. Hennlon, C. V. Di. Giovanna, J. Org. Chem., 31, 1977 (1966).

СИНТЕЗ ВОЗМОЖНЫХ ГЕРБИЦИДОВ ПРОТИВ ОВСЮГА

В. Д. АЗАТЯН и А. А. СТЕПАНЯН

Для борьбы с овсюгом (*Avena fatua*)—злостным сорняком сельскохозяйственных культур—в литературе упоминается небольшое число более или менее избирательно действующих препаратов: 2,3-дихлораллиловый эфир диизопропилтиокарбаминовой кислоты (барбан) [1], α -хлор-N,N-диаллилацетамид (рандокс), 2-хлораллилдиэтилдитиокарбамат (вегадекс) [2], бутиловый эфир α,α -дихлормасляной кислоты [3] и другие.

Учитывая наличие в упомянутых препаратах аллильной и хлораллильной групп и активность других препаратов, содержащих аллильную, хлораллильную и хлоркротильную группы, в поисках высокоэффективных препаратов для борьбы с овсюгом мы сочли интересным выяснить влияние накопления 3-хлорбутен-2-ильных групп в молекуле хлорацетамида 3-хлорбутен-2-иламина [4] на его гербицидную активность. С этой целью нами синтезированы четыре производные этого амида, содержащие, в отличие от него, дополнительную хлорацетильную или 3-хлорбутен-2-ильную группу, или ту и другую вместе с атомами хлора:



Для одновременного испытания в одинаковых условиях и сравнения активности этих соединений синтезированы также хлорацетамид 3-хлорбутен-2-иламина [4]*, бис-хлорацетат гидрохинона [5] и хлорацетилхлорацетамид [6].

Все соединения переданы на испытание в Институт защиты растений Министерства сельского хозяйства Арм.ССР. О результатах испытаний будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Получение исходных аминов. 3-Хлорбутен-2-иламин получен из 1,3-дихлорбутена и гексаметилентетрамина, ди- и три-(3-хлорбутен-2-ил)-

* В литературе [4] приведена только температура плавления этого соединения (38°). Нами определена и его температура кипения—128—133°/8.мм. Некоторую растянутасть температуры кипения следует объяснить наличием *цис-транс* изомеров хлорбутенильного радикала [7].

амины синтезированы взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с водным аммиаком, метилди(3-хлорбутен-2-ил)амин — взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 со смесью водных растворов хлористоводородной соли метиламина и едкого кали [8].

Синтезы амидов проводились в среде абсолютного эфира или бензола. К 0,1 моля амина в 50 мл растворителя в течение 1—1½ часов, при охлаждении водой, по каплям прибавлялось эквимолекулярное количество хлорацетилхлорида. Смесь нагревалась на водяной бане 1—5 часов до прекращения выделения хлористого водорода. Выпавшие кристаллические амиды отфильтровывались, промывались эфиром, перекристаллизовывались — три из них — из бензола, а хлористый три(хлорбутенил)аммоний — из воды.

Температуры плавления синтезированных соединений и данные элементарного анализа приведены в таблице.

ТАБЛИЦА СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				Cl		N	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено
$(\text{ClCH}_2\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	26	214—216	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}_3$	—	—	5,38	5,42
$\text{ClCH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3)_2$	31	200—202	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOCl}_3$	38,80	39,47	5,80	5,20
$\text{ClCH}_2\text{CONCl}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3)_2$	24	138—140	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOCl}_4$	43,62	44,17	4,89	4,36
$\text{ClCH}_2\text{CONCl}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3)_3$	58	178—180	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NOCl}_5$	44,50	44,81	3,84	3,54

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Selleck, Weeds, 9, 60 (1961) [РЖ Хим. 1961, 16Л, 478].
2. G. Buchthaler, Z. Acker, Pflanzenbau, 112, 54 (1960) [С. А., 55, 10784d, 1961].
3. Пат. ФРГ, 1,133,942, 7/II—1963. [РЖ Хим. ЗН, 476, 1964].
4. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 187 (1960).
5. Дзержговский. ЖРХО. 25, 162 (1893); E. Abderhalden, Kautsch, Ztschr. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler), 65, 77 (1910).
6. Bergell, Ztschr. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler), 51, 208 (1907); Tröger, Lünig, J. pr. Chem., [2], 69, 352 (1904).
7. В. Д. Азатян, В. Н. Жамагорцян, ДАН АрмССР, 7, № 5, 211 (1947); Изв. АН АрмССР, физ.-мат., естеств. и техн. науки, 2, 183 (1943); В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Н. Г. Мушегян, там же, 3, 715 (1950).
8. Н. Г. Вартамян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1956.
9. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, Изв. АН АрмССР, физ.-мат., естеств. и техн. науки, 5, 39 (1952); А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР, 6, № 5, 143 (1947).

