

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ
ԵՐԿՐԻ ԱՆՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբա-
յան, Գ. Տ. Քաղեռոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան,
Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քար-
տուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

Ավագ խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Ман-
велян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Тате-
воян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),
О. А. Чалтыкян*

Старший редактор *А. А. Давтян*

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутиан, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127 + 542.952.6

О СКОРОСТИ И СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ

Л. Г. МЕЛКОНЯН

Предложена более совершенная модель эмульсионной полимеризации, согласно которой: а) все полимеризационные процессы протекают преимущественно в слое эмульгатора; б) в адсорбционном слое эмульгатора молекулы мономера поляризуются и определенным образом ориентируются друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются групповым актом; в) вторичные реакции протекают преимущественно внутри полимерно-мономерных (ПМ) частиц; г) концентрация инициатора в слое эмульгатора имеет предел насыщения. Слой эмульгатора каждой ПМ частицы является самостоятельной элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи. При больших объемах ячейки в ней может находиться более одной растущей цепи; д) обрыв цепи в элементарных ячейках осуществляется преимущественно при взаимодействии первичного радикала с растущей цепью.

На основе выбранной модели предложена схема элементарных реакций и выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций инициатора и эмульгатора для систем с водорастворимыми и масластворимыми инициаторами, которые в широких пределах концентраций хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Несмотря на бурное развитие и практическое применение эмульсионных систем, закономерности их во многих отношениях не достаточно ясны.

В рамках существующих теорий невозможно объяснить целый ряд явлений. Созданию количественной теории эмульсионной полимеризации, очевидно, препятствует то, что подавляющее большинство исследователей сводит роль эмульгатора в основном к стабилизации капель мономера и частиц полимера. Однако, имеются все основания полагать, что в полярном и неполярном участках слоя эмульгатора создаются особые условия для сольбилизации мономера, инициатора, регулятора и других компонентов системы, предопределяя кинетику и механизм полимеризации по всему ходу процесса. В эмульсионных системах полимеризационные процессы протекают в самостоятельных частицах малого размера, сочетающих в себе свойства мономолекулярного двумерно-квазикристаллического жидкого состояния эмульгатора и твердого полимерного тела, в большинстве случаев набухшего мономером.

Существуют две количественные теории, основанные на разных моделях. Одна, предложенная Смитом и Эвартом [1], постулирует, что полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора и протекает в объеме независимых друг от друга латексных частиц, величина которых увеличивается со степенью конверсии, а их число сохраняется постоянным. Постулируется, что в каждой отдельной частице может существовать только один радикал. Каждый второй радикал, попадающий в частицу, ведет к обрыву растущей цепи. Скорость полимеризации, таким образом, определяется промежутком времени между попаданием первого и второго радикалов и пропорциональна половине числа латексных частиц. Дальнейшие исследования, проведенные на большом числе винило-

вых и дневных мономеров в широком интервале концентраций различного типа инициаторов и эмульгаторов, показали [2, 3], что предпосылки, заложенные в этой теории, являются недостаточными, а некоторые из них—неправильными. Уравнение, выведенное на основе теории Смита и Эварта приводит зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в степени 0,6 и концентрации инициатора 0,4, тогда как в связи с определенными условиями скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгатора в степенях 0,5; 1,0 и 0, а порядок по инициатору при увеличении его концентрации меняется от 0,5 до 0 [3].

На основе обширного экспериментального материала Медведевым с сотрудниками [2] было развито новое представление и предложена новая теория, являющаяся большим вкладом не только в теорию полимеризации, но и в коллоидную химию. Согласно теории Медведева адсорбционные слои эмульгатора являются основным фактором, определяющим кинетику процесса. Их роль состоит не только в том, что они способствуют реакциям инициирования, но и определяют место протекания реакции. Весь процесс полимеризации сосредотачивается вблизи поверхности раздела, в узкой зоне адсорбционных слоев. Ширина этой зоны регулируется процессами диффузии и во время протекания этих процессов сохраняется постоянной. Объем этой зоны (эффективный объем) пропорционален общей поверхности латексных частиц, занятой молекулами эмульгатора, т. е. общему количеству эмульгатора в системе. Предполагается, что мицеллы и слои эмульгатора обладают свойством молекулярных роев и при столкновении обмениваются своими составными компонентами. На основе этих представлений были выведены уравнения зависимости скорости полимеризации от концентраций эмульгатора и инициатора, которые при низких и умеренных значениях последних хорошо согласуются с экспериментом. Однако, при высоких концентрациях инициатора и эмульгатора эти уравнения значительно расходятся с экспериментом.

Ранее [4] нами была предложена новая модель эмульсионной системы и схема элементарных реакций. Выведенные уравнения удовлетворительно согласуются с экспериментом, однако, опыты показали, что эта модель отражает не все особенности эмульсионной полимеризации.

В настоящей работе, исходя из основных положений современных теорий, нами предложена более совершенная модель эмульсионной полимеризации и соответственно схема элементарных реакций; на их основе выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций эмульгатора и инициатора, которые в широком диапазоне изменения последних хорошо согласуются с экспериментом.

Некоторые соображения о теории Медведева

По теории Медведева при водорастворимом инициаторе следует различать две возможности: а) образование первичных радикалов в водной фазе и захват их адсорбционными слоями, б) адсорбция инициатора в слоях эмульгатора и возникновение первичных радикалов там же. Экспериментальные данные по изучению процесса структурирования водных растворов эмульгаторов и образования тонких пленок (от 50 до 100 микрон) из латексов показали, что значительная часть воды в этих системах связана со слоем эмульгатора. Это дает основание полагать, что определенная часть водорастворимого инициатора находится в объеме «связанной» воды, т. е. в гидратированном участке слоя эмульгатора. Если учесть и то, что в слое эмульгатора энергия активации значительно меньше, чем в водной и мономерной фазах, то можно полагать, что генерация

первичных радикалов в слое эмульгатора протекает со значительно большей скоростью, чем в водной и мономерных фазах. При определенной концентрации инициатора в системе слой эмульгатора насытится инициатором; тогда дальнейшее увеличение концентрации инициатора в системе не приведет к увеличению концентрации инициатора в слое эмульгатора, следовательно, к увеличению скорости полимеризации.

В теории Медведева основные закономерности эмульсионной полимеризации рассматриваются с точки зрения псевдогомогенных процессов с позиции гомогенной. Как нам представляется, в слое эмульгатора растущие радикалы практически лишены подвижности и вероятность обрыва цепи посредством встреч растущих цепей, находящихся в слоях эмульгатора разных латексных частиц, весьма мала. В слоях эмульгатора обрыв цепи осуществляется преимущественно при взаимодействии первичного радикала с растущей цепью. Здесь имеет место пространственное разделение растущих цепей по отдельным элементарным ячейкам слоя эмульгатора, в которых протекает реакция, что предотвращает возможность столкновений растущих цепей по закону случая. В идеальном случае, если радикалы не генерируются из инициатора, то обрыв не происходит и растущие радикалы долгое время продолжают существовать. Явным доказательством этого является недавно опубликованная работа Луховицкого, Поликарпова и др. [5] по полимеризации стирола и метилметакрилата при комнатной температуре с использованием лаурата натрия в качестве эмульгатора. Полимеризация инициировалась γ -излучением. По достижении конверсии 5—10% инициирующее воздействие прекращалось. Скорость полимеризации резко снижалась, однако, оставалась достаточно высокой (0,002 моль/л. сек.). Было показано, что кинетическая кривая пост-полимеризации аналогична кинетическим кривым химически инициированной полимеризации. При добавлении через сутки порции стирола полимеризация возобновлялась и протекала с прежней скоростью. Подобные результаты получены и нами при полимеризации стирола и хлоропрена. Эмульгаторами служили додецилсульфат натрия и алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Полимеризация инициировалась ультрафиолетовым излучением при комнатной температуре. Эти данные говорят о том, что вероятность квадратичного обрыва растущих цепей весьма мала. Такой обрыв может иметь место внутри слоя эмульгатора одной и той же полимерно-мономерной частицы.

Подробное рассмотрение литературного материала дает основание полагать, что адсорбированное на полимерной частице состояние молекулы эмульгатора энергетически настолько выгодно, что с появлением в системе полимерных частиц и с ростом их молекулы эмульгатора из мицеллярного состояния легко и почти полностью переходят на поверхность полимерных частиц. При этом в адсорбционные слои частиц переходят также молекулы солиобилизованного в мицеллах мономера и других компонентов, т. е. происходит односторонняя передача компонентов из мицелл к слоям эмульгатора на поверхности ПМ частиц. Таким

образом, адсорбционные слои на поверхности ПМ частиц обладают большей прочностью, чем в мицеллах. Полимеризация протекает в слое эмульгатора каждой отдельной ПМ частицы, независимо от другой. В такой самостоятельной элементарной ячейке, по-видимому, может находиться не более одной растущей цепи, если объем этой ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи, и более одной растущей цепи при больших объемах ячейки. В пользу такого предположения говорят следующие данные: при полимеризации хлоропрена добавление инициатора по ходу полимеризации оказывает ускоряющее действие только при больших размерах ПМ частиц (диаметром выше 1200 Å) с относительно высокой насыщенностью их поверхности эмульгатором (выше 60%). При малых размерах частиц происходит только уменьшение степени полимеризации. На мицеллярном этапе процесса добавление инициатора (до определенного предела) всегда оказывает ускоряющее действие. Добавление же эмульгатора по ходу полимеризации, как показали Бережной и др. [6], оказывает ускоряющее действие на всех стадиях процесса, пока в системе содержатся капли мономера. Это можно объяснить тем, что на мицеллярном этапе увеличение концентрации эмульгатора увеличивает число ПМ частиц (т. е. число ячеек), а на послемицеллярном этапе—увеличивает средний размер элементарной ячейки, что, в свою очередь, приводит к увеличению как количества мономера в элементарной ячейке, так и вероятности образования более одной растущей цепи в ячейке.

Поскольку весь полимеризационный процесс протекает преимущественно в объеме слоя эмульгатора, в котором солюбилизированные компоненты определенным образом ориентированы, а скорости поступления мономера в зону реакции и образования первичных радикалов постоянны, то можно полагать, что на стационарном этапе в каждый момент времени половина первичных радикалов, образующихся в элементарных ячейках, расходуется на реакцию обрыва цепи, а другая половина—на регенерацию растущих цепей. Следовательно, на стационарном этапе процесса в любой момент времени только половина числа ячеек обеспечена растущими радикалами (при малых размерах ячеек). Следовательно, когда в действующих ячейках идет рост цепи, то во временно не действующих ячейках идет накопление мономера и ориентация его молекул друг относительно друга, с образованием «агрегатов» (в среднем по X молекул мономера) в неполярном участке ячейки. Когда в такой ячейке генерируется первичный радикал (R_1^{\cdot}), то протекает групповая (коллективная реакция активации мономера ($R_1^{\cdot} + XM \rightarrow R_1M^{\cdot}$)). Рост цепи, очевидно, протекает также коллективно, т. к. вероятность попадания молекул мономера во все точки элементарной ячейки одинакова. Полимеризационные процессы протекают также в объеме ПМ частицы. До момента исчезновения мономерной фазы процессы, протекающие в объеме ПМ частиц, выражены намного слабее, чем процессы, протекающие в слоях эмульгатора, особенно при малых размерах частиц и полной покрытости поверхности

их эмульгатором. С момента исчезновения мономерной фазы, наоборот, в слоях эмульгатора полимеризационные процессы протекают со значительно меньшей скоростью, чем в объеме ПМ частиц.

Модель эмульсионной системы, схема элементарных реакций и уравнение скорости полимеризации

Исходя из основных положений современных теорий и учитывая вышесказанные соображения, для эмульсионной системы полимеризации можно предложить следующую модель:

1. На всех этапах эмульсионной полимеризации генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают преимущественно в слоях эмульгатора, находящихся в виде мицелл или адсорбционных слоев на полимерных частицах и каплях мономера.

2. Эмульсионные системы с водорастворимыми и маслорастворимыми инициаторами идентичны с той разницей, что водорастворимые инициаторы в зону реакции мигрируют независимо от мономера, а маслорастворимые — совместно с мономером в определенном соотношении.

3. По ходу полимеризации суммарная поверхность, занимаемая молекулами эмульгатора на разделе фаз, практически остается постоянной и скорость полимеризации зависит от величины этой поверхности.

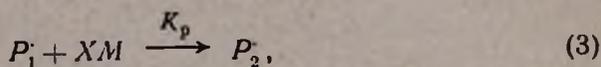
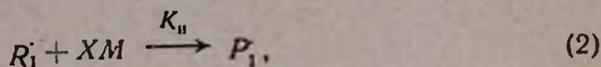
4. В мицеллах и в адсорбционных слоях эмульгатора молекулы мономера поляризуются и ориентируются друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются групповым актом ($R_1 + XM \rightarrow R_1M_x$), где X — среднее число молекул мономера, участвующих в элементарном акте, M — молекула мономера, R_1 — первичный радикал.

5. Концентрация инициатора в слое эмульгатора имеет предел насыщения. Слой эмульгатора каждой полимерно-мономерной частицы является элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи. При больших объемах ячейки в ней может находиться более одной растущей цепи.

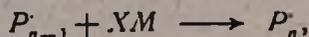
6. Растущие цепи, находящиеся в разных элементарных ячейках, пространственно разделены; поэтому обрыв цепи посредством встреч растущих цепей, находящихся в разных элементарных ячейках, весьма мал. В элементарных ячейках обрыв цепи осуществляется при взаимодействии их с первичными радикалами.

7. Вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора и инициатора с полимером и др.) протекают преимущественно внутри полимерно-мономерных частиц и поэтому при глубоких стадиях процесса, когда мономерная фаза исчезает, вторичные реакции превалируют над основными.

Исходя из предложенной модели эмульсионной системы процесс полимеризации можно выразить следующей схемой:



.....



Обрыв цепи приводит к образованию неактивного полимера P_n .

Здесь I — молекула инициатора, K_n , K_p и K_0' — константы скоростей иницирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Для скоростей иницирования (V_n) и обрыва цепи (V_0) в эмульсиях получим:

$$V_n = K_n C_a, \quad (5)$$

$$V_0 = K_0' n (R_1'), \quad (6)$$

где C_a , (R_1') и n — соответственно, концентрации инициатора, первичных радикалов и растущих цепей в слое эмульгатора при концентрации эмульгатора $C_s = 1$.

Изменение числа растущих цепей во времени выразится:

$$dn/dt = V_n - V_0 = K_n C_a - K_0' n (R_1'). \quad (7)$$

Согласно предложенной схеме элементарных реакций, скорость роста какой-либо цепи определится средним числом молекул мономера, участвующих в элементарном акте роста-Х (эффект упаковки) и числом упаковок, по Х молекул в элементарной ячейке, которое, очевидно, пропорционально концентрации мономера в слое эмульгатора (C_m) при $C_s = 1$. Таким образом, скорость роста какой-либо растущей цепи выразится: $K_p C_m X$. Предполагается, что K_p не зависит от длины цепи растущего радикала. Скорость полимеризации в системе определится суммой скоростей всех растущих радикалов $N = n C_s$, т. е.

$$-d(M)/dt = V = \sum_1^n K_p C_m C_s X, \quad (8)$$

где (M) — концентрация мономера в системе. Поскольку C_m постоянная величина, пока существует мономерная фаза, то из (8) получим:

$$V = K_p C_m C_s n X. \quad (9)$$

Предположим, что полимеризация мгновенно входит в стационарное состояние. Тогда, в зависимости от скорости возникновения первичных

радикалов в слоях эмульгатора в этих же слоях будет образовываться соответствующее количество растущих цепей $n_{ст}$ или $2n_{ст}$ самостоятельных ячеек. Если от первого этапа образования первичных радикалов за время Δt образуются $n_{ст}$ растущих цепей, то от второго (и от каждого из последующих) этапа поступления их в тех же слоях, за то же время образовались бы также $n_{ст}$ растущих цепей, если бы в этих слоях не находились растущие цепи. Это говорит о том, что $n_{ст}$ прямо пропорционально скорости образования или поступления первичных радикалов в слой эмульгатора, т. е. их концентрации (R_1): $n_{ст} = K' (R_1)$. Тогда на стационарном этапе скорость обрыва цепи выразится:

$$V_0 = K'_0 n_{ст} (R_1) = K_0 n_{ст}^2, \quad (10)$$

где $K_0 = K'_0/K'$. Таким образом, когда $dn/dt = 0$, из уравнения (7) получим:

$$K_n C_a = K_0 n_{ст}^2 \quad \text{или} \quad n_{ст} = (K_n C_a / K_0)^{0.5}. \quad (11)$$

Подставляя значение $n_{ст}$ в уравнение (9), получим:

$$V = K_p (K_n / K_0)^{0.5} C_m C_a X C_a^{0.5}. \quad (12)$$

Известно, что после исчезновения мономерной фазы более чем 30% заданного мономера остается в объеме полимерно-мономерных частиц (когда мономер растворим в своем полимере). Это говорит о том, что мигрирующие (из капель) молекулы мономера успевают не только заполнить слой эмульгатора, поляризоваться, определенным образом ориентироваться и полимеризоваться, но и в значительных количествах просачиваться в объем частиц. Следовательно, при наличии мономерной фазы слой эмульгатора насыщен мономером, т. е. C_m постоянна.

При постоянной температуре постоянным останется и среднее число молекул мономера, участвующих в коллективном акте — X . Таким образом, пока в системе существует мономерная фаза C_m и X , следовательно и $K_p (K_n / K_0)^{0.5} C_m X = K_2$ останутся постоянными, уравнение (12) примет вид:

$$V = K_2 C_a C_a^{0.5}, \quad (13)$$

Зависимость C_a от концентрации инициатора в водной (или мономерной) фазе C_n имеет предел насыщения и поэтому для приближенного математического выражения зависимости C_a от C_n можно пользоваться уравнением Ленгмюра, имеющим наглядное теоретическое обоснование

$$C_a = C_n K_1 C_n / (1 + K_1 C_n). \quad (14)$$

где C_n — предельное значение C_a , когда $K_1 C_n \gg 1$; K_1 — постоянная, характеризующая среднее время пребывания молекулы инициатора в слое эмульгатора. Для данной системы K_1 и C_n — постоянные величины. Уравнение (14) может быть применено к системам с масло-

растворимыми инициаторами, поскольку в них C_a не зависит от концентрации эмульгатора — C_s .

В системах с водорастворимыми инициаторами увеличение C_s приводит к уменьшению C_a , поэтому в уравнении (14) C_{II} должно быть заменено отношением C_{II}/C_s , тогда получим:

$$C_a = C_{II} \frac{K_1 C_{II}/C_s}{(1 + K_1 C_{II}/C_s)} = C_{II} \frac{K_1 C_{II}}{C_s + K_1 C_{II}}. \quad (15)$$

Подставляя значения C_a из (14) и (15) в уравнение (13) и обозначая $K_2 (C_{II} K_1)^{0,5} = K$, получим:

для систем с маслорастворимыми инициаторами

$$V = K C_s [C_{II}/(1 + K_1 C_{II})]^{0,5}, \quad (16)$$

для систем с водорастворимыми инициаторами

$$V = K C_s [C_{II}/(C_s + K_1 C_{II})]^{0,5}. \quad (17)$$

При больших концентрациях инициатора, когда $K_1 C_{II} \gg 1$ или $K_1 C_{II} \gg C_s$, уравнения (16) и (17) примут вид:

$$V = K C_s / K_1^{0,5}, \quad (18)$$

т. е. при больших концентрациях инициатора скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени и не зависит от концентрации инициатора.

При малых значениях C_{II} , когда $1 \gg K_1 C_{II}$ и $C_s \gg 1$, уравнения (16) и (17) примут вид:

$$V = K C_s C_{II}^{0,5}, \quad (19)$$

$$V = K C_s^{0,5} C_{II}^{0,5}, \quad (20)$$

т. е. при малых концентрациях инициатора скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (независимо от рода его) и концентрации эмульгатора в степени 0,5 (при водорастворимом инициаторе) или в степени 1 (при маслорастворимом инициаторе).

Уравнения (16) и (17) в широком диапазоне концентраций различного рода инициаторов и эмульгаторов хорошо согласуются с экспериментом (рисунки 1 — 2).

Экспериментальные данные показывают, что при маслорастворимых инициаторах линейный ход роста V от C_s (уравнение 18) продолжается до определенной предельной (для каждого эмульгатора и условий опыта) величины, выше которой увеличение C_s не влияет на скорость полимеризации. Это можно объяснить тем, что при предельной концентрации эмульгатора начинается структурирование мицелл. Вследствие этого введенное в систему новое количество эмульгатора не приводит к увеличению реакционноспособной поверхности его слоя. Таким образом, выше этой предельной концентрации эмульгатора, которую можно на-

звать «критической концентрацией структурирования мицелл» — ККСМ [4], скорость полимеризации не будет зависеть от концентрации эмульгатора, если даже в системе имеется большое количество инициатора.

В системах с водорастворимыми инициаторами картина будет иная. С увеличением концентрации эмульгатора водная фаза постепенно обеднится инициатором и, не доходя до ККСМ, практически лишится инициатора; тогда дальнейшее увеличение C_e не приведет к увеличению суммарной поверхностной концентрации инициатора, следовательно, и к увеличению скорости полимеризации.