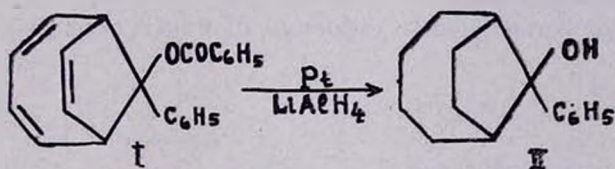
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТОГО
 БЕНЗОИЛА С ДИАНИОНОМ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

В первой работе о производных циклооктатриена в числе других соединений был описан [1] дибензонлциклооктатриен, полученный прибавлением хлористого бензоила к дилитийциклооктатетраену в абсолютном диэтиловом эфире. Данные о его строении не были приведены.

Недавно, с применением обратного порядка прибавления реагентов, было описано [2] получение при этой реакции не дибензонлциклооктатриена, а 9-бензоилокси-9-фенилбицикло(4,2,1)-нонатриена (I) (62%) и 1,8-дибензоилоктатетраена-1,3,5,7 (7%). Строение I авторы доказали данными УФ и ИК спектров поглощения и гидрированием его в 9-фенилбицикло(4,2,1)нонанол-9 (II), идентичный с заводным образцом. В ИК спектре I ими наблюдаются полосы поглощения при 5,83 и 7,78 μ (эстерная группа). ЯМР данных авторами не приведено.



В ИК спектре нашего продукта отсутствует характерная полоса поглощения эфирного кислорода. В случае наличия в его молекуле разных бензольных колец (как в I) в ЯМР спектре получились-бы сигналы поглощения разных семейств. В ЯМР спектре (см. рисунок)* площадь пиков бензольных протонов (4:2:2:10) с характерными химическими сдвигами от 7,1 до 7,9 м. д. [3] соответствует площади протонов не одного бензольного кольца, а двух идентичных бензольных колец, что говорит против структуры I, в которой имеются два неидентичных бензольных кольца. Пик при 6,05 м. д. соответствует четырем водородам у углеродных атомов в положении 3,4,5,6 (III) или 2,3,4,5 (IV) двойных связей, пик при 5,22 м. д. — двум винильным водородам у углеродных атомов в положении 2 и 7 (III) или

* ЯМР спектр снят на японском спектрометре JNM-60, растворитель CCl_4 , эталон-тетраметилсилан.

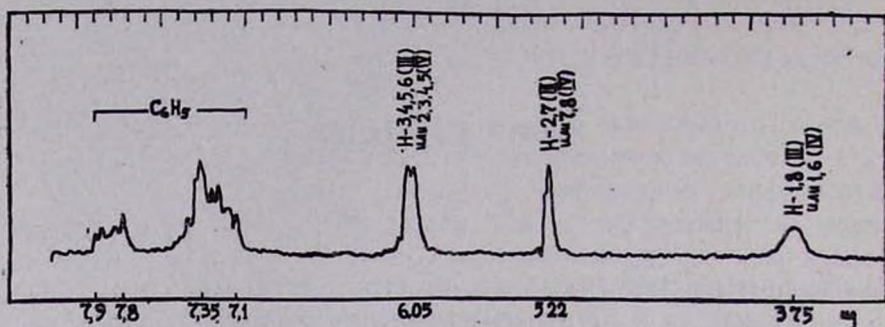
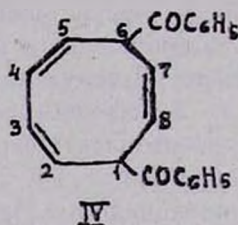
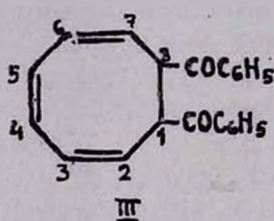


Рис.

7 и 8 (IV), а пик при 3,75 м. д.—двум водородам, у соседних третичных атомов углерода в положении 1,8 (III) или 1,6 (IV).



Таким образом, характерные химические сдвиги, соотношение площадей и число пиков доказывают строение нашего продукта как дибензоилциклооктатриена.

Работа по установлению строения III или IV продолжается.

В. Д. АЗАТЯН,
А. Р. МКРТЧЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 20 XII 1967

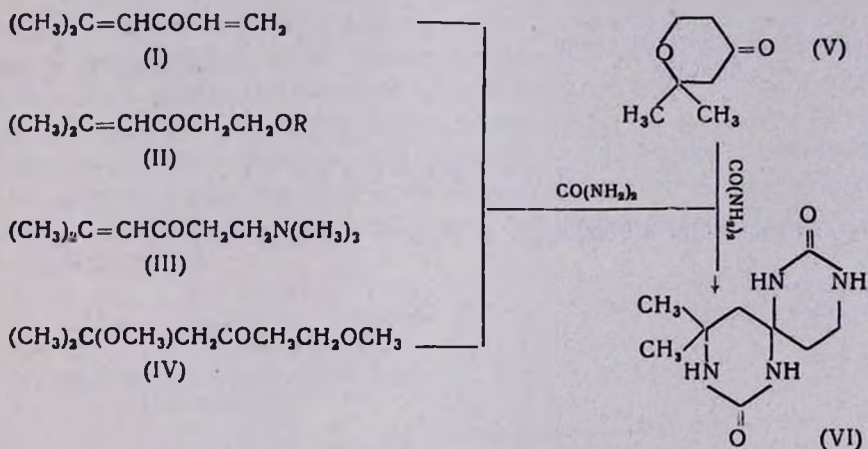
ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР, 98, 403 (1954).
2. Th. S. Cantrell, H. Chechter, J. Am. Chem. Soc., 85, 3300 (1963).
3. Каталог Varian, т. I; Нью-Йорк, 1966.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЧЕВИНЫ С β,β'-ДИМЕТИЛДИВИНИЛКЕТОНОМ И β-МЕТОКСИ- И β,β'-ДИМЕТОКСИКЕТОНАМИ

В литературе имеются некоторые патенты о реакции мочевины с диацетоновым спиртом или окисью мезитила с образованием соответствующих пиримидиновых соединений (I).

В настоящем письме приводятся данные, полученные нами при конденсации мочевины с 2-метилгексадиен-2,5-оном-4 (I), 2-метил-6-алкоксигексен-2-онами-4 (II, R = CH₃, C₂H₅), 2-метил-6-диметиламиногексен-2-оном-4 (III), 2-метил-2,2-диметоксигексаноном-4 (IV) и 2,2-диметилтетрагидропираном-4 (V). Все упомянутые кетоны вступают в реакцию циклизации с мочевиной в присутствии сухого хлористого водорода, с образованием 4,4-диметил-2,8-диоксо-1,3,7,9-тетраазаспирионана (VI).



По-видимому, промежуточным соединением во всех случаях является дивинилкетон (I), который образуется отщеплением спирта из соединений (II и IV) в условиях реакции, или диметиламина из (III) и расщеплением пиранового кольца. Образцы соединения (VI), полученные из разных кетонов (I—V) оказались идентичными. Их смешанная проба не давала депрессии точки плавления.

Все опыты проведены следующим образом:

В реакционную смесь, состоящую из мочевины и соответствующего кетона, пропущен сухой хлористый водород при 60—70°. После образования густой массы, к реакционной смеси прибавлена вода и

нейтрализовано раствором гидроокиси натрия. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, многократно промыты водой, затем ацетоном.

После перекристаллизации из смеси вода-этанол (1 : 1) кристаллы продукта (VI) плавятся при 266—267°. Найдено %: С 50,77; Н 7,77; N 26,40. $C_6H_{16}N_4O_2$. Вычислено %: С 50,94; Н 7,55; N 26,41.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Исходный кетон (0,1 М) в г	Мочевина (0,2 М) в г	Полученный продукт (VI) в г	Выход в %
11 (I)	12	9,1	43
14,2 (II, R=CH ₃)	12	15,7	74
15,6 (II, R=C ₂ H ₅)	12	16,1	76
15,5 (III)	12	7,2	34
17,4 (IV)	12	13,6	64
12,8 (V)	12	9,3	44

С. А. ВАРТАНЯН

С. К. ПИРЕНЯН

Р. М. ХАЧАТРЯН

Институт органической химии
АН АрмССР

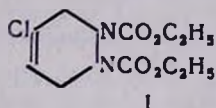
Поступило 13 III 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2782197 и 2782198 [С. А. 51, 12157 и 14836 (1957)].