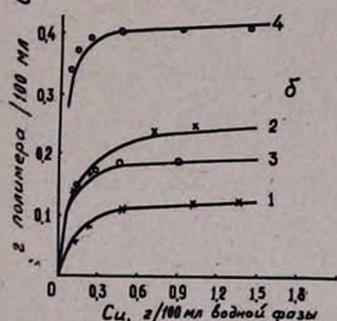
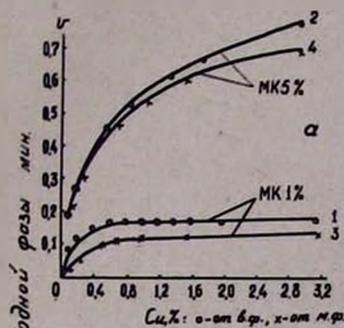


Рис. 1. Кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, рассчитанные по уравнениям (16) и (17): а — для кривых 1 и 2 (ур. 17) $K=0,287$, $K_1=1,82$; для кривых 3 и 4 (ур. 16) $K=0,136$, $K_1=0,62$. б — для кривых 1 и 2 (ур. 16) $K=0,287$, $K_1=5$; для кривых 3 и 4 (ур. 16) $K=0,664$, $K_1=12$.

Экспериментальные данные рис. 1а взяты из работы [8]: мономер стирол, ионогенный эмульгатор МК; инициаторы — персульфат калия, 40° (точки \circ) и динитрил азонизомасляной кислоты, 50° (точки х). Экспериментальные данные рис. 1б взяты из [9]: мономер стирол, инициатор динитрил азонизомасляной к-ты, неионогенные эмульгаторы — плуроник F-68, 1 и 2% от в. ф. (точки х) и ОС-20, 1 и 2,3% от в. ф. (точки \circ).

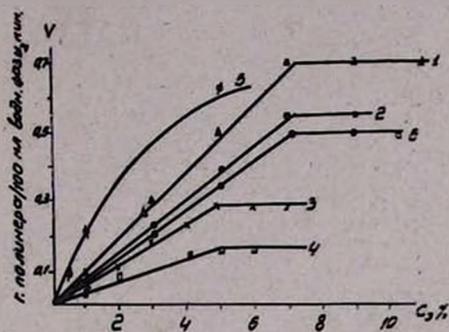


Рис. 2. Кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора, рассчитанные по уравнениям (17) и (16) — кр. 5. Для кривых 1 и 2 $K=0,18$, $K_1=0,62$, $C_n=0,35$ и $0,20\%$; кр. 3 и 4 $K=0,115$, $K_1=0,62$, $C_n=0,3$ и $0,1\%$; кр. 5 $K=0,5$, $K_1=1,25$, $C_n=0,3\%$; кр. 6 $K=0,139$, $K_1=0,62$, $C_n=0,3\%$. ККСМ для кривых 1, 2 и 6 равен 7%, а для кр. 3 и 4 равен 5% от в. ф. Экспериментальные данные взяты из работы [10]: мономер стирол, эмульгаторы — лаурат натрия (точки х, \square , \emptyset) и МК (точки \triangle , \bullet , \circ); инициаторы — динитрил (\triangle , \bullet , х, \square), персульфат калия (\emptyset) и перекись бензоила (\circ).

Для объяснения явления ориентации мицелл и их структурирования можно пользоваться ходом рассуждений Мартынова и Смильги [7]. Молекулы эмульгатора обладают значительным дипольным моментом. Такие молекулы на поверхности мицеллы создают плотную дипольную решетку. Предположим, что оси диполей направлены перпендикулярно к поверхности и рассмотрим взаимодействие двух покрытых «ежином» диполей. Поскольку диполи одноименными зарядами направлены друг к другу, то на первый взгляд может показаться, что между решетками возникнут электрические силы, приводящие к отталкиванию мицелл. Однако, дело обстоит как раз наоборот. Чтобы качественно пояснить, почему вместо положительного расклинивающего давления возникает отрицательное, проведем мысленно вокруг произвольной мицеллы замкнутую поверхность таким образом, чтобы ориентированные диполи эмульгатора оказались внутри нее. Так как суммарный заряд внутри этой поверхности равен нулю, то согласно теореме Гаусса, равен нулю и полный поток напряженности электрического поля $I = \oint E_n dS$ через эту поверхность. Очевидно, что условие $\oint E_n dS = 0$ может быть выпол-

нено только тогда, когда E знакопеременная функция. Предположим, теперь, что к дипольной решетке мицеллы приближается одиночный диполь. Поскольку E знакопеременная функция, то в зависимости от того, где окажется этот диполь, между ним и мицеллой могут возникнуть как силы притяжения, так и силы отталкивания. Так как наиболее устойчивое состояние системы мицелла—диполь соответствует минимуму потенциальной энергии, то диполь обязательно сместится таким образом, что между ним и мицеллой возникнут силы притяжения. Если к мицелле подходит не одиночный диполь, а другая мицелла, картина будет аналогичной; или молекулы эмульгатора (диполи) в решетке сместятся так, что между мицеллами возникнут силы притяжения или сами мицеллы будут сдвигаться одна относительно другой до тех пор, пока результирующее расклинивающее давление не станет отрицательным, а свободная энергия системы—минимальной. Если в растворе содержится электролит, то сила притяжения между ними будет ослаблена, т. к. ионы экранируют поля диполей. Однако, если расстояние между мицеллами окажется меньше дебаевского радиуса, то экранировка практически исчезнет и эффект дипольного притяжения мицелл сможет проявиться в полную силу, что, видимо, наблюдается при концентрациях эмульгатора выше ККСМ.

Степень полимеризации. Средняя степень полимеризации P определяется отношением скорости полимеризации (V) к скорости обрыва цепи (V_0): $P = V/V_0$. Поскольку на стационарном этапе скорость обрыва согласно уравнению (11) равна скорости иницирования: $V_0 = K_i C_s C_p$, а скорость полимеризации определяется уравнением (13), то для P получим:

$$P = K_2 C_3 C_3^{0.5} / K_1 C_2 C_3 = K_2 / K_1 C_3^{0.5}. \quad (21)$$

Подставляя значения C_3 из уравнений (14) и (15) в уравнение (21) и обозначая $K_2 / K_1 (C_1 K_1)^{0.5} = K_3$, получим:

для систем с масломрастворимыми инициаторами

$$P = K_3 \left(\frac{1 + K_1 C_1}{C_1} \right)^{0.5}, \quad (22)$$

для систем с водорастворимыми инициаторами

$$P = K_3 \left(\frac{C_3 + K_1 C_1}{C_1} \right)^{0.5}. \quad (23)$$

Из уравнения (22) следует, что для систем с масломрастворимыми инициаторами средняя степень полимеризации не зависит от концентрации эмульгатора; она зависит только от концентрации инициатора. При малых значениях C_1 , когда $K_1 C_1 \ll 1$, степень полимеризации обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5

$$P = K_3 / C_1^{0.5}. \quad (24)$$

При больших значениях C_1 , когда $K_1 C_1 \gg 1$, степень полимеризации стремится к своему минимальному значению

$$P = K_3 K_1^{0.5}. \quad (25)$$

Из уравнения (23) следует, что для систем с водорастворимыми инициаторами P зависит как от концентрации эмульгатора, так и от концентрации инициатора. При малых значениях C_1 , когда $C_3 \gg K C_1$ (в обычных рецептах C_3 , примерно, на порядок больше C_1) P прямо пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,5 и обратно пропорциональна концентрации инициатора также в степени 0,5

$$P = K_3 C_3^{0.5} / C_1^{0.5}. \quad (26)$$

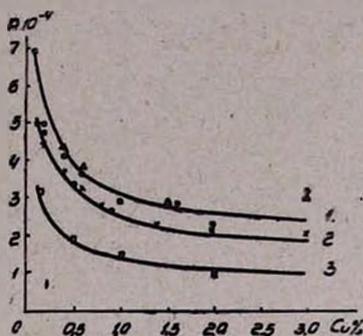


Рис. 3. Кривые зависимости средней степени полимеризации (P) от концентрации инициатора (C_1), рассчитанные по уравнениям: (22)—кривые 1 и 2 и (23) кривая 2. Для кривой 1 $K_3=2,4 \cdot 10^4$, $K_1=0,62$; для 2 инициатор персульфат калия — $K_2=0,95 \cdot 10^4$, $K_1=1,82$ (эмульгатор МК) и $K_3=1,3 \cdot 10^4$, $K_1=1,82$ (лаурат натрия); для 3 $K_3=1,1 \cdot 10^4$, $K_1=0,62$. Экспериментальные данные взяты из [8]: точки Δ и \circ эмульгатор МК—1 и 5%, инициатор динитрил, точки \times — МК 5% инициатор персульфат калия; из работы [10] взяты данные: точки \circ — эмульгатор лаурат натрия 20%, инициатор — персульфат калия, \square — лаурат натрия 20%, инициатор — динитрил азоемасляной к-ты.

При больших концентрациях инициатора (или очень малой концентрации эмульгатора), когда $K_1 C_1 \gg C_3$, степень полимеризации стремится к своему минимальному значению: $P = K_3 K_1^{0.5}$.

Уравнения (22) и (23) в широком диапазоне концентраций различного рода инициаторов и эмульгаторов хорошо согласуются с экспериментом.

Если исходить из предположения, что независимо от применяемого инициатора среднее число молекул мономера, участвующих в элементарном акте — X , пропорционально C_m , т. е. $X = K' C_m$, то согласно уравнению (12), следовательно и (13), (22) и (23), при постоянных значениях C_n и C_2 , а также при малых значениях C_1 и больших C_n , для P получим:

$$P = K_4 C_m^2, \quad (27)$$

где $K_4 = K_p K [(1 + K_1 C_m)/K_0 K_n C_n K C_m]^{0.5}$ — для систем с маслорастворимыми инициаторами и $K_4 = K_p K [(C_2 + K_1 C_m)/K_0 K_4 C_n K_1 C_m]^{0.5}$ — для систем с водорастворимыми инициаторами.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 5 X 1967

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է էմուլսիոն պոլիմերացման նոր, ավելի կատարյալ մոդել և տարրական ռեակցիաների սխեմա: Հստակ մոդելի լուրջանչլուր պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկի էմուլգատորի շերտը իրենից ներկայացնում է մեկուսացած տարրական բջիջ, որտեղ սեղի են ունենում պոլիմերացման պրոցեսները: Այդ բջիջում կարող է գտնվել մեկից ոչ ավել անոդ շղթա, եթե բջիջի ծավալը չի գերազանցում անոդ շղթայի ազդեցության տիրույթի կրկնապատիկին: Տարրական բջիջում շղթայի ընդհատումը սեղի է ունենում նրա և առաջնային ռադիկալի փոխազդեցության հետևանքով միայն:

Արտածված են ինիցիատորի և էմուլգատորի կոնցենտրացիայից պոլիմերման արագության և աստիճանի կախումն արտահայտող նոր հավասարումներ, որոնք լավ համընկնում են փորձի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физхимии, Вып. 1, стр. 5, Госхимиздат, Москва, 1958 г.
3. С. С. Медведев, Симпозиум по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, тезисы докладов, Ереван, октябрь—ноябрь, 1966 г.
4. Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
5. В. Н. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпова, Высокомолекулярное соед., 9 (Б) 252 (1967).

6. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Полуян, Высокомолекулярное соединение, 6, 891 (1964).
7. Г. А. Мартынов, В. П. Смилга, Колл. ж., 27, 250 (1965).
8. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолекулярное соединение, 2, 141 (1960).
9. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомолекулярное соединение, 6, 1880 (1964); Колл. ж., 26, 168 (1964).
10. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолекулярное соединение, 3, 1839 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. I

С. Г. БАБАЯН, С. С. ИСАХАНЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована кинетика кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. Показано, что процесс кристаллизации протекает в две стадии и что в течение всего процесса кристаллизации твердая фаза не подвергается оствальдовой перекристаллизации. Показано, что кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ характеризуются большим количеством окклюдируемого маточного пересыщенного раствора.

Высказано предположение, что наличие большого количества кристаллов постоянного минимального размера в течение всего процесса снятия пересыщения является следствием двухстадийного процесса образования и формирования фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Известно, что в отличие от несиликатных систем, характеризующихся интенсивной дегидратацией кристаллизующего иона в момент кристаллизации, в силикатных системах кристаллизация происходит на основе анионных комплексов или ассоциаций, имевшихся в растворе [1].

В пользу этого говорит тот факт, что концентрированные растворы силиката натрия, отличаются значительной упорядоченностью, являющейся, по-видимому, результатом наличия в растворе полимеризованных анионных радикалов, существование которых в настоящее время можно считать твердо установленным [2]. Возможно, что вследствие упорядоченности раствора, основная масса воды входит в структуру полимеризованного аниона. Основанием для этого предположения служит аномально высокая подвижность ионов Na^+ и Ca^{2+} в концентрированных растворах Na_2SiO_3 [3].

В процессе зародышеобразования и формирования кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ роль воды, естественно, должна возрастать. В сильно концентрированных растворах метасиликата натрия интенсивная деполимеризация силикатного радикала в момент начала кристаллизации [4] вряд ли энергетически выгодна. Можно ожидать, что процессу зародышеобразования и формирования кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ предшествует процесс образования промежуточного продукта. На начальной стадии кристаллизации образование фазы девятиводного метасиликата из промежуточного продукта энергетически может быть более предпочтительным. В концентрированных растворах сильных электролитов такая картина реализуется при концентрации 4,6—2,1 моль/л, называемой по Мищенко [5], границей полной сольватации. В таких растворах свободной воды практически нет; вся вода связана в гидратных оболочках и перемещается в растворе совместно с центральным атомом [6].

Экспериментальная часть

Девятиводный метасиликат натрия, полученный при комплексной переработке нефелиновых сиенитов, содержит в своем составе некоторые примеси, удаление которых—сложная и трудоемкая проблема. Задача сводится к доведению до минимального содержания в растворе таких

элементов—примесей, которые уже в незначительных количествах образуют с силикатным анионом труднорастворимые соединения или ассоциации, пребывающие в растворе Na_2SiO_3 во взвешенном или коллоидном состоянии. Очистка концентрированных растворов метасиликата натрия и получение реактивного $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производилось по методу, разработанному в ЕрНИИХИМИИ, с помощью CaSiO_3 , как носителя. Основным недостатком применяемого метода является некоторое увеличение содержания кальция в растворе, в количестве, соответствующем растворимости CaSiO_3 . Растворимость метасиликата кальция в насыщенном растворе Na_2SiO_3 определялась радиохимическим методом с помощью радиоактивного изотопа кальция— Ca^{45} . Она оказалась равной $1,7 \cdot 10^{-1}$ г/л.

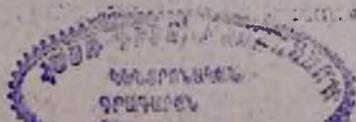
Исследование кинетики кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кинетика кристаллизации девятиводного метасиликата натрия исследовалась одновременно двумя методами: радиохимическим и методом отбора проб, с последующей титрацией Na_2SiO_3 0,1*n* раствором HCl. Исследование велось на ранее описанной установке [7]. Для приготовления 65 мл пересыщенного раствора Na_2SiO_3 ($t=14^\circ\text{C}$) со степенью пересыщения 60%, 41,34 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ переносилось в стакан, куда наливалось рассчитанное количество дистиллированной воды. Раствор с кристаллами нагревался до температуры 65—70°. Температура 70°, является предельной, т. к. при более высоких температурах происходит интенсивный гидролиз пересыщенного раствора [8], продукты же гидролиза могут усложнить кинетику кристаллизации. Горячий гомогенный раствор переносился в термостат и охлаждался до $t=14^\circ$, после чего микропипеткой в раствор вносился активный раствор Na^{22}Cl в количестве 0,2 мл. Запускалась мешалка с заранее заданным числом оборотов. Из гомогенного пересыщенного раствора отбирались две пробы для определения начальной активности. Активность подготовленных образцов определялась на счетной установке «Б—2» с помощью торцового счетчика типа Т—25—БФЛ. Рассчитывалась удельная активность в им/мин. г.

В пересыщенный раствор вводилось 0,05 г затравки перекристаллизованного метасиликата натрия*. С момента появления мути в растворе и до почти полного снятия пересыщения через установленные промежутки времени отбиралось в среднем 18 проб. Отобранные пробы переносились на стеклянные фильтры № 3, маточный раствор в вакууме отделялся от кристаллов. Пробы анализировались на содержание радиоактивного изотопа натрия и Na_2SiO_3 титрацией 0,1*n* раствором HCl.

Результаты опытов показаны на рисунке 1.

Гранулометрический состав твердой фазы в момент кристаллизации определялся по описанной ранее методике [9]. В отдельном опыте гото-

* Введение затравки необходимо, т. к. пересыщенные растворы Na_2SiO_3 чрезвычайно устойчивы и в течение продолжительного времени способны пребывать в метастабильном состоянии.



вился 60 %-ный пересыщенный раствор, и после занесения затравки, при заданном числе оборотов мешалки, снималось пересыщение. В процессе кристаллизации через определенные интервалы времени пробоотборником отбирались пробы раствора с кристаллами и переносились на стеклянные фильтры № 3. Отобранные пробы твердой фазы тщательно отфильтровывались в вакууме для возможно полного удаления маточного раствора и осторожно сушились на фильтровальной бумаге при комнатной температуре в течение 3—4 часов. Температура сушки (35°) является предельной, т. к. при $39,5^\circ$ происходит инконгруэнтное плавление $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Высушенные кристаллы исследовались под микроскопом МИ—8 и с помощью рисовального аппарата РА—5 срисовывались 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, определялись число кристаллов N , объем $V \text{ см}^3$ и поверхность кристаллов твердой фазы.

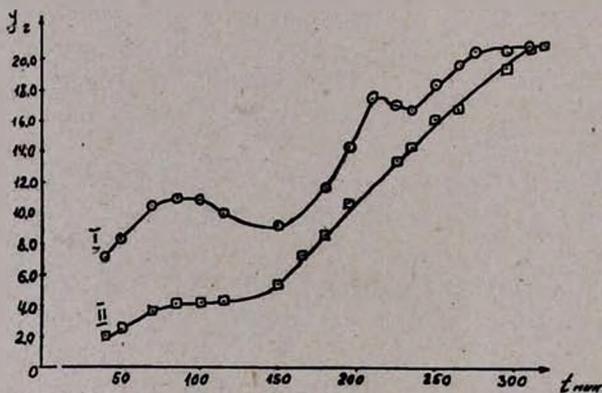


Рис. 1. Зависимость количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу, от времени t (I—по данным измерения активности; II—по данным титрации).

Результаты опытов занесены в таблицу I и показаны на рисунках 2—4.

Таблица

Изменение поверхности и объема кристаллизации в зависимости от количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу

Y_T, z $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6,78	8,34	9,54	10,04	14,23	17,00	18,00
$\Sigma S \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$	72,7	63,8	61,3	49,0	70,8	90,4	110,9
$\Sigma V \cdot 10 \text{ см}^3$	13,2	16,1	18,6	21,4	21,8	33,1	36,8

Воспользовавшись значениями S , легко рассчитать линейную скорость роста кристаллов:

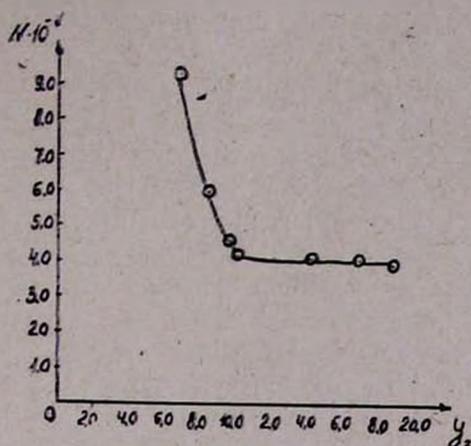


Рис. 2. Изменение числа кристаллов в зависимости от перешедшего в твердую фазу количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

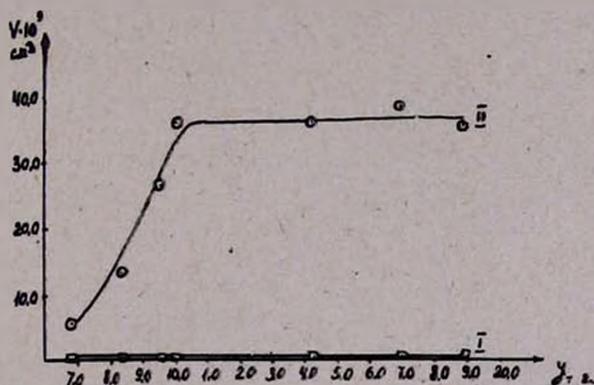


Рис. 3. Зависимость среднего и минимального объемов кристаллов от массы осадка, закристаллизовавшегося к моменту времени t (I— V_{min} ; II— V).

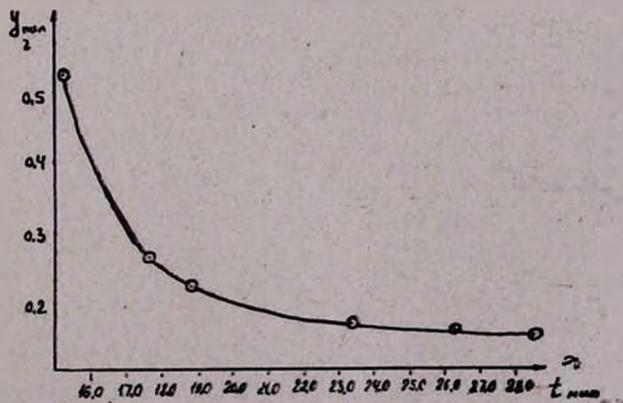


Рис. 4. Уменьшение массы кристаллов минимального объема в процессе кристаллизации.

$$f = \frac{1}{S \cdot d_T} \cdot \frac{dy}{dt} \quad (1)$$

где dy/dt — скорость снятия пересыщения в г/мин, d_T — плотность кристаллов ($d_T = 2,3$ г/см³).