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 4-ХЛОР-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДАЗИН- 1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Диеновой конденсацией 35,5 г хлоропрена с 69,5 г азодикарбонового эфира, осуществленной нагреванием (50—55°) раствора компонентов в 100 мл бензола, получено 71,2 г (68,0%) диэтилового эфира 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидропиридазин-1,2-дикарбоновой кислоты (I)



Густая жидкость, т. кип. 162—165° при 3 мм; d_4^{20} 1,2428; n_D^{20} 1,4880. M_{RD} найдено 60,90, вычислено 61,76. Найдено %: С 45,25; Н 5,86. N 11,32; Cl 13,12. $C_{10}H_{13}N_2O_4Cl$. Вычислено %: С 45,71; Н 5,71; N 10,66; Cl 13,52.

Попытка перевести аддукт (I) путем сернокислотного гидролиза в диэфир соответствующей пиридазин-кето-дикарбоновой кислоты оказалась безуспешной; после продолжительного умеренного (30°) нагревания смеси концентрированной серной кислоты с аддуктом последний был выделен в неизменном виде. Инертность соединения (I) по отношению к серной кислоте, по-видимому, объясняется трансаннулярным влиянием атомов азота, связывающих π -электроны этиленовой связи и, тем самым, затрудняющих электрофильное присоединение серной кислоты.

С. К. КАРАГЕЗЯН,
 Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Էջ

ԸՆԳԻՏՈՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒ

- Ա. Գ. Բաբայան, Ա. Մ. Հարությունյան, Մ. Կ. Մանվելյան — Իդոտոպային փոխանակման ուսումնասիրություն $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղների մակերեսի և նատրիումի մեռսիլիկատի լուծույթի միջև | 81
- Ա. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Պետրոսյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_2SiO_3 -ի լուծույթներում կալցիումի ինքնագիֆոգիայի ուսումնասիրություն | 89

ԱՌՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆԱՎԻԻԿԻ ԲԻՄԻՒ

- Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Սայամյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Պ. Գյուլնաշյան — $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ սխտեմի լուծելիության դիագրամը 0 և 20°C-ում : 99
- Մ. Վ. Դարբինյան, Է. Ա. Ղափանցյան — Թելուրի բաժանումը բիսմութից իոնափախանակային ջրամատուցաֆիայի մեթոդով 103
- Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան — Օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի, հալոգենների և ծծումբի համատեղ միկրոորոշման նոր եղանակ 111
- Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան — Օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի, ածխածնի, ջրածնի, սնդիկի և քլորի կամ բրոմի միկրոորոշում 115
- Ռ. Ա. Կրուլիվցիցկայա, Է. Տ. Պոդսյուն — Պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայում կոլոնալափական եղանակով վինիլացետատի որոշում 119

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒ

- Գ. Մ. Մկրյան, Ս. Մ. Գասպարյան, Է. Ա. Ավետիսյան, Շ. Լ. Մեջոյան — Ջհադեցած ռադիկալներով էթերների քիմիա: X. Գրինյարի ռեակտիվի ազդումը ալկին-2-իլալկիլէթերների վրա: ԴՏ-ժրկտեղակալած ալենային ածխաջրածինների ստացում 124
- Կ. Ա. Կուրդինյան — Մի քանի կուպրոկատալիտիկ ռեակցիաների մասին: III. Տրանս-1,2- և 1,1-դիքլորէթիլենների ու 2-քլորբուտեն-1-ին-3-ի առաջացման կինետիկան պղնձի քլորիդների ազաթթվային լուծույթներում 128
- Ա. Հ. Դուրգարյան, Ա. Ս. Գրիգորյան — Հետերոցիկլայական համատեղ պոլիմերացում: VI. Մի քանի ոչ վինիլային մոնոմերների պոլիմերացում ստիրոլի և քլորապրենի հետ 137
- Ա. Լ. Մեջոյան, Հ. Ա. Սարգսյան, Ն. Ե. Հակոբյան — Հետադրոտությունների պալի-օքսիբենզոյական թթուների ածանցյալների բնագավառում: XXIV. Կ-Դիալկիլամինաակրիլենօքսիբենզոյական թթուների ալկիլային էսթերներ 143
- Ա. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Հ. Է. Աղայան — Ջհադեցած միացությունների քիմիա: XI. 4-էթինիլ-1,1,3,3-տետրամեթիլֆթալանի մի քանի փոխարկումները 150

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՆՈՒԳԻՒ

- Ա. Հ. Ալյուջյան, Ա. Ա. Գյուլզադյան, Ա. Գ. Սարգսյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Բ. Հ. Բուդադյան — Սվաբանցի երկաթ-օլիվինիտային հանքաքարի մազնիսական դոմամբ հարստացված պղնձի քիմիական վերամշակում: V. Պղնձի ազաթթվային լուծույթների վերամշակումը հիդրոլիզի եղանակով 156

2. Խ. Հակոբյան. Զ. Կ. Գուբիևս — Նատրիումի կարբոքսիմեթիլցելլուլոզային էմուլզատորի ներկայութեամբ ստացված պոլիվինիլացետատային չրային գիսպերսիաներ	162
--	-----

Կարճ հաղորդումներ

Վ. Հ. Վարդանյան. Մ. Ռ. Բարխուդարյան. Շ. Ռ. Բաղանյան — Տրիմեթիլամինի հետ վինիլացետիլենային հալոգենիդների փոխադրեցութեան մասին	170
Վ. Դ. Ազատյան. Ա. Ա. Ստեփանյան — Գոչուկի (<i>Avena fatua</i>) դեմ հնարավոր հերբիցիդների սինթեզ	173

Նամակներ խմբագրությանը

Վ. Դ. Ազատյան. Ա. Ռ. Մկրտչյան — Յիկլոսկտատետրանի դիանիոնի հետ բենզոլիի բրորիդի փոխադրեցութեան պրոդուկտի կառուցվածքի մասին	175
Վ. Հ. Վարդանյան. Ս. Կ. Փիրեցյան. Ռ. Մ. Խաչատրյան — Միդանյուլթի փոխադրեցութեանը β, β' -դիմեթիլդիվինիլկետոնի, β -մեթոքսի ու β, β' -դիմեթոքսիկետոնների հետ	177
Կ. Ս. Ղարազյուզյան. Գ. Տ. Թաթևոսյան — 4-Վեր-1,2,3,6-տետրահիդրոպիրիդազին-1,2-գիկարրոնաթթվի դիէթիլէսթերը	179

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян* — Исследования изотопного обмена между поверхностью кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и раствором метасиликата натрия. I 81
- С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян* — Исследование самодиффузии кальция в растворах Na_2SiO_3 . I 89

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюняшян* — Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 0° и 20°С . . 99
- М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанцян* — Отделение теллура от висмута методом ионообменной хроматографии 103
- А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян* — Совместное микроопределение углерода, водорода, галогенов и серы в органических соединениях 111
- А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян* — Совместное микроопределение углерода, водорода и ртути; углерода, водорода, ртути, хлора или брома в органических соединениях 115
- Р. А. Кропивницкая, Э. Т. Погосян* — Кулонометрический метод определения винилацетата в поливинилацетатной водной дисперсии 119

Органическая химия

- Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян* — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. X. Действие реактива Гриньяра на алкин-2-илалкиловые эфиры. Получение γ,γ -дизамещенных алленовых углеводов 124
- К. А. Кургиян* — О некоторых купрокаталитических реакциях. III. Кинетика образования транс-1,2-дихлорэтилена, 1,1-дихлорэтилена и 2-хлорбутен-1-ина-3 в солянокислых растворах хлоридов меди 128
- А. А. Дургарян, А. С. Григорян* — Гетероцепная сополимеризация. VI. Сополимеризация некоторых невиниловых мономеров со стиролом и хлорпреном 137
- А. Л. Мнджоян, А. А. Саркисян, Г. Е. Акопян* — Исследования в области синтеза производных *p*-алкоксибензойных кислот. XXIV. Алкиловые эфиры *p*-диалкиламиноалкиленоксibenзойных кислот 143
- С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, А. Э. Агаян* — Химия непредельных соединений. XI. Некоторые превращения 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана 150

Химическая технология

- А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, А. Т. Саркисян, Л. А. Акопян, Б. О. Будагян* — Химическая переработка хвостов сваранской железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. V. Переработка солянокислых растворов хвостов гидролизным методом 156

<i>А. Е. Акопян, Э. К. Губиева</i> — Поливинилацетатные водные дисперсии, получаемые в присутствии эмульгатора— <i>Na</i> -карбоксиметицеллюлозы	162
--	-----

Краткие сообщения

<i>С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадянян</i> — О взаимодействии винилацетиленовых галогенидов с триметиламином	170
<i>В. Д. Азатян, А. А. Степанян</i> — Синтез возможных гербицидов против овсюга	173

Письма в редакцию

<i>В. Д. Азатян, А. Р. Мкртчян</i> — О строении продукта взаимодействия хлористого бензоила с дианионом циклооктатетраена	175
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. М. Хачатрян</i> — Взаимодействие мочевины с β,β' -диметилдивинилкетонам, β -метокси и β,β' -диметоксикетонами . . .	177
<i>К. С. Карагезян, Г. Т. Татевосян</i> — Диэтиловый эфир 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидропиридазин-1,2-дикарбоновой кислоты	179