Обсуждение результатов

Кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, исследованная по описанной выше методике, является частным случаем кристаллизации силиката натрия, поскольку для ускорения скорости снятия пересыщения в раствор вводится затравка. Вводимое количество затравки, выбранное нами на основании предварительных опытов и литературных данных [10], способствует созданию оптимальных условий для исследования кинетики кристаллизации.

Как видно из рисунка 1, функция $y = F(t)$ характеризуется сложной зависимостью, отдельными элементами схожей с S-образными кривыми, достаточно хорошо описываемыми уравнением Колмогорова—Сироты.

Уравнение записывается в следующем виде:

$$y = y_0 [1 - \exp(-At^b)], \quad (2)$$

где y — масса раствора (расплава), закристаллизовавшегося в момент времени t ; A и b — постоянные.

При построении кривой (рис. 5) в координатах $\ln [\ln 21,2 - \ln (21,2 - y)] - \ln t$ (где $y_0 = 21,2$ — есть количество $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу при полном снятии пересыщения) видно, что зависимость $y = F(t)$ хорошо описывается уравнением (2). Из рисунка 5 явствует, что в интервале времени t от 100 до 115 мин (что соответствует переходу в твердую фазу 4,2—4,4 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) кривая

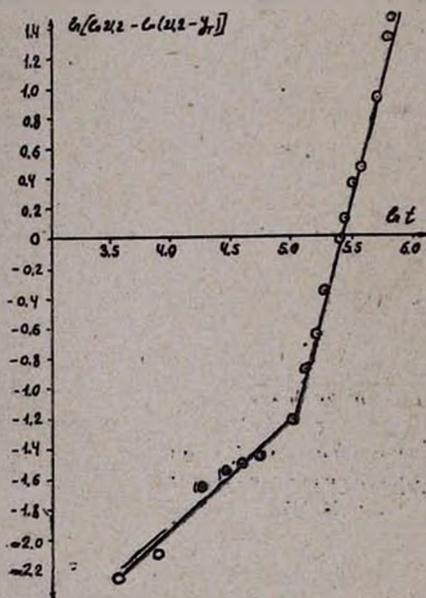


Рис. 5. Зависимость логарифма постоянной b от времени.

имеет явно выраженный излом. Выражение зависимости $y = F(t)$ двумя кривыми, которые характеризуются отличными угловыми коэффициентами, свидетельствует о протекании двух последовательных процессов. Подсчитанные коэффициенты A и b в интервале t 40—85 минут оказались равными: $A = 1,82 \cdot 10^{-3} = 1,09$; в интервале времени 150—320 минут: $A = 0,3 \cdot 10^{-7}$, $b = 3,3$.

К выводу о протекании двух последовательных процессов можно прийти при рассмотрении скорости снятия пересыщения и линейной скорости роста кристаллов (значения dy/dt рассчитывались диффе-

ренцированием уравнения (2)). Зависимости dy/dt и f от y показаны на рисунках 6 и 7.

На первом этапе кристаллизации, при выпадении до 4,1 г твердой фазы, скорость снятия пересыщения лимитируется, в основном, количес-

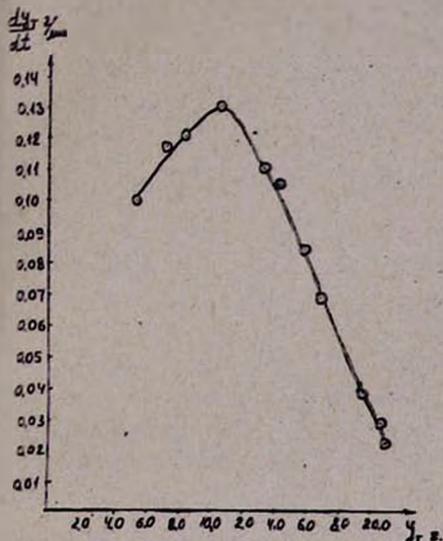


Рис. 6. Изменение скорости снятия пересыщения в процессе кристаллизации.

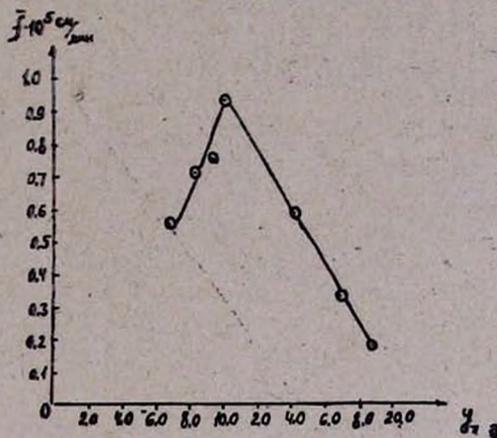


Рис. 7. Зависимость линейной скорости роста кристаллов от количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу.

твом образовавшихся центров кристаллизации. Число кристаллов возрастает до некоторого предела ($N=9,4 \cdot 10^8$), после чего, при замедлении скорости снятия пересыщения, резко падает. С уменьшением числа и укрупнением кристаллов твердой фазы, естественно, поверхность должна уменьшиться. Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют, что величина поверхности падает до значения $49,0 \cdot 10^2 \text{ см}^2$. Когда нет образования новых центров и роста образовавшихся на начальной стадии кристаллов, уменьшение поверхности S и соответственное увеличение среднего объема \bar{V} является первым признаком интенсивной оствальдовой перекристаллизации. Действительно, первая стадия характеризуется уменьшением скорости снятия пересыщения. В интервале времени 85—130 минут в твердую фазу переходит всего 0,42 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В отсутствие образования новых центров кристаллизации интенсивная оствальдова перекристаллизация должна вести к уменьшению числа кристаллов минимального объема с соответственным укрупнением твердой фазы.

Оценки, связанные с возможностью протекания процесса перекристаллизации, можно произвести несколькими путями. В первом приближении за критерий перекристаллизации можно принять скорость растворения кристаллов минимального размера. Такой подход кажется обоснованным, если принять во внимание, что в сильно пересыщенных раство-

рах при интенсивной кристаллизации число кристаллов должно возрастать до момента, когда дальнейшее образование трехмерного зародыша затруднено. Сравнивая скорости уменьшения массы кристаллов минимального объема dy_{\min}/dt со скоростью снятия пересыщения dy/dt , очевидно, можно произвести количественную оценку возможности протекания перекристаллизации.

Для расчета dy_{\min}/dt воспользуемся данными, представленными на рисунке 4. Зависимость $y_{\min} = F'(t)$ хорошо описывается эмпирической формулой (с точностью до 3—4%), имеющей следующий вид:

до 3—4%), имеющей следующий вид:

$$y_{\min} = \frac{t}{a + b't}, \quad (3)$$

где a и b' — постоянные, t — время в минутах.

Дифференцируя уравнение (3) по времени, легко рассчитать dy_{\min}/dt (рис. 8). При сравнении скорости изменения массы кристаллов минимального объема со скоростью снятия пересыщения в интервале времени 50—150 минут видно, что dy_{\min}/dt уменьшается на один порядок бы-

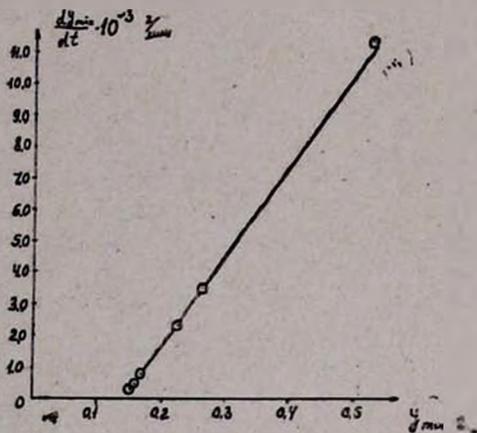


Рис. 8. Зависимость скорости уменьшения массы кристаллов минимального объема от количества твердой фазы, выпавшей к моменту времени t .

стрее dy/dt . На конечной стадии первого этапа система при наличии твердой фазы переходит в метастабильное состояние.

Второй этап кристаллизации характеризуется постоянством числа кристаллов, что свидетельствует об отсутствии процесса зародышеобразования. Резкое уменьшение скорости снятия пересыщения dy/dt происходит преимущественно за счет роста кристаллов. Поверхность S (табл.) может увеличиться как вследствие выпадения в твердую фазу новых кристаллов, так и за счет укрупнения образовавшихся ранее. Поскольку на втором этапе $N = \text{const}$ предполагается, что увеличение S реализуется только за счет укрупнения кристаллов твердой фазы. Однако, данные, приведенные в таблице и на рисунке 3, опровергают это предположение. Практически, на протяжении всего второго этапа, вплоть до полного снятия пересыщения, средний объем кристаллов твердой фазы остается постоянным. Наблюдаются две противоположные тенденции: увеличение поверхности S и постоянство среднего объема \bar{V} . Выходом из создавшейся ситуации может служить предположение о протекании процесса, напоминающего по своему характеру перекристаллизацию, но не тождественного оствальдовой. Действительно, в случае интенсивной

оствальдовой перекристаллизации (при $N = \text{const}$) следует ожидать уменьшения числа кристаллов минимального объема. Укрупнение V_{min} будет идти за счет кристаллов, имевших размер $V > V_{\text{min}}$. С другой стороны, при отсутствии оствальдовой перекристаллизации (при $N = \text{const}$), как это было показано Мелиховым [12], минимальный объем будет расти симбатно росту кристаллов среднего объема.

Таким образом, независимо от процесса перекристаллизации, кристаллы минимального объема в пересыщенных растворах должны быть подвержены укрупнению. Постоянство V_{min} (рис. 3) на всем протяжении снятия пересыщения подтверждает отсутствие обычной оствальдовой перекристаллизации.

Справедливо предположение, что наличие кристаллов постоянного минимального объема в пересыщенном растворе является характерной особенностью процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. С этой точки зрения очень важная информация может быть получена при анализе данных по исследованию кинетики кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с помощью радиоактивного изотопа натрия— Na^{22} (рис. 1).

Как видно из рисунка 1, данные о кинетике кристаллизации, изученной радиохимическим методом, несмотря на идентичность физико-химических свойств изотопов, значительно отличаются от данных, полученных методом титрации. Особенно существенное отличие наблюдается на начальной стадии кристаллизации, когда идет интенсивное зародышеобразование и формирование кристаллов. Только при полном снятии пересыщения прекращается процесс формирования кристаллов твердой фазы. По нашему мнению, причиной такого аномального протекания процесса кристаллизации является закономерное включение маточного пересыщенного раствора. Действительно, поскольку концентрация включенного маточного раствора соответствует концентрации пересыщенного раствора в данный момент кристаллизации, при титровании Na_2SiO_3 изменение количества пересыщенного раствора вследствие включения не регистрируется.

При окклюдировании большого количества маточного пересыщенного раствора (на первой стадии кристаллизации количество включенного маточного раствора более чем в два раза превышает расчетное количество $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которое переходит в твердую фазу кристаллы твердой фазы, естественно, не могут пребывать в равновесии с раствором. Равновесие может быть достигнуто при обратном переходе окклюдированного маточника в раствор путем распада кристалла на кристаллики минимального размера r_{min} . С таких позиций получает объяснение наличие в слабопересыщенном растворе большого количества кристаллов постоянного минимального объема V_{min} .

На основании приведенного выше анализа экспериментальных данных в качестве рабочей гипотезы можно предположить, что кристаллизация $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ идет в две стадии. В первой стадии образуются чрезвычайно рыхлые и достаточно устойчивые кристаллы с большим количеством маточного пересыщенного раствора. Поскольку окклюдиро-

ванный маточный раствор пересыщен, внутри кристаллов могут создаваться все условия для формирования фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Во второй стадии, характеризующейся распадом кристаллов с окклюдируемым маточным раствором, образуются в большом количестве кристаллы минимального размера r_{min} , которые в пересыщенном растворе функционируют как центры кристаллизации.

Поскольку процесс формирования $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протекает вплоть до полного снятия пересыщения, в пересыщенном растворе постоянно присутствуют кристаллы минимального объема V_{min} .

Приведенные выше рассуждения, естественно, ни в коей мере не могут претендовать на исчерпывающее описание процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Процесс этот является чрезвычайно сложным, малонизученным. Только при использовании различных методов кристаллохимии, физико-химического и структурного анализа можно будет однозначно проверить основные положения приведенной рабочей гипотезы.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 22 XI 1968

ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ՝ ՋՐԻ ԻՆՐ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԲՑՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ: I.

Ս. Գ. ԲԱԲԱԵԱՆ, Ս. Ս. ԻՍԱԿԱՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ջրի ինը մոլեկուլ պարունակող նատրիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման կինետիկան և ցույց է տրված, որ այն ընթանում է երկու փուլով:

Գրանուլաչափական կազմի հետազոտության տվյալների անալիզով ցույց է տրված, որ բյուրեղացման պրոցեսի ողջ ընթացքում պինդ ֆազը չի ենթարկվում Օստվալդյան բյուրեղացման:

Ռադիոքիմիական մեթոդով բյուրեղացման կինետիկայի ուսումնասիրության տվյալներով ցույց է տրված, որ բյուրեղները բնութագրվում են մեծ քանակությամբ մալր լուծույթի ընդգրկումով:

Կարծիք է հայտնվում, որ գերհագեցվածության հանման ամբողջ պրոցեսի ընթացքում մեծ քանակությամբ նվազագույն չափերով բյուրեղների առկայությունը $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ֆազի առաջացման և ձևավորման երկու փուլ պրոցեսի հետևանք է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. V. Harman, J. Phys. Chem., 32, 44 (1928).
2. P. K. Айлер. Коллоидная химия кремнезема и силикатов, ИЛ, Москва, 1959, стр. 32.
3. С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян. Арм. хим. ж., 21, 89 (1968).
4. R. S. Merrill, R. W. Spencer, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3295 (1950).

5. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин. Изв. сект. платины и др. благородных металлов. ИОНХ, 26, 203 (1951)
6. Ю. Я. Каганович, К. Л. Мищенко. ЖОХ, 21, 28 (1951).
7. С. Г. Бабаян, Б. Г. Похомов, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 3, 4, 391 (1961).
8. R. V. Hartup, J. Phys. Chem., 50, 1100 (1926).
9. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян. Радиохимия, 6, 2, 153 (1964).
10. Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Изв. АН Арм. ССР. ХН. 17, 381 (1964).
11. И. Н. Сирота. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 23, 183 (1953).
12. И. В. Мелихов. Радиохимия, 2, 5, 509 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА КАЛЬЦИЯ Ca^{45} . II.

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

Исследована перекристаллизация твердой фазы в процессе стабилизации. Показано, что твердая фаза подвергается перекристаллизации в течение первых 40 часов стабилизации.

Исследована кинетика адсорбции кальция из насыщенных растворов Na_2SiO_3 на поверхности твердой фазы при 14, 25 и 35°C. Показано, что кинетика адсорбции хорошо описывается уравнением кинетики изотопного поверхностного обмена. Возможность описания кинетики адсорбции этим уравнением, свидетельствует о близости механизмов этих процессов.

Природа микровключений различных элементов в структуре силикатов до настоящего времени окончательно не выяснена. Это объясняется, в частности, тем, что силикаты составляют класс соединений, в силу ряда особенностей (сложность структуры, плохая растворимость в воде и органических растворителях, высокая температура плавления и т. д.) с трудом поддающихся количественной обработке.

Интерес к силикатным материалам, возросший за последние годы, приводит к необходимости количественного исследования механизма распределения микровключений в структуре силикатов. Помимо теоретического интереса, исследуемый вопрос имеет большое практическое значение, т. к. позволяет решить проблему получения чистых силикатных материалов.

Исследование адсорбции элемента включения из растворов на поверхности стабилизированных кристаллов носителя, является частью общей проблемы и наиболее простым и доступным случаем распределения.

Экспериментальная часть

Как указывалось ранее [1], при исследовании изотопного и ионного обмена между поверхностью твердой фазы и раствором, первостепенное значение имеет постоянство обменивающейся поверхности в течение эксперимента.

Опыты по исследованию перекристаллизации кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации проводились нами по методике, описанной в первом сообщении [2]. Стабилизация твердой фазы осуществлялась при 14°C в течение 53 часов. По мере стабилизации кристаллов, через определенные интервалы времени, пробоотборником отбира-

лись пробы твердой фазы и маточного раствора. Отобранные пробы тщательно фильтровались в вакууме для возможно полного удаления маточного раствора и осторожно сушились на фильтровальной бумаге при комнатной температуре в течение 3—4 часов. В течение 53 часов было отобрано 6 проб. Гранулометрический состав твердой фазы исследовался микроскопическим методом. Определялись число кристаллов N , объем V см³, поверхность S см², масса m г. Результаты микроскопических измерений показаны на рисунках 1 и 2.

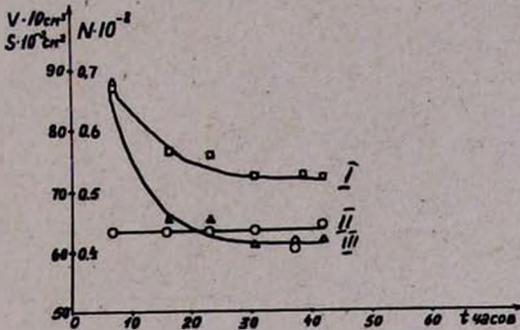


Рис. 1. Изменение объема, поверхности и числа кристаллов осадков в зависимости от времени стабилизации (I — S см², II — V см³, III — N).

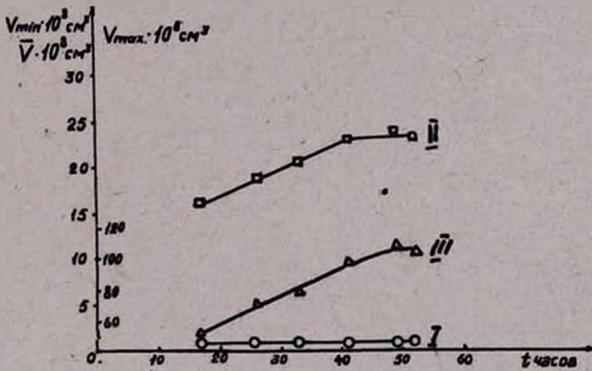


Рис. 2. Изменение минимального, среднего и максимального объемов кристаллов в процессе стабилизации твердой фазы (I — V_{\min} , II — \bar{V} , III — V_{\max}).

Исследование кинетики адсорбции

Кинетика адсорбции кальция на стабильной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ исследовалась с помощью радиоактивного изотопа кальция Ca^{45} , при температурах 14, 25 и 35°. Исследование велось по методике, описанной нами ранее [2]. Готовились пересыщенные при температурах 14, 25 и 35° растворы метасиликата натрия концентраций 275, 322 и 392 г/л. Пересыщение рассчитывалось таким образом, чтобы количество твердой фазы, выпавшей в осадок, при всех температурах равнялось 32,6 г.

Твердая фаза стабилизировалась в течение 40 часов, после чего из реакционного сосуда отбиралось 30 мл насыщенного раствора, в который переносилось 0,2 мл активного раствора $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$. При внесении активного раствора мгновенно образуется осадок метасиликата кальция CaSiO_3 . Поскольку концентрация кальция в растворе равна $9,5 \cdot 10^{-7}$ мг/мл и произведение растворимости CaSiO_3 не достигается, то при нагревании 30 мл активного раствора Na_2SiO_3 до $45-50^\circ$ осадок быстро растворяется. Активный гомогенный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 30 минут, после чего при интенсивном перемешивании переносился в реакционный сосуд. Для определения активности раствора в начальный момент времени, по истечении 15 секунд отбиралась первая проба. Далее через установленные промежутки времени отбирались еще 16 проб.

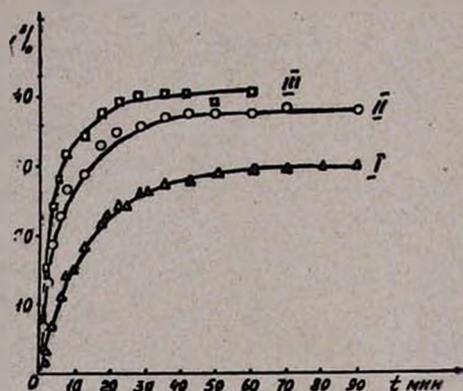


Рис. 3. Зависимость количества адсорбированной примеси от времени ($I - t = 14^\circ$, $II - t = 25^\circ$, $III - t = 35^\circ$).

Дальнейшую обработку проб и измерение активности производили по ранее описанной методике [2]. Результаты измерений показаны на рисунке 3.

Обсуждение результатов

При исследовании гетерогенных процессов способность твердой фазы подвергаться многократной перекристаллизации имеет принципиальное значение, т. к. способствует установлению стабильной поверхности кристаллов [3].

После полного снятия пересыщения гранулометрический состав твердой фазы чрезвычайно сложный (рис. 4). Наличие в пересыщенном растворе кристаллов минимального V_{\min} , среднего \bar{V} и максимального V_{\max} объемов позволяет предположить, что по мере стабилизации твердая фаза должна подвергнуться интенсивной оствальдовой перекристаллизации. При этом с уменьшением числа кристаллов N_{\min} минимальный объем будет расти за счет некоторой части кристаллов, которые ранее входили в состав среднего объема. Действительно резуль-

таты микроскопических измерений (рис. 1 и 2) свидетельствуют, что твердая фаза в течение первых 40 часов стабилизации интенсивно подвергается перекристаллизации. Существенно изменяются число кристаллов N , поверхность S . Средний и максимальный объемы кристаллов увеличиваются почти вдвое. Укрупнение кристаллов сопровождается сдвигом максимума распределения кристаллов твердой фазы по объемам в сторону кристаллов максимального объема (рис. 4). Примечателен факт отсутствия укрупнения кристаллов минимального объема, что противоречит теории перекристаллизации. В продолжении всего процесса минимальный объем кристаллов не изменяется, а число их равно в среднем $0,025 \cdot 10^3$.

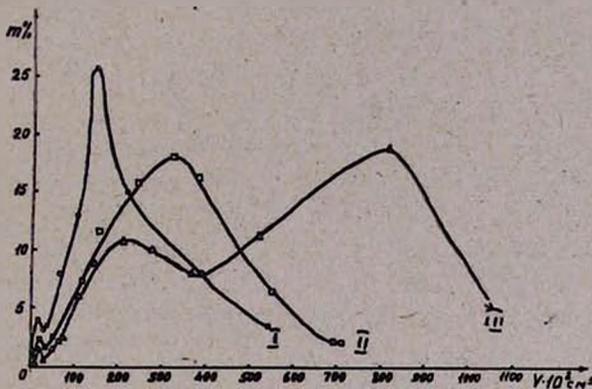


Рис. 4. Гранулометрический состав твердой фазы при полном снятии пересыщения (время стабилизации: I — 17,1 ч.; II — 26,0 ч.; III — 51,8 ч.).

Анализ экспериментальных данных позволяет однозначно разрешить это противоречие. Действительно, интенсивной перекристаллизации подвергаются кристаллы, которые обладают неравновесной формой, а следовательно, значительной поверхностной энергией. Кристаллы минимального объема V_{min} , имеющие равновесную форму, могут бесконечно долго (при данных условиях) сосуществовать с кристаллами среднего и максимального объемов, не подвергаясь растворению или росту. Интенсивная перекристаллизация идет в основном за счет некоторой части кристаллов среднего объема, имеющих неравновесную форму. Свидетельством этого является смещение максимума распределения кристаллов по объемам (рис. 4).

Приведенный выше анализ согласуется с данными Кнаппа [4], который, исследуя растворимость кристаллов в зависимости от объема, показал, что кристаллы минимального объема, имеющие равновесную форму, могут бесконечно долго сосуществовать в растворе с кристаллами, имеющими объем больше $r_{\text{кр}}$ ($r_{\text{кр}}$ — критический размер).

По истечении 40 часов стабилизации твердая фаза имеет практически стабильную поверхность. На отсутствие перекристаллизации указыва-

ет симбатное изменение V_{\min} , \bar{V} и V_{\max} (рис. 1 и 2). Число кристаллов N и поверхность S постоянны.

При интерпретации экспериментальных данных по кинетике адсорбции кальция на стабилизированной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ появляется необходимость качественной оценки режима процесса. Предварительными опытами было показано, что кинетика адсорбции радиоактивного кальция не зависит от интенсивности перемешивания [5—6]. Кривая, представленная на рисунке 3 (I кривая), является результатом нескольких последовательных опытов, выполненных при разных скоростях перемешивания.

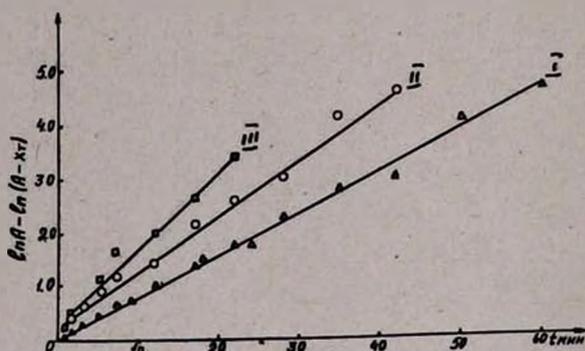


Рис. 5. На рисунке I — $t = 14^\circ$, II — $t = 25^\circ$, III — $t = 35^\circ$.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании адсорбции кальция на стабилизированной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, были обработаны с помощью уравнения:

$$X_t = \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} [1 - e^{-(K_1 + K_2)t}], \quad (1)$$

где X_t — концентрация кальция на поверхности твердой фазы в момент времени t в %; X_0 — концентрация кальция при $t = 0$; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Как видно из рисунка 5, в пределах ошибки опыта, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением.

Уравнение (1) выведено нами для описания кинетики изотопного поверхностного обмена [2]. Возможность описания кинетики адсорбции с помощью уравнения (1), в первом приближении, свидетельствует о близости механизмов изотопного поверхностного обмена и адсорбции.

При установлении динамического равновесия:

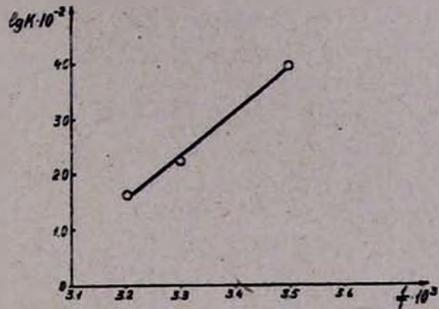
$$X_{\text{т.р.}} = \frac{K X_0}{1 + K}, \quad (2)$$

где $X_{\text{т.р.}}$ — концентрация кальция на поверхности твердой фазы в момент равновесия в %; K — константа равновесия ($K = K_1/K_2$).

С помощью уравнений (1) и (2) можно рассчитать такие важные характеристики процесса, как константы K , K' , K_1 и K_2 (таблица 1).

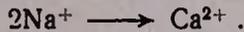
Таблица 1

const	t °C		
	14°	25°	35°
K	0,408	0,595	0,681
K_1	0,057	0,098	0,142
K_2	0,023	0,059	0,096
K'	0,080	0,157	0,238

Рис. 6. Зависимость логарифма константы равновесия от $1/T$.

Воспользовавшись уравнением Аррениуса (рис. 6), по известным значениям K , легко подсчитать энергию активации E . Величина E оказалась равной 9,1 ккал/моль. Такое значение энергии активации характерно для реакций хемосорбции и изотопного обмена [7]. На основании этого факта можно сделать предположение о сходстве процессов адсорбции и изотопного обмена. Справедливость этого предположения можно оценить путем выявления механизма адсорбции и определения активной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, участвующей в реакции.

Для силикатов характерно изоморфное замещение в ряду K , Na , Ca , Mg и т. д. [8]. Из энергетических соображений, замещение Na на Ca должно идти по схеме:



С помощью данных по микроскопическому исследованию кристаллов твердой фазы можно рассчитать степень заполнения поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ионами Ca^{2+} , а также отношение ионов Na^+ и Ca^{2+} на поверхности. Количество Ca^{2+} перешедшего на поверхность твердой фазы равно:

$$X_1 = X_p \cdot C/100, \quad (3)$$

где X_p — количество кальция, перешедшего на поверхность твердой фазы в равновесный момент времени в %; C — общее количество стабильного и радиоактивного кальция, имеющегося в системе при $t = 0$.

Число ионов кальция на поверхности 1 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ равно:

$$N_{\text{Ca}} = X_T \cdot N/a, \quad (4)$$

где N — число Авагадро, a — атомный вес кальция.

Для расчета числа ионов натрия на поверхности одного грамма осадка были использованы значения $S_{\text{полн.}}$, полученные с помощью микроскопических измерений:

$$N_{\text{Na}} = \frac{S_{\text{пол.}}}{S_{\text{эф.}}}, \quad (5)$$

где $S_{\text{эф.}}$ — эффективная поверхность молекулы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($S_{\text{эф.}} = 35,0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$). Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$\lambda \cdot 10^3, \text{z}$	$S \cdot 10^{-2}, \text{см}^2$	$N_{\text{Na}} \cdot 10^{-17}$	$N_{\text{Ca}} \cdot 10^{-17}$
14	29,0	0,55	12,0	3,4	2,5
25	37,3	0,71	10,7	3,0	3,3
35	40,5	0,77	7,9	2,3	3,6

Как видно из таблицы 2, число ионов натрия N_{Na} и кальция N_{Ca} на поверхности стабилизированной твердой фазы практически равно, что в первом приближении, может служить доказательством участия всей поверхности в процессе адсорбции. Однако, вывод о полном замещении ионов натрия на поверхности ионами кальция не представляется возможным. Действительно, из энергетических соображений для полного замещения ионов натрия ионами кальция, количество последнего должно быть в два раза меньше. Близость величин N_{Na} и N_{Ca} свидетельствует, что в процессе обмена участвуют ионы натрия, расположенные в более глубоких слоях. Подтверждением этого служит постоянство поверхности в течение всего эксперимента (рис. 1).

Аналогичные результаты были получены нами при исследовании изотопного поверхностного обмена натрия— Na^{22} со стабильной поверхностью кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [2]. В первом приближении это явление можно объяснить наличием кристаллизационной воды в структуре девятиводного метасиликата натрия. Дальнейшее исследование даст возможность подтвердить правильность этого предположения.

Ереванский научно-исследовательский институт химии:

Поступило 22 XI 1966

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՄՆԵՐԻ ՎՐԱ
ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԱՊՍՈՐԲՅՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ
 Ca^{45} ՌԱԴԻՈԱԿՏԻՎ ԻԶՈՏՈՊԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է պինդ ֆազայի վերաբյուրեղացումը կալունացման ընթացքում: Ցույց է տրված, որ պինդ ֆազան ինտենսիվ վերաբյուրեղացման է ենթարկվում կալունացման առաջին 40 ժամվա ընթացքում:

Հետազոտված է կալցիումի ադսորբցիայի կինետիկան Na_2SiO_3 -ի հազեցած լուծույթներից պինդ ֆազայի մակերեսի վրա 14,25 և 35°C: Ցույց է արված, որ ադսորբցիայի կինետիկան բնութագրվում է իզոտոպային մակերեսային փոխարկման կինետիկայի հավասարումով: Ադսորբցիայի կինետիկայի նկարագրման հնարավորությունը այդ հավասարումով ցույց է տալիս այդ պրոցեսների մեխանիզմների մոտիվությունը:

Հաշված է ադսորբցման պրոցեսի ակտիվացման էներգիան 19,1 կկալ/մոլ: Այդ մեծության աննշան լինելը ցույց է տալիս ադսորբցման պրոցեսի հնարավոր խեմոսորբցիոն բնույթը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Валь, Н. Боннер. Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИЛ, Москва, 1954, стр. 36.
2. С. Г. Бабалян, А. М. Арутюнян и М. Г. Манвелян. Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
3. H. Freundlich, Colloid an Capillary Chem. Naturen, Leipzig, 295, 1926.
4. L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc., 17, 457 (1922).
5. В. Т. Левич. Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, Москва, 1959, стр. 95.
6. R. Mars, Z. phys. Chem., 79, 71 (1912).
7. Б. Треппнер. Хемосорбция, ИЛ, Москва, стр. 68.
8. В. А. Франк-Каменецкий. Природа структурных примесей в минералах, ЛГУ, Ленинград, стр. 47, 1964.

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА РЕАГИРУЮЩЕЙ
СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ-ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ

Н. М. БЕИЛЕРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Изучена скорость поглощения кислорода реагирующей системой персульфат калия + диэтиламиноэтанол при различных температурах и с различными начальными концентрациями реагентов.

Установлено, что скорость начального периода процесса поглощения кислорода при небольших начальных концентрациях реагентов описывается уравнением:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_{\text{эфф.}}(P)(A)$$

Эффективная энергия активации процесса — 6 ккал/моль. При больших начальных концентрациях реагентов порядок скорости поглощения кислорода по амину и по персульфату меньше единицы. При $(A_0)/(P_0) \neq 2$ объем поглощенного кислорода во времени проходит через максимум, при $(A_0)/(P_0) = 2$ максимума не наблюдается.

С увеличением концентрации щелочи в растворе скорость поглощения кислорода увеличивается.

Из предыдущей нашей работы [1] следовало, что реакции персульфат + диэтиламиноспирты протекают по радикально-ценному механизму и было установлено ингибирующее действие кислорода, а также винилацетата на эти реакции. Ингибирование этих реакций кислородом могло иметь место вследствие обрыва реакционных цепей путем образования менее активного свободного радикала AO_2 при реакции аминного радикала с поглощенной системой кислородом. Для суждения о наличии и скорости этого акта мы определили скорость поглощения кислорода и зависимость этой скорости от различных факторов.

Экспериментальная часть

Скорость поглощения кислорода определялась с помощью аппарата Варбурга. Объем поглощенного кислорода измерялся в микролитрах с точностью $\pm 1 \mu\text{л}$. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Общий объем реакционного раствора 4 мл. Применялся бидистиллят. Персульфат пятикратно кристаллизован из бидистиллята, а диэтиламиноэтанол перегнан под пониженным давлением в атмосфере азота.

Влияние концентрации реагентов на скорость поглощения кислорода. Опыты ставились при 35°C с начальной постоянной концентрацией

диэтиламиноэтанола, равной 0,04 моль/л. Начальная концентрация персульфата варьировалась в пределах $(0,5-8) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кинетическая кривая для случая $(A_0)=0,04$ моль/л и $(P_0)=0,005$ моль/л, при 35° приведена на рисунке 1. $[(A_0)/(P_0)=8]$. На оси ординат отложены значения объемов поглощенного кислорода в микролитрах (приведенных к нормальным условиям), а на оси абсцисс—время в минутах.

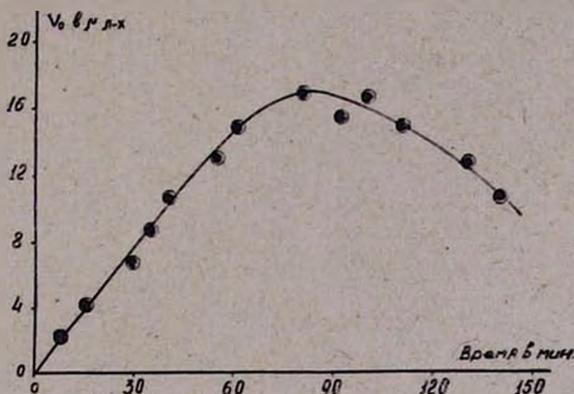


Рис. 1. Зависимость объема поглощенного кислорода в микролитрах от времени. Условия опытов: $(A_0) = 0,04$ моль/л, $(P_0) = 0,005$ моль/л, $t = 35^\circ$.

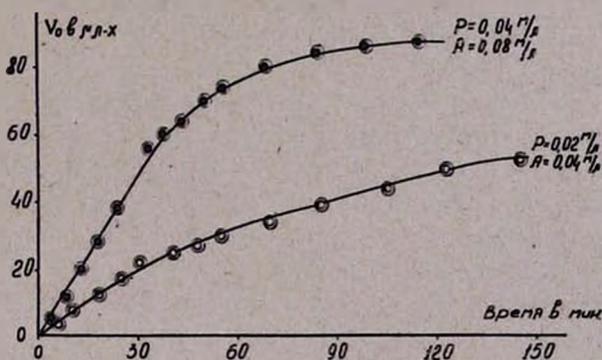


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного кислорода в микролитрах от времени, при стехиометрической смеси $(A_0)/(P_0)=2$. Условия опытов: (●) — $(A_0)=0,08$ моль/л, $(P_0)=0,04$ моль/л, (○) — $(A_0)=0,04$ моль/л, $(P_0)=0,02$ моль/л, $t = 35^\circ$.

На рисунке 2 приведена кинетическая кривая для случая стехиометрической смеси $(A_0)/(P_0)=2$. Независимо от абсолютных значений начальных концентраций реагентов, когда $(A_0)/(P_0) \neq 2$ вид кинетических кривых подобен кривой, приведенной на рисунке 1. На рисунке 3 приведена зависимость начальной скорости поглощения кислорода, выраженной в микролитрах /минут от начальной концентрации персульфата при $(A_0)=\text{const}$.

Влияние концентрации диэтиламиноэтанола на скорость поглощения кислорода определялось аналогичным способом. В этом случае начальная концентрация персульфата, равная 0,04 моль/л, оставалась постоянной и варьировалась начальная концентрация амина в пределах $(0,5-8) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вид кинетических кривых такой же, как и в предыдущем случае. Зависимость начальной скорости поглощения кислоро-

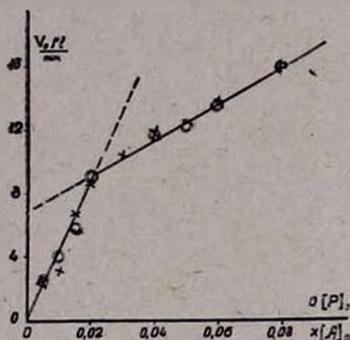


Рис. 3. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода от концентрации персульфата. Условия опытов: $\circ - (P)_0 = 0,02$ моль/л = const, $\times - (A)_0 = 0,02$ моль/л = const $t = 35^\circ$.

да от начальной концентрации амина изображена на рисунке 3. Из рисунка 3 следует, что

$$W_0 \sim (A_0)^n (P_0)^n,$$

где $n = 1$ до $(A)_0$ или $(P)_0 = 0,02$ моль/л, и $n < 1$ при $(A)_0$ или $(P)_0 > 0,02$ моль/л.

При определении скорости поглощения кислорода в атмосфере чистого кислорода, установлено, что она не зависит от парциального давления последнего, т. е. реакция нулевого порядка по кислороду. Следовательно:

$$W_0 = k_{эф.} [(P_0) (A_0)]^n,$$

где $n = 1$ при $(A)_0$ и $(P)_0 \leq 0,02$ моль/л и $n < 1$ при $(A)_0$ и $(P)_0 > 0,02$ моль/л.

Температурная зависимость скорости поглощения кислорода.

Опыты ставились при температурах 20, 25, 30 и 35° и начальных концентрациях реагентов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л и $(P)_0 = 0,02$ моль/л. Кинетические кривые приведены на рисунке 4, а на рисунке 5 изображена зависимость логарифма начальной скорости поглощения кислорода от обратной величины абсолютной температуры. Эффективная энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой, оказалась равной 6,0 ккал/моль.

Надо отметить, что при $(A)_0/(P)_0 \neq 2$ вид кинетической кривой подобен кривой рисунка 1 при всех температурах наших опытов.

Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи в растворе. Ранее нами было установлено [2], что в присутствии сильной щелочи скорость реакций персульфата с аминами увеличивается и в случае аминоспиртов даже меняется вид кинетической кривой: она становится s-образной. Если считать, что кислород поглощается свободным аминным радикалом, возникшим вследствие распада комплекса амин—персульфат, то нужно было выяснить: ускоряет ли щелочь гомолитический или гетеролитический распад комплекса амин—персульфат? С этой целью нами была определена скорость поглощения кисло-

рода при 35° раствором, в котором $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, а концентрация щелочи (KOH) изменялась в пределах $0,01$ — $0,06$ моль/л. Из рисунка 6 видно, что скорость поглощения кислорода линейно возрастает от концентрации щелочи.

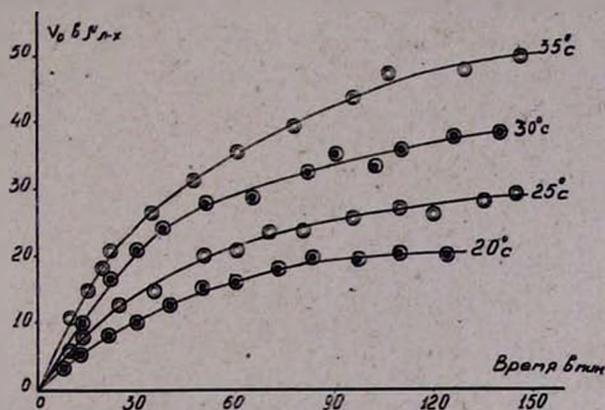


Рис. 4. Температурная зависимость скорости поглощения кислорода. Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 20, 25, 30$ и 35° .

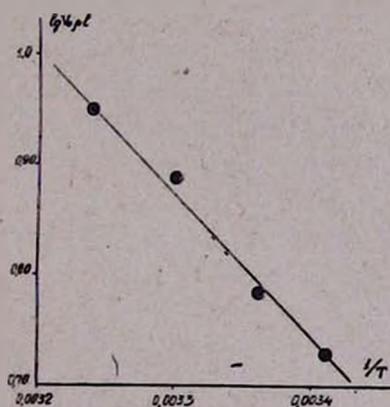


Рис. 5. Зависимость логарифма начальной скорости поглощения кислорода от обратной величины абсолютной температуры. Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 20, 25, 30$ и 35° .

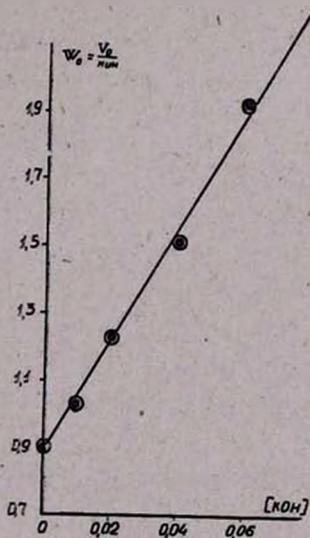


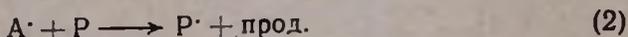
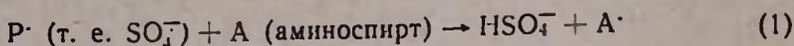
Рис. 6. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи. Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 35^{\circ}$.

Обсуждение результатов

Факт поглощения кислорода при реакции персульфата калия с диэтиламиноэтанолом указывает на промежуточное образование свободного радикала, отличного от иона радикала SO_4^- , так как при термическом распаде персульфата кислород не поглощается.

Поскольку реакции персульфата с аминспиртами протекают по радикально-цепному механизму с промежуточным образованием также свободных радикалов аминспирта (A^\cdot), остается допустить, что частицей, поглощающей молекулы кислорода, является свободный аминспиртовый радикал A^\cdot .

Реакционная цепь развивается элементарными актами:



При доступе кислорода в реагирующую систему вклинивается еще один элементарный акт, конкурирующий с актом (2):



Надо полагать, что свободный радикал AO_2^\cdot , подобно другим радикалам RO_2^\cdot , более устойчив, чем R^\cdot [3] и вклинивание акта (3) должно обрывать цепи основной реакции, т. е. кислород должен ингибировать реакцию персульфата с аминспиртом, что и наблюдается [1-4]. Для достаточно сильного ингибирования реакции персульфата с аминспиртом концентрация AO_2^\cdot или AOOH может быть незначительной по сравнению с концентрацией персульфата. Действительно, при 35° и при $(\text{A})_0 = 0,04$ моль/л, $(\text{P})_0 = 0,02$ моль/л максимальная скорость поглощения кислорода 4 миллилитрами раствора составляет 9 $\mu\text{л/мин.}$ или $4 \cdot 10^{-7}$ молей/мин. с образованием стольких же молей/мин. AO_2^\cdot или AOOH . В пересчете на 1 л. объема $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л-мин., что составляет всего 0,5% от начальной концентрации персульфата $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (при допущении, что весь поглощенный кислород идет на образование AO_2^\cdot).

Поэтому при определении начальных скоростей расхода иодометрически определяемой перекиси, на долю AOOH приходится величина, лежащая ниже предела точности этого метода.

Выше было отмечено, что при $(\text{A})_0/(\text{P})_0 \neq 2$ (т. е. отличного от стехиометрического), объем поглощенного кислорода со временем проходит через максимум. Это означает, что после некоторого накопления AO_2^\cdot (или AOOH), последний разлагается с обратным выделением кислорода. При $(\text{A})_0/(\text{P})_0 \neq 2$ период максимального накопления распада AO_2^\cdot (или AOOH) наступает раньше, чем при $(\text{A})_0/(\text{P})_0 = 2$. На данном этапе исследования количественный расчет кинетики накопления AO_2^\cdot в зависимости от скорости генерации радикалов P^\cdot и A^\cdot и от скорости обрыва цепей на актах рекомбинации и образования AO_2^\cdot пока невозможен.

Что касается уменьшения порядка скорости поглощения кислорода как по персульфату, так и по амину с увеличением начальных концентраций последних, то оно обусловлено распадом AO_2 (или $AOOH$) под действием персульфата или амина с обратным выделением кислорода.

Следовательно, брутто уравнение скорости поглощения кислорода реагирующей системой персульфат + диэтиламиноэтанол будет иметь вид:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k(P)(A) - k'f[(P),(A),(AO_2)]$$

Из этого уравнения следует, что по мере накопления AO_2 (или $AOOH$) скорость поглощения кислорода должна уменьшаться, стремясь к нулю.

Интересно влияние щелочи на скорость поглощения кислорода системой персульфат + диэтиламиноэтанол. Линейная зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации щелочи указывает на то, что последняя каталитически ускоряет также гомолитический распад комплекса аминспирт—персульфат с генерацией свободных радикалов SO_4^- и A^{\cdot} .

Ереванский государственный
университет

Поступило 19 I 1967

**ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒ ՄԻՍՏԵՄԻ ԿՈՂՄԻՑ ԶՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՑԹՈՒՄ ԹԹՎԱԾՆԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ն. Մ. ԲԵՆԼԵՐՅԱՆ, Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պերսուլֆատ-դիէթիլամինաէթանոլ սիստեմի կողմից թթվածնի կլանման արագութիւնը նկարագրվում է հետևյալ հավասարումով.

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k[(P)_0(A)_0]^n$$

երբ $(A)_0$ և $(P)_0 \ll 0,02$ մոլ/լ, $n = 1$, իսկ երբ $(A)_0$ և $(P)_0 > 0,02$ մոլ/լ $n < 1$ -ից:

Այն բոլոր դեպքերում, երբ ամինասպիրտ-պերսուլֆատ հարաբերութիւնը, չի համապատասխանում ստեխիոմետրիկ հարաբերութիւնը, նկատվում է գազի անջատում:

Հիմքը արագացնում է թթվածնի կլանման ռեակցիան: Թթվածնի կլանման արագութիւն և հիմքի կոնցենտրացիայի միջև գոյութիւն ունի զծախի կախում: Թթվածնի կլանման ռեակցիայի ակտիվացման էֆֆեկտիվ էներգիան 6,0 կկալ/մոլ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 197 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 153 (1958).
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, «Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе», Москва, 1965.
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и А. Л. Савмелян ДАН Арм. ССР 39, № 1, 35 (1964).

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ РЕАКЦИИ С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, Р. М. АКОПЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Исследована кинетика реакции персульфата калия с третичными аминспиртами (А) с общей формулой: $(C_2H_5)_3N(CH_2)_n-OH$ ($n = 2, 4$ и 5), а также с γ -этиламино- α -метилпропанолом в отсутствии и при доступе кислорода воздуха в реагирующую систему. Кислород и винилацетат значительно замедляют реакцию. Путем измерения скорости поглощения кислорода оценено количество промежуточной гидроперекиси или ее радикала. При доступе кислорода в систему скорость расхода персульфата (Р) описывается уравнением:

$$-\frac{d(P)}{dt} = k_{эфф.} (P)^{3/2} (A)^n,$$

где n зависит от исходной концентрации аминспирта. Для диэтиламинспиртов $n = 1$ при $(A)_0 \gg (P)_0$, и $n = 1,5$ при $(A)_0 \cong (P)_0$. Для аминспирта с изостроением (γ -этиламино- α -метилпропанол) $n = 1$ при любых значениях $(A)_0$. Эффективная энергия активации реакций персульфата с диэтиламинспиртами почти не зависит, а предэкспонент зависит от числа С-атомов между азотом и окси-группой. При замене атома водорода в CH_2 -группе, связанной с OH -группой, радикалом CH_3 эффективная энергия активации снижается.

На основании результатов предыдущих работ [1—5] было заключено, что, по отношению к кинетике распада перекисей вообще, и персульфата в частности, особое место среди аминов занимает триэтанолламин. Своеобразное поведение триэтанолламина объяснялось наличием в его молекуле двух реакционноспособных центров: третичного атома азота и окси-групп. В отсутствие последней поведение других третичных аминов, например, триэтиламина [6], не сопряжено с кинетическими осложнениями. Наличие сразу трех окси-групп в молекуле триэтанолламина осложняет объяснение роли этих групп в реакциях с перекисями.

Чтобы более четко выявить роль окси-групп аминспирта в реакциях с перекисями, мы сочли целесообразным исследовать кинетику взаимодействия персульфата калия с третичными аминспиртами с одной группой OH в молекуле в различных положениях по отношению к атому азота.

Экспериментальная часть

Персульфат пятикратно перекристаллизован из бидистиллята. Все применяемые нами аминспирты перегнаны под уменьшенным давлением в токе гелия особой чистоты. За ходом реакций следили иодометрически, определяя перекиси в пробах.

С одним молем персульфата вступают в реакцию два моля всех аминоспиртов строения $(C_2H_5)_2N(CH_2)_n-OH$, где $n=2, 4$ и 5 , а также $(C_2H_5)_2NCH_2-CH(CH_3)OH$.

Соответствующие сопряженные кислоты не окисляются персульфатом по крайней мере до 35° .

Влияние кислорода на скорость реакции $K_2S_2O_8 + (C_2H_5)_2N(CH_2)_2OH$.

Для выявления действия кислорода на скорость этой реакции определена скорость расхода персульфата при доступе воздуха в реакторе, а также в атмосфере чистого азота и чистого кислорода. Кинетические данные приведены на рисунке 1, из которого следует, во-первых, что при

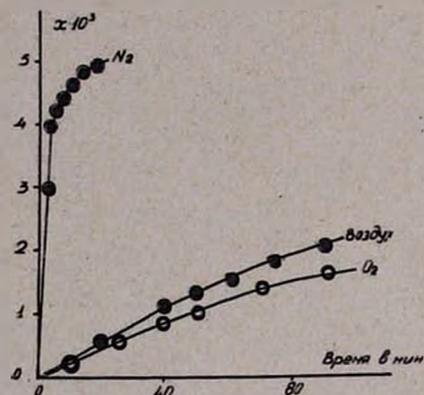


Рис. 1. Влияние кислорода на скорость реакции персульфат + диэтиламиноэтанол. Условия опытов: $(P)_0 = 0,005$ моль/л, $(A)_0 = 0,05$ моль/л, $t = 20^\circ$.

полном отсутствии кислорода персульфат примерно в 10 раз быстрее распадается, во-вторых, скорость распада персульфата мало зависит от парциального давления кислорода, т. е. от количества растворенного в воде кислорода. Предварительные опыты показали, что системы $K_2S_2O_8 + (C_2H_5)_2N(CH_2)_nOH$ с измеримой скоростью поглощают кислород и если допустить, что поглощенный кислород полностью превращается в RO_2 или $ROOH$, то количество последних не превышает 0,5% количества персульфата. Следовательно, иодометрически определенная нами перекись в пробах — это персульфат.

Влияние винилацетата на скорость распада персульфата в присутствии $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2OH$. Кинетические кривые, приведенные на рисунке 2, указывают на значительное замедление реакции $P+A$ в присутствии винилацетата, причем с увеличением количества последнего замедление скорости больше. Надо отметить, что винилацетат, стирол и акрилонитрил полимеризуются в водных растворах в присутствии системы $P+Et_2N(CH_2)_2OH$, даже при температурах $\leq 20^\circ$.

Ингибирование реакции кислородом, а также мономером дает нам основание предположить, что реакции $P + (C_2H_5)_2N(CH_2)_nOH$ — радикально-цепные.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакций персульфат — аминоспирты. Порядок реакции по персульфату при взаимодействии последнего со всеми аминоспиртами, определенный различными методами, равен $3/2$ при большом избытке аминоспирта, что видно из рисунка 3 для реакции $P + (C_2H_5)_2N(CH_2)_2OH$ и из рисунка 4 для реакции $P + (C_2H_5)_2N(CH_2)_4OH$.

Из последнего рисунка следует также, что при $(A)_0 \gg (P)_0$ порядок по амину равен 1,0. Однако, при $(A)_0 \cong (P)_0$ для всех амино-

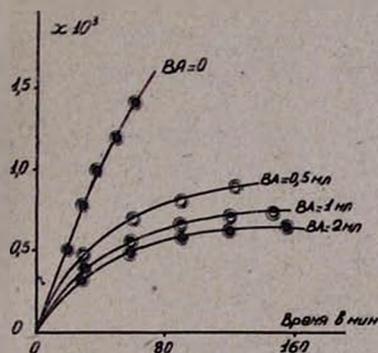


Рис. 2. Влияние винилацетата на скорость реакции персульфат + диэтиламиноэтанол. Условия опытов: $(P)_0 = 0,005$ моль/л, $(A)_0 = 0,05$ моль/л, $t = 20^\circ$.

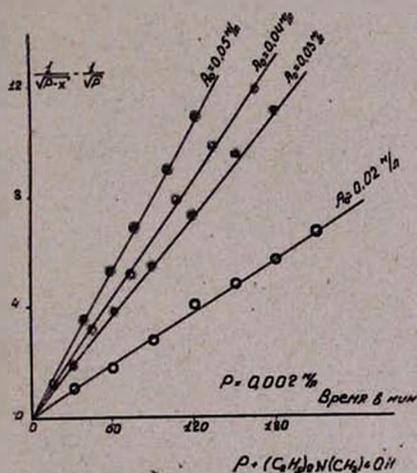


Рис. 4. Скорость реакции персульфат + диэтиламинобутанол при различных начальных концентрациях амина. Условия опытов $(P)_0 = 0,002$ моль/л = const, $t = 30^\circ$.

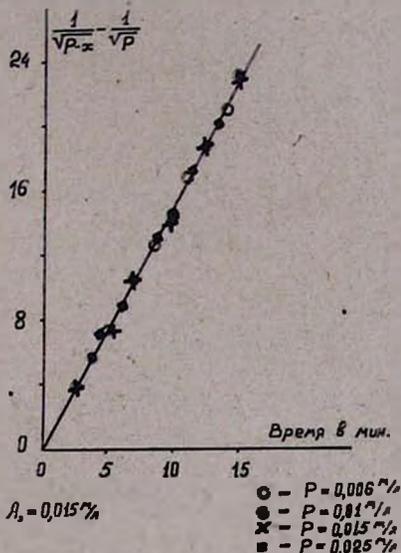


Рис. 3. Скорость реакции персульфат + 3-диэтиламинопропанол-2. Условия опытов $(A)_0 = 0,15$ моль/л = const, $t = 35^\circ$. (○) — $P = 0,006$, (x) — $0,01$, (●) — $0,015$, (□) — $0,025$ моль/л.



Рис. 5. Влияние температуры на скорость реакции персульфат + 3-диэтиламинопропанол-2. Условия опытов: $(P)_0 = 0,025$ моль/л, $(A)_0 = 0,05$ моль/л.

спиртов $(C_2H_5)_2N(CH_2)_nOH$ порядок по А полуторный. При любых значениях $(A)_0$ и отношениях $(A)_0/(P)_0$ в случае реакции $P + (C_2H_5)_2NCH_2-CH-CH_3$ порядок реакции по аминспирту равен OH

единице. Из изложенного следует, что скорость расхода персульфата при реакциях $P + (C_2H_5)_2N(CH_2)_n-OH$ в присутствии кислорода выражается уравнением:

$$\frac{d(x)}{dt} = k_{эфф.} (P - x)^{1/2} (A - 2x)^n \quad (1)$$

где $n = 1,0$ при $(A)_0 \gg (P)_0$ и $n = 1,5$ при $(A)_0 \cong (P)_0$.

Для реакции $P + (C_2H_5)_2NCH_2-CH-OH$ $n = 1$ при любых значениях $(A)_0$.

Температурная зависимость реакций $K_2S_2O_8 +$ диэтиламиноспирты.

Как следует из (1) размерность $k_{эфф.}$ зависит от значений $(A)_0$. Для того, чтобы константы всех изученных нами реакций имели одинаковую размерность, температурная зависимость реакций $P + (C_2H_5)_2N(CH_2)_n-OH$ изучалась при $(A)_0 \gg (P)_0$. В данном случае скорость этих реакций выражается уравнением:

$$W = k_{эфф.} (A)_0 (P - x)^{1/2} \quad (2)$$

Температурная зависимость скорости реакции $P + (C_2H_5)_2NCH_2CH \cdot (CH_3)OH$ изучалась при $(A)_0 = 2(P)_0$. Скорость этой реакции будет выражаться уравнением:

$$W = k_{эфф.} (P - x)^{1/2} (A - 2x), \quad (3)$$

$$W = 2k_{эфф.} (P - x)^{1/2}$$

(см. рис. 5)

Полученные данные, удовлетворяющие уравнению Аррениуса, приведены в таблице.

Таблица

$t^\circ C$	$k_{эфф.} (\text{л/моль}) \text{ мин}^{-1}$			
	$Et_2N(CH_2)_2OH$	$Et_2N(CH_2)_4OH$	$Et_2N(CH_2)_5OH$	Et_2NCH_2CH-OH CH_3
20	0,86	1,42	1,11	—
25	1,33	1,20	1,93	9,32
30	2,40	3,52	2,68	15,24
35	3,60	6,56	4,67	22,22
40	—	—	—	30,18
$E_{эфф.}$ ккал/моль	17,10	17,73	17,62	15,70
$a \cdot 10^{13} (\text{л/моль})^{1/2} \text{ мин}^{-1}$	0,50	3,00	1,74	0,15

ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՑԻՆ
 ԼԼՈՒԾՈՒՑԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒՎՖԱՏԻ ՀԵՏ ՆՐԱՆՑ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ
 ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Թ. Ց. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Ե Զ. Ն. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ջրալին լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան ($C_2H_5)_3N(CH_2)_nOH$ ընդհանուր բանաձև ունեցող երրորդային ամինասպիրտների և $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)OH$ -ի հետ: Ծույց է արված, որ հիշյալ ռեակցիաների արագության վրա զգալիորեն ազդում են ինչպես թթվածինը, այնպես էլ վինիլացետատը, երկուսն էլ նվազեցնում են պերսուլֆատով դիէթիլամինասպիրտների օքսիդացումը: Հիշյալ ռեակցիաների արագության կախումը ինչպես պերսուլֆատի, այնպես էլ ամինասպիրտի կոնցենտրացիաներից բարդ է: Ենթադրվում է, որ հիշյալ ռեակցիաների ընթացքում առաջանում են ազատ ռադիկալներ, քանի որ նախնական փորձերով ծույց է արված թթվածնի կլանումը, ինչպես նաև որոշ վինիլալին մոնոմերների պոլիմերացումը սենյակային ջերմաստիճաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 31, 73 (1960).
2. Բ. Մ. Տոգոմոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյան, ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 34, № 5, 201 (1962).
3. Շ. Լ. Մխիտարյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյան, ԻՅՎ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, ԽՈ, 16, 527 (1963).
4. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Ա. Լ. Տամվելյան, ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 39, 35 (1964).
5. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյան, ԻՅՎ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, ԽՈ, 17, 245 (1964).
6. Օ. Ա. Չալտյան և Ն. Մ. Բեյլերյան, ԻՅՎ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 13, 315 (1969).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВО-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и О. К. ГЕОКЧЯН

Приведены результаты исследования стекол системы $PbO-SiO_2$ и $PbO-B_2O_3$ в расплавленном состоянии. Обсуждается температурная зависимость этих стекол. На изотермах логарифмов удельных электропроводностей обнаружены «особые» точки, аналогичные низкотемпературным (в твердом состоянии этих стекол), однако, в отличие от последних, высокотемпературные «особые» точки выражены слабее. Дается структурная интерпретация расплавов исследованных стекол.

Свинцово-силикатные и свинцово-боратные стекла представляют значительный теоретический и практический интерес. В обоих случаях имеет место довольно широкая область стеклообразования, а связь свинца с кислородом в этих стеклах носит преимущественно ковалентный характер. Окись свинца и борный ангидрид входят в состав ряда стекол, а система $PbO-SiO_2$ является основой для многих промышленных стекол.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности стекол системы $PbO-SiO_2$ и $PbO-B_2O_3$ в расплавленном состоянии. Составы исследованных стекол приведены в таблицах 1 и 2. Изменения составов стекол контролировались химическим анализом и плотностью. Стекла варились из чистых материалов, хорошо осветлялись. Измерения проводились в температурном интервале $650-1300^\circ C$ зондовым методом и методом моста переменного тока с применением различных ячеек, постоянные которых менялись от 0,15 до $25,0 \text{ см}^{-1}$ [1]. Материалом ячеек служили кварц, корунд, платина. На рисунке 1 наши данные сопоставлены с данными других исследователей для свинцово-силикатных стекол.

Как видно из приведенного рисунка, между этими данными имеют место значительные расхождения [2—5]. Учитывая это, измерения электропроводности свинцово-силикатных стекол нами производились особенно тщательно. Каждое стекло измерялось несколько раз мостовым и зондовым методами при различных значениях постоянных. Результаты измерения электропроводности стекла $66-PbSi$ приведены в таблице 3.

Большие расхождения между данными различных исследователей следует приписать прежде всего неправильному определению постоянной ячейки.

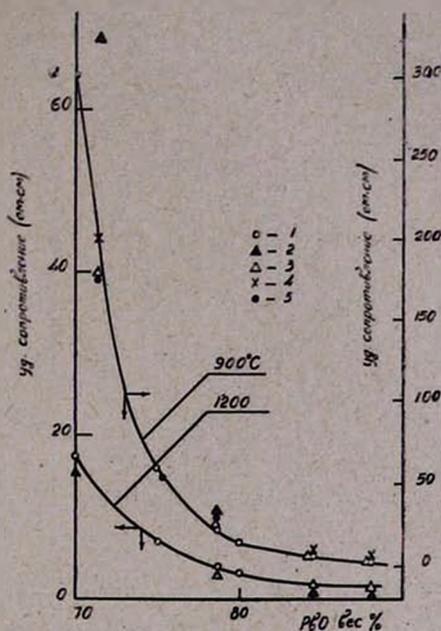


Рис. 1. Значения удельных сопротивлений свинцово-силикатных стекол при 900 и 1200°C по данным различных авторов: 1 — наши данные; 2 — данные работы [3]; 3 — данные работы [2]; 4 — данные работы [5]; 5 — данные работы [4].

Таблица 1

Стекло	57—PbSi	66—PbSi	3—PbSi	61—PbSi	2—PbSi	1—PbSi
PbO	70,0	75,0	78,8	80,0	84,8	88,1
SiO ₂	30,0	25,0	21,2	20,0	15,2	11,9

Таблица 2

Стекло	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
PbO	20,0	37,0	40,0	51,0	60,0	61,0	72,0	73,2	74,4	80,0	81,2
B ₂ O ₃	80,0	63,0	60,0	49,0	40,0	39,0	28,0	26,8	25,6	20,0	18,8

Наши попытки найти какую-нибудь другую причину, в частности наличие примесей щелочей в стекле, могущих оказать влияние на значения удельной электропроводности стекол системы PbO—SiO₂, не дали положительных результатов. Например, в стекле 1—PbSi 0,2% окиси свинца заменялись хлористым натрием. Как известно, в окиси и в двуокиси свинца марок «ч.д.а.» и «ч.» допускается некоторое количество (до

Метод измерения и значение постоянной, $с.м^{-1}$	Температура, $^{\circ}C$							Примечание
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	
Зондовый $C=0,61$	0,0046	0,016	0,040	0,077	0,11	0,16	0,22	Стекло варилось с кварцевым песком. (I варка)
Мостовой $C=0,76$	0,0047	0,016	0,042	0,077	0,11	0,16	0,21	
Зондовый $C=0,59$	—	—	—	0,072	0,10	0,16	—	Стекло варилось с аморфным кремнеземом. (II варка)
Мостовой $C=15,0$	0,0045	0,015	0,042	0,071	0,09	0,15	0,22	
Мостовой $C=0,81$	0,0046	0,015	0,040	0,078	—	—	—	Стекло варилось с аморфным кремнеземом. (III варка)
Зондовый $C=0,68$	0,0047	0,015	0	0,078	—	—	—	
Максимальное отклонение от среднего значения, $\%$	2,1	4,3	3,2	4,5	8,1	1,9	2,3	

0,1%) хлоридов щелочных металлов. Однако, измерения показали, что введение 0,2% хлористого натрия практически не оказывает влияния на электропроводность указанного стекла. Кроме того, были испытаны различные материалы электродов (железо, никром, молибден, платина), также, могущие, по нашим предположениям, служить источником указанного расхождения. Однако, материал электродов также не оказал влияние на значения проводимости этих стекол. Все вышеперечисленные материалы при высоких температурах быстро растворяются в расплавленных свинцово-силикатных стеклах, особенно в богатых окисью свинца.

Как показывают данные таблицы 3. существенного влияния на проводимость свинцово-силикатных стекол не оказывает и замена кварцевого песка аморфным кремнеземом.

На рисунке 2 приведены графики $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для некоторых свинцово-боратных и свинцово-силикатных стекол. Как видно из приведенных графиков, для свинцово-боратных стекол зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в температурном интервале $650-1300^{\circ}$ не одинаковая. Для бедных окисью свинца расплавов этот график выражается кривой, на которой высокотемпературный участок становится прямолинейным лишь при очень высоких температурах. В стеклах же богатых окисью свинца (стекло В-8, рис. 2) высокотемпературная прямая выделяется отчетливее. Для свинцово-силикатных стекол этот прямолинейный участок начинается

при температурах выше 1000°. Хейнман и Рыбакова [5] отмечают неподчинение температурной зависимости электропроводности стекол системы PbO—SiO₂ экспоненциальному уравнению:

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

и уравнению

$$\lg x = a - \frac{b}{T^2}. \quad (1a)$$

Это обстоятельство можно объяснить тем, что температурный интервал, выбранный этими авторами, совпадает с интервалом, где это соотношение нарушается.

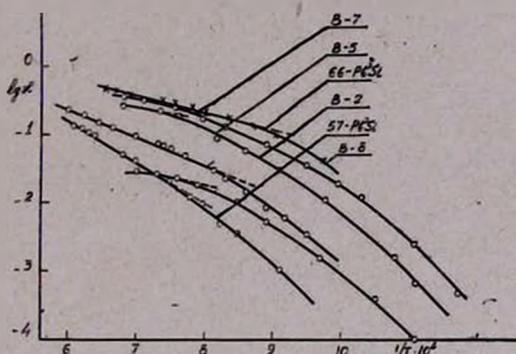


Рис. 2. Зависимость $\lg x - \frac{1}{T}$ для некоторых свинцово-силикатных и свинцово-боратных стекол.

Для температурной зависимости электропроводности исследованных стекол в температурном интервале 700—1300° был испытан ряд эмпирических уравнений:

$$\lg x = A' - \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2}, \quad (2)$$

$$\lg x = A'' - \frac{B''}{T - T_0}, \quad (3)$$

$$\lg x = a' - \frac{b' \cdot e^{-\frac{E}{T}}}{T}, \quad (4)$$

предложенных Евстропьевым [3], и

$$\lg x = A''' - \frac{B'''}{T^n}, \quad (5)$$

$$\lg x = a - \frac{\beta}{T} + \gamma T, \quad (6)$$

предложенных Костяняном и Ерзякян [6]. В уравнениях (2) — (6) кроме x и T , остальные величины — постоянные. Расчет этих постоянных по экспериментальным данным нами производился на счетно-вычислительной машине Раздан—2 в Вычислительном центре АН Армянской ССР и Ереванского Государственного Университета.

Расчетные и экспериментальные данные показывают, что все уравнения (2) — (6) имеют одинаковую точность для температурного интервала $700\text{--}1300^\circ$, а уравнение (1) справедливо для температур выше 1000° для свинцово-силикатных стекол, а для свинцово-боратных — в коротком температурном интервале расплавленного состояния. В исследованных системах электропроводящими ионами являются ионы свинца,

которые по сравнению с щелочными ионами сильнее связаны со структурной сеткой, благодаря чему проводимость свинцовых стекол гораздо ниже по сравнению со щелочными и, кроме того, постоянная B уравнения (1), характеризующая энергию активации процесса проводимости в свинцовых стеклах гораздо больше, чем в щелочных. Так, например, для свинцово-силикатных стекол постоянная B колеблется в пределах от 3000 до 5000, в то время как для щелочно-силикатных стекол она принимает значения от 1600 до 2900 [7]. Из рисунка 3 видно, что с увеличением концентрации окиси свинца проводимость во всех случаях растет. На рисунке 3 при-

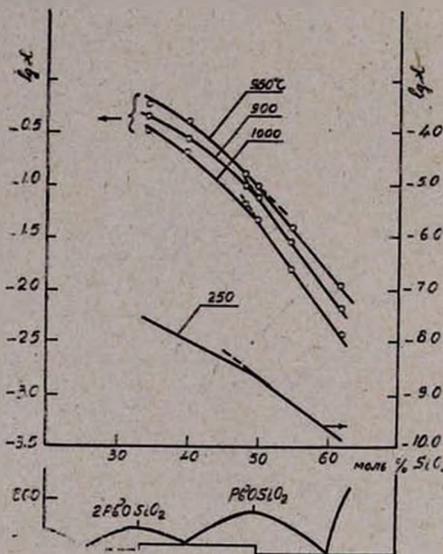


Рис. 3. Изотермы $\lg x$ — состав для стекол системы PbO—SiO_2 .

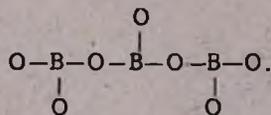
ведены изотермы $\lg x$ свинцово-силикатных стекол в зависимости от концентрации окиси свинца. В нижней части рисунка приведена часть диаграммы состояния системы PbO—SiO_2 . Кроме того, на рисунке 3 показаны также изотермы $\lg x$ для твердых стекол по данным Евстропьева, Кузнецова и Мельниковой [8]. Как видно из этого рисунка, в области составов, отвечающих соединению $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ как низкотемпературные (твердое состояние), так и высокотемпературные изотермы $\lg x$ дают излом. Своеобразный ход изотерм вблизи составов соединений получен также и Евстропьевым при исследовании электропроводности расплавленных стекол этой же системы [3].

На рисунке 4 приведен аналогичный график для системы $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$. Здесь при 1000° для составов, бедных окисью свинца, использованы данные Пельпса и Грасса [9] (треугольники), а высокотемпературные изотермы (твердое состояние) взяты из работы Мельниковой, Евстропьева

и Кузнецова [10]. Здесь как и в случае стекла $PbO-SiO_2$, наблюдается некоторая симбатность хода низкотемпературных и высокотемпературных изотерм. Одновременно необходимо отметить и некоторое отличие — четко выраженный излом низкотемпературной изотермы, соответствующей соединению $PbO \cdot 2V_2O_5$, на высокотемпературных изотермах отсутствует. Однако, резкий скачок проводимости в области составов, соответствующей примерно 50 мол. % PbO , хорошо выражен на низкотемпературных и высокотемпературных изотермах.

Выявление особых точек на изотермах проводимости в свинцово-боратных и свинцово-силикатных стеклах является результатом изменения структуры. Отметим, что скачкообразное изменение проводимости в системе $PbO-V_2O_5$ в области 50 мол. % PbO Мельникова, Евстропьев и Кузнецова оставляют необъяснимым [10].

Согласно современным представлениям в области малых содержания окиси свинца (до 20 мол. %) в свинцовых боратах связь между атомами свинца и кислорода носит преимущественно ионный характер, а с увеличением содержания окиси свинца она становится ковалентной, аналогично связям в пирамидах PbO_4 в окиси свинца [11]. С другой стороны, рассматривая структуры анионов в свинцово-боратных расплавах, Бокрис и Меллорс приходят к выводу, что при содержаниях PbO от 100 до 75% единственными анионами являются плоские VO_3^{-3} ионы [4], которые затем, с повышением концентрации борного ангидрида образуют цепи:



При составе $PbO \cdot V_2O_5$ образуются трехчленные кольца:

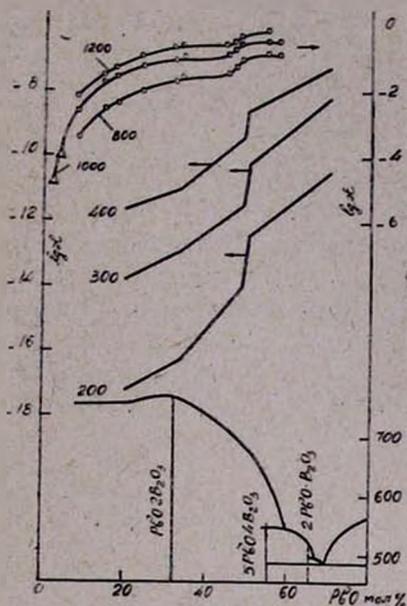
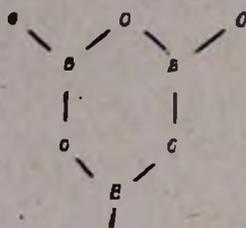
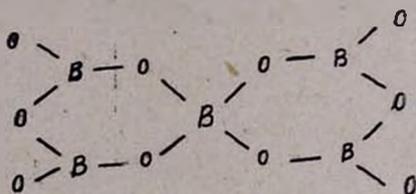


Рис. 4. Изотермы $lg \sigma$ — состав для стекла системы $PbO-V_2O_5$.



и при дальнейшем уменьшении концентрации окиси свинца эти кольца образуют плоские цепи [4]. Возможно вышеотмеченный скачок проводимости на изотермах $\lg \kappa$ (рис. 4) можно объяснить такого рода структурными превращениями боро-кислородных комплексов. Однако, следует учесть, что с увеличением концентрации PbO увеличивается число четырехкоординированного бора [4]:

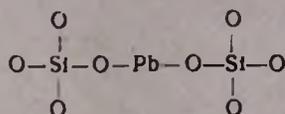


Следует учесть, что приведенные структуры анионов предполагают существование в расплаве только ионизированного свинца. Исходя из ковалентного характера связи $Pb-O$, необходимо полагать наличие в свинцово-боратных расплавах молекулярных образований или свинцово-боратных комплексов, где атомы свинца также, как и атомы бора, являются комплексообразователями.

В отличие от полученных нами, а также Евстропьевым [3] данных по системе $PbO \cdot SiO_2$, Хейнман и Рыбакова [5], а также Бокрис и Меллорс [4] не отмечают наличие каких-либо изломов на изотермах проводимости расплавов $PbO-SiO_2$. Хейнман и Рыбакова считают, что в этих расплавах имеет место образование сиботаксических групп, структура которых сходна со структурой соответствующих твердых силикатов свинца. В области составов между метасиликатом и ортосиликатом свинца допускается образование двух структурно различных сиботаксических группировок [5], и таким образом как бы подразумевается микронеоднородность строения свинцово-силикатных расплавов*. Ботвинкин и Черевкова [13], а также и другие авторы, изучавшие э. д. с. в расплавах $PbO-SiO_2$, отмечают наличие в расплаве устойчивых соединений $PbO \cdot SiO_2$ и $2PbO \cdot SiO_2$. Бокрис и Меллорс [4], исходя из точки зрения существования дискретных анионов, представляют структуру свинцово-силикатных расплавов, как состоящую из ионов свинца и кремне-кислородных анионов, не принимая во внимание то обстоятельство, что сви-

* Микронеоднородность строения стеклообразных расплавов впервые была показана Евстропьевым [12].

нец может иметь и функцию стеклообразователя, что по Стенворту, например, выражается схемой [14]:



Резюмируя данные относительно структуры свинцово-силикатных расплавов с учетом полученных в настоящей работе данных, можно сказать следующее: добавление к расплавленной окиси свинца кремнезема приводит к деполимеризации его с распадом на молекулярные образования, при этом в результате диссоциации в расплаве образуются также ионы SiO_4^{-4} , O^{-2} , Pb^{+2} . По достижении состава соответствующего ортосиликату свинца в расплаве уже нет ионов кислорода; он состоит

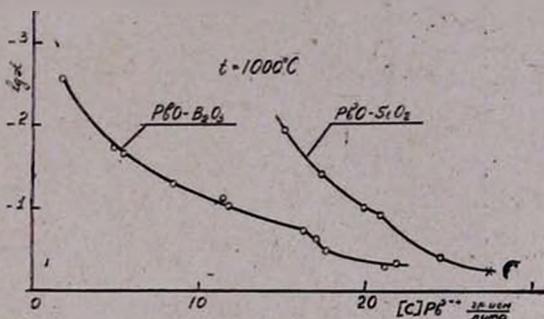
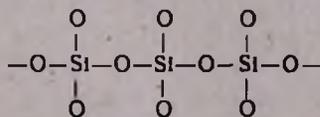


Рис. 5. Изотермы $\lg z$ —концентрация иона свинца (г/ион/л) для свинцово-силикатных и свинцово-боратных стекол.

из молекулярных образований ортосиликата свинца, частично диссоциированных на ионы Pb^{2+} и SiO_4^{-4} . Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 приводит к образованию в расплаве сложных смешанных комплексов $\text{Si}_x\text{O}_y^{-2}$. При содержаниях PbO от 50 до 66,6%, то есть от метасиликата до ортосиликата, в расплаве следует полагать наличие структурных образований двух соединений $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Последний образует цепочную структуру



в которых атомы свинца могут играть также и роль мостов. При составах, бедных окисью свинца, последние играют роль разрушителя кремнекислородного каркаса с образованием ионогенных участков, что приводит к повышению проводимости.

Вышеприведенные представления согласуются со взглядами о микронеоднородном строении расплавленных бинарных стеклообразных систем (Евстропьев) и, одновременно, учитывают природу валентных сил

в свинцовых силикатах при распаде кремнекислородного каркаса на анионы.

На рисунке 5 приведены изотермы удельных сопротивлений свинцово-боратных и свинцово-силикатных стекол в зависимости от концентрации иона свинца. Здесь, также как и в случае сравнения щелочно-боратных и щелочно-силикатных расплавов [15], при одинаковой концентрации электропроводящего иона наблюдается повышенное значение электропроводности расплавленных свинцовых боратов по сравнению со свинцово-силикатными. Вместе с тем, как показывают данные работ [8, 10], в твердом состоянии имеет место обратная картина. На рисунке 6 приведен график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в широком температурном интервале для двух

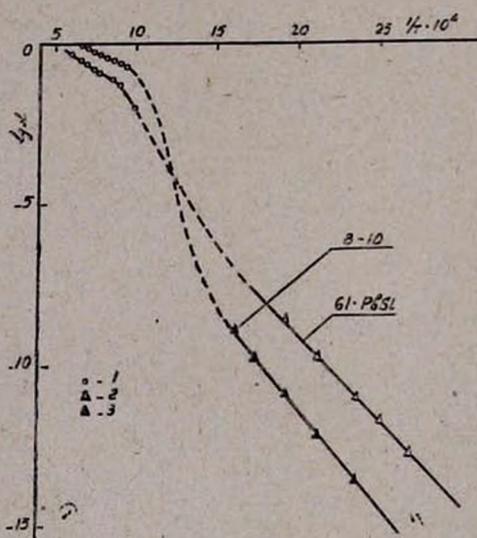


Рис. 6. Зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для стекол В-10 и 61-PbSi. 1 — наши данные; 2 — данные работы [11]; 3 — данные работы [13].

стекло: одно — свинцово-силикатное, другое — свинцово-боратное, с почти одинаковой концентрацией иона свинца. Приведенные на этом рисунке кривые характеризуются тем, что в области температур, соответствующих высоковязкому состоянию, происходит их пересечение — в твердом состоянии прямая $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ свинцово-силикатного стекла находится выше прямой свинцово-боратного, а в расплавленном состоянии имеет место обратная картина.

Высокое удельное сопротивление твердых боратов по сравнению с силикатами было отмечено и Кузнецовым [16], который это явление объяснил более прочной пространственной сеткой боратов. Следует полагать, что с переходом в расплавленное состояние структура боратов

значительно расслабляется благодаря увеличению частоты переключения ковалентных боро-кислородных связей (Мюллер [17]), в результате чего облегчается движение металлического катиона. Такое представление согласуется с пониженным значением постоянной В уравнения (1) для свинцово-боратных расплавов по сравнению с свинцово-силикатными. Аналогичное объяснение было дано для повышенной проводимости щелочно-боратных расплавов [18].

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 9 II 1967

ՀԱՆՎԱԾ ԿԱՊԱՐԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԵՎ ԿԱՊԱՐԱ-ԲՈՐԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Օ. Ղ. ԳՅՈՎՅՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $PbO-SiO_2$ և $PbO-B_2O_3$ սիստեմների մի շարք ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը հալված վիճակում: Նշված ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է (1-6) բանաձևերի օգնությամբ: (1) բանաձևը ճիշտ է $1000^\circ C$ -ից բարձր ջերմաստիճանային սահմանում: Կապարի օքսիդի քանակությունը փոփոխվել է հետևյալ սահմաններում՝ 75—88,1 կշռային տոկոս $PbO-SiO_2$ սիստեմ ապակիներում և 20—81,2 կշռային տոկոս $PbO-B_2O_3$ սիստեմի ապակիներում (տես աղույսակ 1 և 2): լց α -բաղադրություն կորերի վրա հալտնաբերված են կորերի ընթացքի փոփոխություններ՝ $PbO-SiO_2$ սիստեմի ապակիների համար կապարի մետասիլիկատին համապատասխան բաղադրության դեպքում՝ իսկ $PbO-B_2O_3$ սիստեմի ապակիների համար՝ 50 մոլ տոկոս կապարի օքսիդին համապատասխան բաղադրության դեպքում (տես նկ. 3 և 4): Ցույց է տրված, որ կապարի իոնի նույն կոնցենտրացիայի դեպքում կապարաբորատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը հալված վիճակում ավելի մեծ է, քան կապարա-սիլիկատային ապակիներինը, իսկ պինդ վիճակում՝ ճիշտ հակառակն է (տես նկ. 6): Ցույց է տրված, որ նշված ապակիների մեջ կապարի օքսիդի քանակի ավելացումն ընդհանրապես հանգեցնում է էլեկտրահաղորդականության աճին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костянян и С. О. Налчаджян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 3 (1958).
2. К. С. Евстропьев. ЖФХ, 6, 454 (1935).
3. К. С. Евстропьев. Сб. «Физико-химические свойства тройной системы» АН СССР, Москва-Ленинград, 1949
4. J. O'M. Bockris and G. W. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321, (1956).
5. А. С. Хейнман и Л. И. Рыбакова. Изв. АН СССР, ОН, 1949, 11, 1685.
6. К. А. Костянян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 161 (1957). К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян. Арм. хим. ж., 19, 567 (1966).

7. К. А. Костянян, К. С. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 409, (1961). К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964). Сб. «Стеклообразное состояние». Труды IV Всесоюзного совещания «Наука» Москва-Ленинград, 1965.
8. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖТФ, 21, 104 (1951).
9. W. C. Phelps, R. E. Grase, J. Metals, 9, 1147 (1957).
10. И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, ЖФХ, 25, 1318 (1951).
11. Ф. Д. Брей. Сб. «Стеклообразное состояние». Труды IV Всесоюзного совещания «Наука», Москва-Ленинград, 1965.
12. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР (сер. физ.) 4, 616, (1940).
13. О. К. Ботвинкин, Е. В. Черевкова. «Стекло» 1961, 4, 1.
14. J. E. Stanworth, Phys. Prop. of Glass. Oxford, 1950.
15. К. А. Костянян. Изв. АН Арм. ССР ХН, 16, 3 (1963).
16. А. Я. Кузнецов. ЖФХ 35, 1478, (1961).
17. Р. Л. Мюллер. ЖПХ, 28, 363, 1077, (1955).
18. К. А. Костянян. Арм. хим. ж., 19, 471, 557 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+547.314

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ.

11. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ВОДНОГО
АЗЕОТРОПА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА.

Н. Г. КАРАПЕТЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Г. В. МОВСИСЯН

Изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК) в диметилвинилкарбинол (ДВК) на катализаторе $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$ с добавками триэтанолamina, триэтиламина, меламина и аммиака. Установлено, что указанные амины, введенные в количестве 1,0% от веса азеотропа, заметно снижают скорость гидрирования двойной связи.

В присутствии аммиака в количестве 0,4—0,6% селективность полугидрирования ДЭК в ДВК составляет 98%; гидрирование образовавшегося ДВК в этих условиях резко подавляется.

В предыдущем сообщении было показано [1], что палладиевые катализаторы, модифицированные ацетатом цинка, проявляют большую селективность в процессе полугидрирования тройной связи ДЭК. Водный азеотроп диметилэтинилкарбинола, в проточной по водороду системе, при наличии большого избытка водорода, превращался в диметилвинилкарбинол (ДВК) с содержанием 97% основного продукта наряду с 3% диметилэтилкарбинола; исходный карбинол — ДЭК, полностью отсутствовал в катализаторе.

В настоящей работе нами была предпринята попытка повысить селективность каталитической системы $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$ при гидрировании водного азеотропа ДЭК различными добавками основного характера.

В литературе имеются немногочисленные сведения об исследованиях по изучению влияния различных добавок щелочного характера на селективность как отравленных, так и неотравленных металлических катализаторов.

Сокольский с сотрудниками изучали влияние пиридина, хинолина и металлической ртути на скорость и селективность гидрирования ДЭК на скелетном никеле. При этом было показано, что в присутствии пиридина скорость гидрирования тройной связи остается прежней, а двойной связи — резко падает [2].

Описано гидрирование ДЭК в ДВК на Pd/CaCO_3 , отравленном $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в среде метанола, в присутствии хинолина, пиридина и меламмина [3].

В бельгийском патенте в качестве основного агента при гидрировании 87,7%-ного технического ДЭК в ДВК применяется водный аммиак [4]. Имеется также указание на применение едких щелочей (NaOH , KOH) в качестве добавок [5].

Перечисленные работы не носили систематического характера, в них отсутствуют сравнительные данные по эффективности влияния различных щелочных добавок на селективность действия металлических катализаторов. Кроме того, во всех упомянутых работах процесс велся периодически (в «утке») и прерывался после поглощения одного моля водорода; поэтому они не могут служить основой для разработки непрерывного способа селективного гидрирования ДЭК в ДВК, приемлемого для промышленности.

Экспериментальная часть

Исследование гидрирования водного азеотропа ДЭК производилось на лабораторной стендовой установке, проточной по водороду. Схема установки и методика проведения опытов подробно описаны в работе [1]. Принятая нами методика работы дает возможность следить за изменением концентраций компонентов реакции в течение всего процесса, что дает возможность четко фиксировать момент исчезновения тройной связи и скорость гидрирования образовавшегося ДВК при наличии в системе ДЭК и после его исчезновения.

Методика анализа. Исходя из высоких требований к чистоте изопрена (количество примесей 0,1%), основной задачей явилась разработка методики анализа, позволяющая с высокой точностью определить самые незначительные количества компонентов в основном продукте. Анализ производился на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, типа «Хром». Разделительная колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм была заполнена диатомитовым кирпичом, пропитанным полиэтиленгликолем (10% от веса носителя). Режим работы колонки: температура 65°, расход водорода—50 мл/мин, расход гелия—17 мл/мин, давление 12 мм рт. ст. Количественный расчет пиков, не уместившихся полностью на хроматограмме, производился по методике, предложенной Руденко, Норовяном и Кучеровым (лаборатория ТОС ИОХ АН СССР), позволяющей без переключения масштабов достаточно точно ($\pm 3,0\%$) определять компоненты, содержания которых в смеси составляют 0,1% и менее.

Кроме хроматографического метода анализа проб момент исчезновения тройной связи карбинола определяли потенциометрически [1].

Гидрированию подвергался ректифицированный водный азеотроп ДЭК (т. кип. азеотропа 87° при 680 мм рт. ст., содержание ДЭК—75 вес. %).

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что каталитические реакции с участием водорода осуществляются через стадию образования связи между поверхностью катализатора и водородом [2], причем, для каждой из реакций оптимальной является вполне определенная энергия связи катализатор—водород, поскольку как слишком слабая, так и слишком прочная адсорбция на катализаторе не способствуют протеканию процесса с большой скоростью.

На величину энергии связи катализатор—водород сильно влияет рН среды [6—8]. На основании кривых заряжения Pd/BaSO₄ (5% Pd), снятых при рН 1,2 и 13,0, показано, что с ростом рН среды происходит увеличение энергии связи Pd-H. Увеличение энергии связи Pd-H приводит к уменьшению количества адсорбированного водорода и увеличению селективности катализатора [7].

Первоначально, влияние рН среды на селективность полугидрирования ДЭК изучалось на катализаторе Pd/CaCO₃ в стационарных условиях, в «утке», с целью проверить в дальнейшем полученные данные на укрупненных установках непрерывного действия. В качестве щелочных агентов были использованы органические основания—триэтаноламин, триэтиламин, меламин и аммиак, из которых при одинаковой их концентрации, наибольшее влияние на селективность Pd/CaCO₃ при гидрировании водного раствора ДЭК оказал аммиак.

Влияние аминов на селективность Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ проверялось непосредственно на лабораторной стендовой установке.

На рисунке 1 приведены кинетические и потенциальные кривые гидрирования водного азеотропа ДЭК на Pd/CaCO₃+Zn(OAc)₂+триэтаноламин при 40°. На оси ординат вверх отложены ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинол в весовых процентах, вниз—изменение потенциала катализатора в ходе процесса гидрирования (-Е, мв), а по оси абсцисс—время гидрирования (мин).

Как видно из рисунка 1, гидрирование ДВК, параллельно с гидрированием ДЭК, начинается уже при содержании в реакционной смеси 50% ДЭК. Однако, пока в системе имеется даже незначительное количество ДЭК, параллельное гидрирование ДВК происходит с очень небольшой скоростью, и несколько ускоряется лишь после полного гидрирования ДЭК. В момент полного исчезновения тройной связи в смеси, наряду с 97% ДВК, имеется около 3,0% диметилэтилкарбинола.

Из сравнения данных по гидрированию азеотропа ДЭК на Pd/CaCO₃+Zn(OAc)₂ с добавкой и без добавки триэтанолamina видно, что триэтаноламин значительно снижает скорость гидрирования ДВК, не влияя на скорость гидрирования ДЭК. Потенциальную кривую (кривая 4, рис. 1) можно разбить на 4 характерные участка: на первой же минуте после добавления азеотропа ДЭК потенциал катализатора смещается в анодную сторону на 180 мв (участок «а»), что вызвано как адсорбцией ДЭК на поверхности катализатора, так и реакцией, протекаю-

щей между адсорбированным водородом и ДЭК. Затем потенциал медленно (почти параллельно оси абсцисс) смещается в катодную сторону («б») — область гидрирования ДЭК в ДВК. На потенциальной кривой ясно виден резкий перелом при переходе от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной («в»), конец перелома совпадает с моментом исчезновения тройной связи. Этот скачок составляет 100—110 мВ (то же самое — без добавки триэаноламина). Затем потенциал медленно возвращается к исходному водородному («г»).

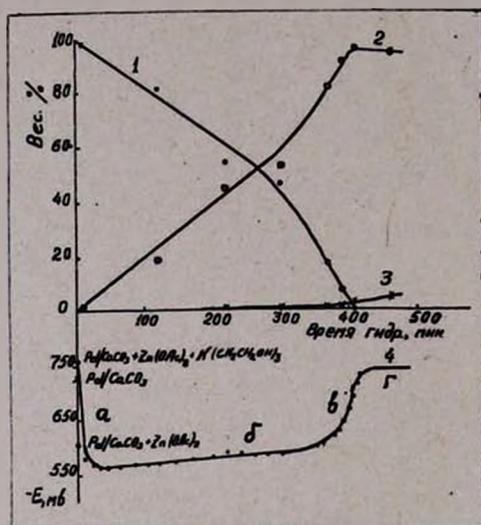


Рис. 1. Гидрирование водного азеотропа ДЭК, 1, 2, 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, 4 — потенциальная кривая. Условия опытов: Pd/CaCO_3 — 2,0 г, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 1,0 г, триэаноламин — 2,0 г, азеотроп — 200 мл, температура — 40°.

Такой ход потенциальной кривой объясняется тем, что в условиях опыта ДВК не адсорбируется на катализаторе и, следовательно, гидрируется очень медленно.

Аналогичные данные были получены при добавлении к каталитической системе $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ меламина и смеси триэтиламина с едким кали (таблица 1).

Наиболее интересные результаты были получены при гидрировании азеотропа ДЭК на Pd/CaCO_3 , отравленном ацетатом цинка с добавкой аммиака. Опыты проводили при атомном соотношении Zn/Pd 1,46 и 2,92; количество аммиака варьировали в интервале 0,4—1,0% от веса азеотропа. Аммиак в реактор добавляли в виде 20%-ного водного раствора. Необходимо отметить, что часть введенного в реактор аммиака десорбировалась, уходя вместе с водородом, т. е. фактически его количество в реакторе было ниже заданного.

Таблица 1

Гидрирование водного азеотропа диметиэтинилкарбинола на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с добавками щелочного характера. Условия опытов: температура 40° , $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0$ г, расход водорода — 40 л/час, количество азеотропа — 200 мл

№ опыта	Соотношение Zn/Pd атомное	Д о б а в к а		Состав смеси после полного гидр. ДЭК, вес. %		Продолжительность гидрирования, мин
		наименование	вес. % от веса азеотропа	ДВК	диметиэтинилкарбинол	
1	—	—	—	93,0	7,0	230
2	2,92	—	—	96,5	3,5	250
3	5,84	—	—	97,0	3,0	340—400
4	5,84	триэтианоламин	1,1	97,0	3,0	400
5	5,84	триэтиламин	1,1	97,0	3,0	430
6	2,92	меламин	1,1	97,3	2,7	—
7	2,92	аммиак	0,4	97—97,5	3—2,5	200—230
8	2,92	аммиак (периодически)	0,6	97,7—98	2,3—2,0	220

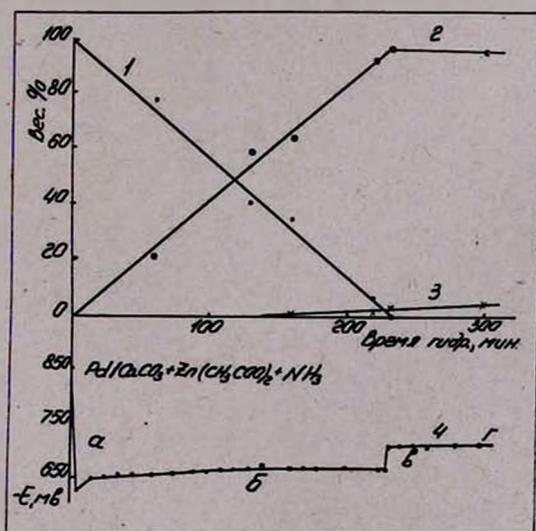


Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа ДЭК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0$ г, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0,5$ г, аммиак — 0,73 г, азеотроп — 200 мл, температура — 40° .

На рисунке 2 приведены результаты гидрирования водного азеотропа ДЭК на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с добавкой 0,4% аммиака. Аммиак был добавлен одной порцией в начале опыта, до подачи ДЭК, при атомном соотношении Zn/Pd равном 2,92.

Из кривой 1 (рис. 2) видно, что добавка аммиака значительно увеличивает селективность действия катализатора, оставляя при этом скорость гидрирования по сравнению с системой $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ практически одинаковой. Если без добавки аммиака параллельное гидрирование образовавшегося ДВК начинается при содержании в смеси еще 50—60% ДЭК, то с добавкой аммиака оно начинается намного позже, при 35—45% ДЭК (кривая 3). С добавкой аммиака после полного гидрирования ДЭК в смеси имелось 2,0—2,5% диметилэтилкарбинола (при $\text{Zn}/\text{Pd}=2,92$), без его добавки—3,5—4,0%. В присутствии аммиака скорость гидрирования ДВК (после полного гидрирования ДЭК) значительно ниже, чем в его отсутствии.

На потенциальной кривой (кривая 4) видны 4 ясно выраженных участка, значения которых тождественны с соответствующими участками рисунка 2. Потенциал катализатора на первой же минуте после добавления азеотропа смещается в анодную сторону на 200—230 мВ, в то время как без добавки аммиака это смещение составляет 115—130 мВ. Из этой же кривой видно, что гидрирование азеотропа ДЭК происходит в интервале потенциала 650—675 мВ в то время как без аммиака—при 540—600 мВ. Разница в смещениях потенциалов на 100 мВ с добавкой и без добавки аммиака по всей вероятности объясняется повышением энергии связи Pd-H в присутствии аммиака. Резкое снижение скорости гидрирования двойной связи карбинола и повышение селективности процесса в присутствии аммиака является подтверждением высказанного предположения.

Из рисунка 2 (кривая 3) видно, что за 70 минут после гидрирования ДЭК, содержание диметилэтилкарбинола увеличилось всего лишь на 1,0% (от 3,0 до 4,0%).

В следующей серии опытов аммиак вводился в реакцию периодически, через определенные промежутки времени, для создания его постоянной концентрации в течение всего процесса. На рисунке 3 приведены результаты одного из характерных опытов (количество аммиака 0,60% от веса азеотропа). Следует отметить, что даже при таком способе подачи аммиака, часть его десорбируется из реакционной смеси.

Из кривых 1 и 3 видно, что аммиак, не влияя на скорость гидрирования, повышает селективность действия катализатора. При окончании процесса в смеси имеется (в разных опытах) 1,8—2,0% диметилэтилкарбинола, т. е. селективность достигает 98% и выше.

Скорость гидрирования ДВК очень мала; за 50 минут после гидрирования ДЭК содержание диметилэтилкарбинола увеличилось на 1%. На потенциальной кривой имеются 4 участка, значения которых совпадают с соответствующими значениями рисунка 2. Имеются также четыре вертикальных участка (кроме «в»), начинающихся на 50, 85, 150 и 240 минутах. Эти переломы на потенциальной кривой соответствуют времени ввода аммиака в реактор. Из этой же кривой видно, что при периодическом добавлении аммиака гидрирование происходит при более высо-

ком катодном потенциале (560—700 мв). Уже после добавления первой порции аммиака потенциал достигает 620 мв.

Повышение селективности с периодическим добавлением аммиака объясняется повышением рН среды (что видно из кривой 4), вследствие чего увеличивается энергия связи Pd-H и уменьшается количество адсорбированного водорода.

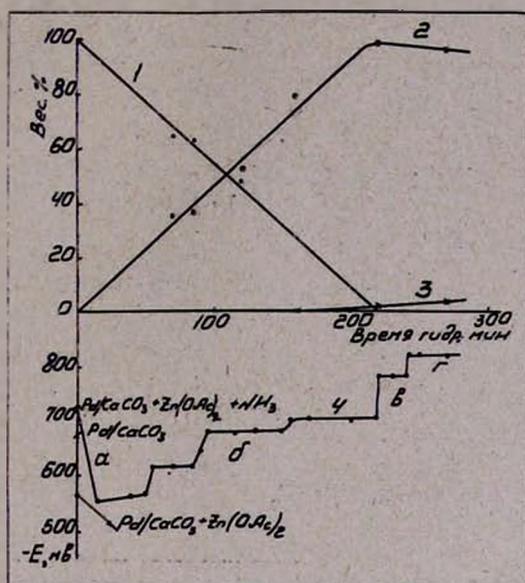


Рис. 3. Гидрирование водного азеотропа ДЭК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: Pd/CaCO₃ — 2,0 г, Zn(CH₃COO)₂ — 0,5 г, аммиак — 1,0 г (периодически), азеотроп — 200 мл, температура — 40°.

Каталитическая система Pd/CaCO₃ + Zn(CH₃COO)₂ с добавкой аммиака была испытана в более жестких условиях — при гидрировании ДЭК в смеси с ДВК. Результаты одного из опытов, при исходном содержании в смеси ДЭК — 56%, ДВК — 43,5% и диметилэтилкарбинола — 0,5%, приведены на рисунке 4. Из кривой 3 видно, что в момент полного гидрирования ДЭК в катализате имеется 3,5% диметилэтилкарбинола, содержание которого за последующие 80 минут увеличилось всего лишь на 1,5%, т. е. катализатор селективно гидрирует тройную связь в присутствии двойной.

Таким образом, из результатов проведенного исследования вытекает, что аммиак и ионы цинка действуют в одном направлении — повышают энергию связи адсорбированного водорода, в результате чего на поверхности катализатора остаются наиболее крепко связанные атомы водорода мало активные в реакциях гидрирования двойной связи карбинола. В результате проведенной работы нам удалось подобрать усло-

вия, позволяющие гидрировать ДЭК в ДВК с селективностью 98% на укрупненных лабораторных установках.

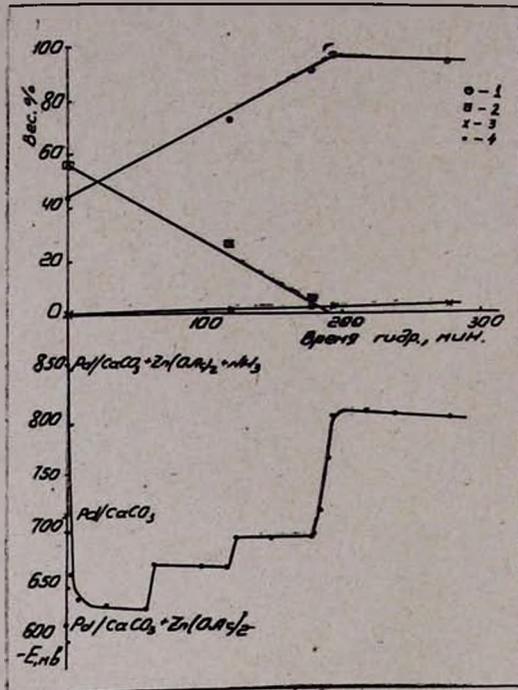


Рис. 4. Гидрирование водного азеотропа ДЭК в присутствии ДВК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: Pd/CaCO₃ — 2,0 г, Zn(CH₃COO)₂ — 0,5 г, аммиак — 1,0 г, смесь карбинолов — 200 мл, температура — 40°.

Работа по подбору и исследованию избирательных катализаторов гидрирования водного азеотропа ДЭК продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 9 XII 1966

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. ԴԻՄԵԹԻԼԵՔԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ՋՐԱՑԻՆ ԱՋԵՈՏՐՈՊԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՄԻՍՏԵՄԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՎԵԼՑՈՒՔՆԵՐԻ ԱՋԴԵՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Գ. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլնիլկարբինոլի (ԴԷԿ) ջրային ազեոտրոպի հիդրումը 40°-ում, լաբորատորիական ստեղծարարական տեղակայանքում ջրածնի

անընդհատ հոսանքում: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել է կալցիումի կարբոնատի վրա նստեցրած պալադիումը (5% Pd) մոդիֆիկացված ցինկի աջևատով, հիմնախին ընուլթի հավելուցքների ներկալութլամբ: Որպես հիմնախին ազենտներ օգտագործել ենք տրիէթանոլամինը, տրիէթիլամինը, մեթիլամինը և ամոնիակը: Ցույց է տրված, որ նշված միացութլունները ԴէԿ-ի հիդրման ժամանակ բարձրացնում են Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ ընտրողականութլունը: Ամոնիակի ավելացման դեպքում հնարավոր եղավ ԴէԿ-ի հիդրումն իրագործել 98% ընտրողականութլամբ, ընդ որում ազեոտրոպի կշռի 0,4—1,0%-ի չափով ամոնիակի ավելացումը չի ազդում եռակի կապի հիդրման արագութլուան վրա, իսկ կրկնակի կապի հիդրման արագութլունը կտրուկ գցում է:

Հիդրման ընթացքն ուսումնասիրվել է կատալիզատորի պոտենցիալի չափումով և կատալիզատի նմուշների քրոմատոգրաֆիական անալիզով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967).
2. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.
3. S. Kambara, S. Tajima, N. Sato, T. Suminoe, H. Ishida, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1932 (1959), [С. А., 58, 4409 (1963)].
4. Бельг. пат. 647708 от 9. 11. 1964 г. [С. А. 63, 9806 (1965)].
5. R. G. T. Tedeschi, G. T. Clark, J. Org. Chem., 27, 4323 (1962).
6. С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Д. В. Сокольский, ДАН СССР, 168, 629 (1966).
7. С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Кин. и кат., 7, 279 (1966).
8. B. Foresti, Gazz. chim. Ital., 66, 455 (1936).

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

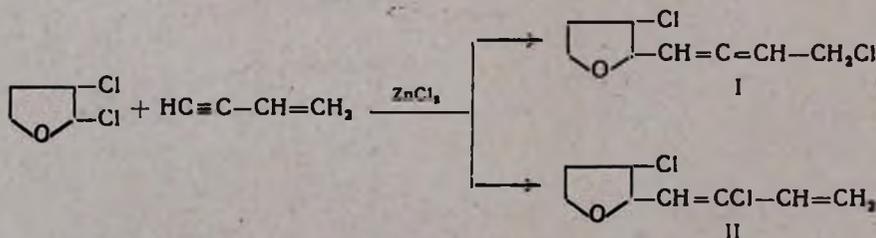
ЛXXXI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ α,β -ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К ВИНИЛ- И ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНАМ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Л. Г. МЕСРОПЯН и А. О. ТОСУНЯН

Установлено, что α,β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к винил- и изопропенилацетиленам, причем в случае винилацетилена получены 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-2,3 (I) и 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-1,3 (II). В случае же изопропенилацетилена получены три изомерных хлорида: 1-хлор-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-2,3 (VIII), 2-метил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-1,3 (IX) и 3-хлор-3-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутин-1 (X). Структуры этих хлоридов доказаны с помощью ИК спектров и химическим путем. Изучены некоторые превращения полученных хлоридов (I, II, VIII).

Известно, что α,β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к сопряженным диолефинам, аналогично α -хлорэфирам [1, 2]. При этом были получены соответствующие неопределенные соединения, содержащие тетрагидрофурановое кольцо.

В настоящей работе мы изучили реакцию присоединения α,β -дихлортетрагидрофурана к винил- и изопропенилацетиленам. Оказалось, что α,β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к винилацетилену в положении 1,4, с образованием основного продукта реакции 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиена-2,3 (I) и небольших количеств изомерного хлорида с сопряженными двойными связями 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиена-1,3 (II). Установлено, что последний (II) получается также изомеризацией хлорида (I) под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной кислоты:

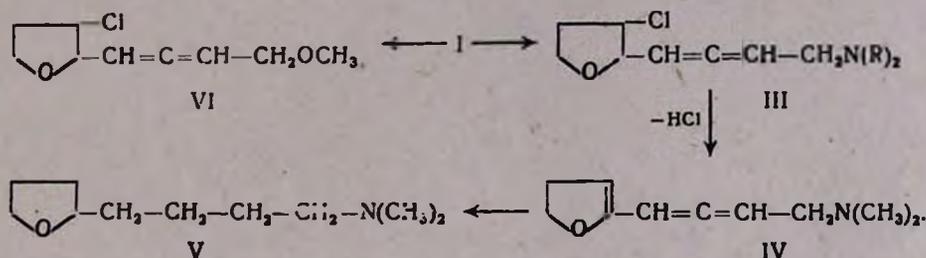


В ИК спектре хлорида (I) найдено характерное поглощение при частоте алленовой группы (1952 см^{-1}), а в спектре хлорида (II) — поглощение сопряженных двойных связей (1589 см^{-1}).

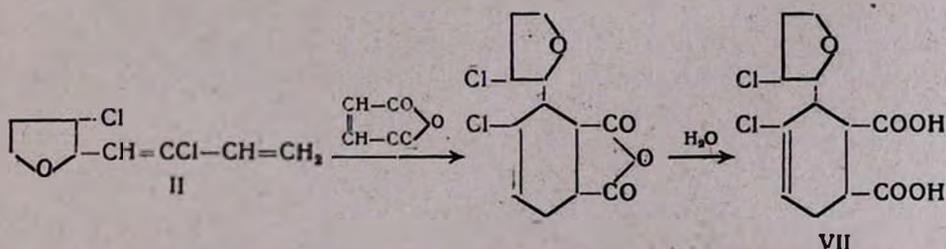
Структуры хлоридов (I) и (II) доказаны также химическим путем. Взаимодействием алленового хлорида (I) с диметил- и диэтиламинами получены 1-диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III, R=CH₃) и 1-диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III R=C₂H₅). Отщеплением хлористого водорода от амина (III, R=CH₃), получен 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил) бутадиен-2,3 (IV), гидрированием которого получен известный в литературе 1-диметиламино-4-(2-тетрагидрофурил) бутан (V).

Хлорид (I) вступает в реакцию с метанолом в присутствии порошкообразного едкого кали с образованием 1-метокси-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиена-2,3 (VI).

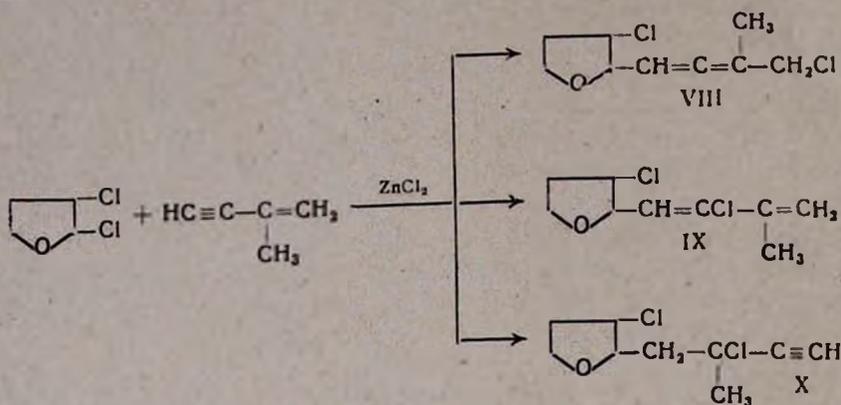
Как было найдено ранее [3], хлориды алленового ряда при этих превращениях не подвергаются изомеризации.



Хлорид (II) дает аддукт с маленновым ангидридом, который легко гидролизуется в 1-хлор-6-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) циклогексен-4,5-дикарбоновую кислоту (VII).



Показано также, что α, β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к изопропенилацетилену с образованием смеси трех изомерных дихлоридов (VIII—X). Аналогичные данные ранее нами были получены при присоединении других хлорэфиров к изопропенилацетилену [4]. Кроме того, данными спектрального анализа подтверждены структуры дихлоридов (VIII—X). Для дихлорида VIII найдено характерное поглощение алленовой группы (1948 см^{-1}), для соединения (IX) — сопряженной диеновой связи (1592 см^{-1}), а для хлорида (X) — однозамещенной ацетиленовой группы (3088 см^{-1}).



Из хлорида (VIII) получен амин (XI) и эфир (XII) соответственно.

Экспериментальная часть

Присоединение α,β -дихлортetraгидрофурана к винилацетилену.

Через смесь 35 г α,β -дихлортetraгидрофурана в 50 мл сухого эфира, 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола, при интенсивном перемешивании пропущен ток винилацетилена (50 г) в течение 12 часов; температура реакционной смеси поддерживалась при 10—12°. На следующий день реакционный продукт перемешивался еще 6 часов при 12—15°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получен 21 г (43,8%) вещества с т. кип. 95—115° при 3 мм и 9,5 г смолы. После вторичной перегонки получены две фракции, аналитические количества которых очищены тонкослойной хроматографией (окись алюминия II степени активности, система растворителей петролейный эфир—эфир (2:1), проявление парами иода). Первая фракция — 3,7 г (22,8%) 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (II) $R_f = 0,44$; т. кип. 98—100° при 3 мм; n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 1,2054; MR_D 48,67 вычислено 47,39. Найдено %: Cl 36,29. $C_8H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 36,78. Вторая фракция — 12,5 г (77,1%) 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (I) $R_f = 0,625$; т. кип. 110—112° при 3 мм; n_D^{20} 1,5249; d_4^{20} 1,2391; MR_D 47,66, вычислено 47,39. Найдено %: Cl 36,32. $C_8H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 36,78.

Присоединение α,β -дихлортetraгидрофурана к изопропенилацетилену. К смеси 55 г α,β -дихлортetraгидрофурана, 75 мл сухого эфира, 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола при 10—12° по каплям добавлено 30 г изопропенилацетилена в течение 30 минут. Реакция длилась 20 часов при 15°. После обработки вышеописанным способом, получено 23 г (28,5%) вещества с т. кип. 75—107° при 4 мм и 14 г смолы.

После вторичной перегонки получены следующие фракции.

I фракция—3 г (14,35%) 3-хлор-3-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутина-1 (X), т. кип. 77—79° при 4 мм; n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 1,2007; MR_D 49,65, вычислено 50,94. Найдено %: Cl 34,3. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

II фракция—4,1 г (19,6%) 2-метил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (IX), т. кип. 91—95° при 4 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,2063; MR_D 50,45, вычислено 52,01. Найдено %: Cl 34,00. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

III фракция—13,8 г (66%) 1-хлор-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (VIII), т. кип. 102—104° при 4 мм; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,2387; MR_D 49,96, вычислено 52,005. Найдено %: Cl 33,84. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

Изомеризация 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (I). Смесь 5,5 г хлорида (I), 15 мл эфира, 15 мл 18%-ной соляной кислоты и 1,5 г однохлористой меди нагревалась на водяной бане в течение 3 часов при 38—40°. После обычной обработки получено 3,7 г (67,2%) 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (II), т. кип. 97—99° при 4 мм, n_D^{20} 1,5206.

Конденсация малеинового ангидрида с 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиеном-1,3 (II). Смесь 6,5 г хлорида (II), 25 мл ацетона и 2,5 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане, при 65° в течение 6 часов. После удаления ацетона выпали белые кристаллы; на них добавлено 25 мл воды и смесь нагревалась еще 6 часов на кипящей водяной бане. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 2,9 г (28,1%) белых кристаллов 1-хлор-6-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) - 1-циклогексен-4,5-дикарбоновой кислоты (VII), т. пл. 182° (вода-ацетон). Найдено %: Cl 23,00; 23,34. $C_{12}H_{14}Cl_2O_5$. Вычислено %: Cl 22,99.

1-Диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III, R=CH₃). Через раствор 7 г хлорида (I) в 60 мл сухого эфира пропущен ток сухого диметиламина (привес 12 г). На следующий день, после удаления избытка диметиламина в вакууме водоструйного насоса, раствор подкислен соляной кислотой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор солей аминов высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 5 г (68,5%) амина (III, R=CH₃), т. кип. 95—97° при 2 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0552; MR_D 55,95, вычислено 55,70. Найдено %: N 7,21. $C_{10}H_{16}ClNO$. Вычислено %: N 6,94. Т. пл. пикрата 105—106° (из спирта).

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (IV). После растворения 5 г порошкообразного едкого кали в 15 мл этанола, по каплям добавлено 4 г амина (III, R=CH₃). Реакционная масса перемешивалась в течение трех часов при 80°. После обычной обработки получено 2,1 г (64,2%) 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил)бутадиена-2,3 (IV), т. кип. 66—70° при 2 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9401. MR_D 51,06,

вычислено 50,36. Найдено %: С 72,62; Н 8,97. $C_{10}H_{13}NO$. Вычислено %: С 72,72; Н 9,09.

Гидрирование 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил)бутадиена-2,3 (IV). 1 г амина (IV) гидрировался в 10 мл этанола, в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). После удаления растворителя получено 0,71 г (68,9%) 1-диметиламино-4-(2'-тетрагидрофурил)бутена (V); т. кип. 89—90° при 8 мм; n_D^{20} 1,4505; т. пл. пикрата 98° (из спирта); не дает депрессии с известным образцом [2].

1-Диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиен-2,3 (III, R=C₂H₅). К 11 г хлорида (I) прибавлено 6 г диэтиламина. Смесь оставлена в закрытой ампуле на ночь. После обычной обработки получено 4,7 г (35,9%) 1-диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (III, R=C₂H₅), т. кип. 132° при 5 мм; n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,0347. MR_D 65,65, вычислено 64,93. Найдено %: N 5,81. $C_{12}H_{20}ClNO$. Вычислено %: N 6,10.

1-Метокси-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиен-2,3 (VI). После растворения 1,5 г порошкообразного едкого кали в 20 мл метанола, по каплям, при перемешивании добавлено 5 г хлорида (I). Реакционная масса перемешивалась еще 3 часа при 60°. Смесь отфильтрована от хлористого калия, метанол удален в вакууме водоструйного насоса, остаток разбавлен эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя, получено 3,8 г (79%) (VI), т. кип. 88—90° при 3 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,1024; MR_D 50,9, вычислено 48,78. Найдено %: Cl 19,30; 19,34. $C_6H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,83.

2-Метокси-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиен-2,3 (XII). После растворения 2,1 г порошкообразного едкого кали в 20 мл метанола, по каплям добавлено 7,8 г хлорида (VIII). Реакционная масса перемешивалась в течение трех часов при 60°. После обычной обработки получено 3 г (39,4%) 2-метокси-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (XII), т. кип. 86—87° при 4 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,0848; MR_D 55,06; вычислено 53,40. Найдено %: С 58,88; 58,79; Н 7,40, 7,16; Cl 17,68. $C_{10}H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 59,25; Н 7,47; Cl 17,53.

1-Диметиламино-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиен-2,3 (XI). Через раствор 6 г хлорида (VIII) в 30 мл сухого эфира, пропущен ток сухого диметиламина (привес 10 г) и оставлено на ночь. После обычной обработки получено 1,5 г 1-диметиламино-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (XI) (24,1%), т. кип. 105—107° при 5 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,0354; MR_D 59,31, вычислено 60,31. Найдено %: N 6,60; 6,31. $C_{11}H_{18}ClNO$. Вычислено %: N 6,49. Т. пл. пикрата 88° (из спирта). Найдено %: N 13,15; 12,94. $C_{17}H_{21}ClN_2O$. Вычислено %: N 13,06.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXI. α,β -ԴԻՔԼՈՐՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՅՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼ- ԵՎ ԳԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻՆ ԵՎ ՍՏՁՑՎԱԾ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Հաստատված է, որ α,β -դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է վինիլացետիլենին գոյացնելով երկու իզոմեր քլորիդներ (I և II), ըստ որում քլորիդ (I)-ը միարժեք պղնձի քլորիդի ներկայությամբ իզոմերանում է քլորիդ (II)-ի: Ալլենային քլորիդ (I)-ը դիմեթիլ և դիէթիլամինների հետ առաջացնում է համապատասխան երրորդային ամինները (III, $R = CH_3, C_2H_5$): Ամին (III)-ից ($R = CH_3$) մեկ մոլեկուլա քլորաջրածին պոկելով և ստացված չհագեցած ամինը (IV) հիդրելով, պլատինե կատալիզատորի ներկայությամբ պատրաստված է գրականության մեջ հայտնի հագեցած ամինը (V):

Մյուս կողմից քլորիդ (I)-ը ռեակցիայի մեջ մտնելով մեթանոլի հետ կծու կալիումի ներկայությամբ տալիս է համապատասխան եթերը (VI): Դինենային քլորիդ (II)-ը մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ գոյացնում է ադդուկտ, որը հեշտությամբ հիդրոլիզվելով առաջացնում է համապատասխան դիկարբոնաթթուն (VII):

α,β -Դիքլորտետրահիդրոֆուրանը միանում է նաև իզոպրոպենիլացետիլենին գոյացնելով երեք իզոմեր քլորիդներ (VIII, IX և X): Այս դեպքում ևս ալլենային քլորիդ (VIII)-ից, վերոհիշյալ եղանակով պատրաստված են համապատասխան ամինն (XI) ու եթերը (XII):

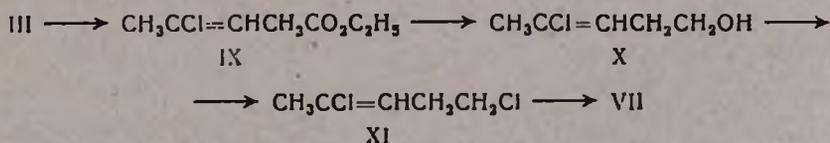
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН Арм. ССР 18, 227 (1965).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 337 (1962).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР 17, 184 (1964).

стим натрием в водно-спиртовом растворе с выходом в 60%. В наших опытах выход нитрила, получаемого в тех же условиях, не превышал 48%. Нитрил был гидролизован в кислоту (IV) кипячением с соляной кислотой; и в этом случае выход кислоты, вместо 56%, указываемых Жулиа [5], составлял всего 33%.

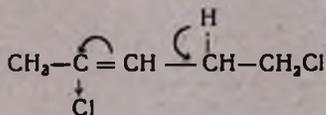
Хлорангидрид (V) получен по прописи Жулиа [5] действием хлористого тионила на кислоту (IV) в бензольном растворе, и без выделения в чистом виде, непосредственно введен в реакцию с избытком пиперидина; выход амида (VI) составлял 60%. С таким же выходом амид был восстановлен алюмогидридом лития в хлорсодержащий ненасыщенный амин (VII).

Нитрил (III) был переведен в ненасыщенный амин (VII) и другим путем по следующей схеме:



Алкоголиз нитрила выполнен по прописи Варданяна [4]. Восстановлением эфира (IX) алюмогидридом лития с выходом в 70% получен ненасыщенный спирт (X), который взаимодействием с хлористым тионилом с удовлетворительным выходом (74,9%) переведен в дихлорид (XI). Дихлорид (XI) был ранее получен Дьяконовым действием пятихлористого фосфора на ацетилциклопропан [7].

В заключительной стадии этого, второго пути получения ненасыщенного амина (VII)—взаимодействии дихлорида (XI) с пиперидином—выход ожидаемого продукта (VII) составлял всего 30%; по-видимому, в этом случае нуклеофильное замещение в значительной мере сопровождалось реакцией элиминирования хлористого водорода, что следует объяснить индукционным эффектом винильного атома хлора, способствующим протонизации водородного атома в β -положении.



Из-за низкого выхода в этой стадии синтеза, предпочтение было дано первому, описанному выше, пути получения ненасыщенного амина (VII).

Сернокислотным гидролизом амина (VII) был получен аминокетон (VIII), фишеровская конденсация которого с фенилгидразином была осуществлена кипячением компонентов в спиртовом растворе серной кислоты. Конечный продукт синтеза—2-метил-3-[β -(1'-пиперидил)этил]индол (II), получавшийся ранее другими путями [3, 8], был идентифицирован в виде хлоргидрата.

Описанный синтез амина (II) может быть использован для получения гомологов триптамина, метилированных в положении 2 и алкилирован-

ных при основном атоме азота. Однако, низкие выходы в некоторых стадиях будут, по-видимому, в некоторой степени ограничивать применимость этой синтетической схемы.

Экспериментальная часть

Пиперидид β-хлорпропенилуксусной кислоты (VI). К раствору 152 г (1,78 моля) пиперидина в 300 мл сухого бензола при перемешивании по каплям прибавлен раствор хлорангидрида β-хлорпропенилуксусной кислоты (V), приготовленный в 100 мл того же растворителя из 120,6 г кислоты (IV) и 320 мл хлористого тионила [5]. Смесь кипятилась с обратным холодильником 4 часа, после охлаждения выпавший осадок отфильтрован и промыт эфиром, присоединенным к бензольному раствору. Раствор промыт разбавленной соляной кислотой, водой, разбавленной щелочью, снова водой и высушен безводным сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток перегнан в вакууме. Получено 108,5 г (60,1%) бесцветной жидкости с т. кип. 135—141° при 10 мм. Найдено %: С 59,39; Н 7,79; N 7,17; Cl 17,23. C₁₀H₁₆ONCl. Вычислено %: С 59,55; Н 7,94; N 6,94; Cl 17,61.

1-(Пиперидил-1')-4-хлорпентен-3 (VII). К раствору 21 г (0,55 моля) алюмогидрида лития в 525 мл эфира при перемешивании по каплям прибавлен раствор 108,5 г (0,53 моля) амида (VI) в 100 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником 12 часов и после охлаждения при перемешивании разложена постепенным прибавлением воды. Эфирный слой отфильтрован от осадка гидроокисей металлов и фильтр тщательно промыт эфиром, присоединенным затем к основному раствору. После отгонки растворителя от высушенного раствора остаток перегнан в вакууме. Получено 61,65 г (61%) светложелтой жидкости с т. кип. 94—95° при 5 мм; d_4^{20} 0,9861; n_D^{20} 1,4870; MR_D найдено 53,98, вычислено 54,64. Найдено %: С 63,33; Н 9,91; N 8,00; Cl 18,46. C₁₀C₁₁NCl. Вычислено %: С 63,93; Н 9,58; N 7,46; Cl 18,91.

Хлоргидрат (осажден из эфирного раствора), т. пл. 175°. Найдено %: Cl 31,52. C₁₀H₁₈NCl·HCl. Вычислено %: Cl 31,69.

4-Хлорпентен-3-ол-1 (X). К раствору 50 г (1,3 моля) алюмогидрида лития в 1400 мл эфира при перемешивании по каплям прибавлен раствор 223 г (1,37 моля) этилового эфира β-хлорпропенилуксусной кислоты (IX) [4] в 100 мл сухого эфира. Смесь кипятилась в течение 4 часов, после чего охлаждена и разложена прибавлением при перемешивании 50 мл воды. Осадок гидроокисей металлов отфильтрован и тщательно промыт эфиром, присоединенным к основному раствору, и высушен над безводным сернокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки эфира, перегнано в вакууме. Получено 116,9 г (70,7%) жидкости с т. кип. 96—98° при 33 мм; d_4^{20} 1,0690; n_D^{20} 1,4648; MR_D найдено 31,18, вычислено 31,21. Найдено %: С 49,49; Н 7,56; Cl 29,77. C₉H₁₆OCl. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,43.

1,4-Дихлорпентен-3 (XI). К 103 г (0,86 моля) хлористого тионила при перемешивании в течение 2 часов по каплям прибавлено 35 г (0,29 моля) хлороспирта (X), после чего смесь кипятилась с обратным холодильником еще 2 часа. Избыток хлористого тионила отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 30,2 г (74,9%) описанного ранее Дьяконовым [7] дихлорида (XI) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 62—68° при 23 мм; d_4^{20} 1,1313; n_D^{20} 1,4718; M_{RD} найдено 33,34, вычислено 34,23 (в литературе указано: т. кип. 40—41° при 8 мм; d_4^{20} 1,1182; n_D^{20} 1,4683 [7]). Найдено %: С 43,41; Н 5,59; Cl 51,53. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: С 43,16; Н 5,75; Cl 51,08.

1-(1'-Пиперидил)-4-хлорпентен-3 (VII). К раствору 34 г (0,4 моля) пиперидина в 50 мл сухого бензола при перемешивании по каплям прибавлено 30,7 г (0,22 моля) дихлорида (XI). Смесь кипятилась с обратным холодильником 4 часа, после охлаждения подкислена разбавленной соляной кислотой, бензольный слой отделен, а водный—промыт эфиром и подщелочен. Выделившееся вещество экстрагировано эфиром и эфирный раствор высушен безводным сернокислым натрием. Эфир удален и остаток перегнан в вакууме. После отгонки избытка пиперидина собрано 12,4 г (30%) амина (VII), идентичного по температуре кипения и температуре плавления хлорид-рата образцу, описанному выше.

5-(Пиперидил-1')пентанон-2 (VIII). К 28 г (0,14 моля) хлорамина (VII) при перемешивании небольшими порциями прибавлено 34 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдалось обильное выделение хлористого водорода. Перемешиваемая смесь нагревалась на водяной бане 4 часа, после чего оставлена на ночь при комнатной температуре. Смесь разбавлена водой, нейтрализована и затем подщелочена сухим поташем до сильно щелочной реакции. Выделившееся масло тщательно экстрагировано эфиром и раствор высушен безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира перегонкой остатка в вакууме получено 9,1 г (36%) бесцветной жидкости с т. кип. 87—90° при 6 мм. Найдено %: С 71,04; Н 11,08; N 8,08. $C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: С 71,00; Н 11,24; N 8,28.

2-Метил-3-[β-(пиперидил-1')этил]индол (II). Раствор 9,1 г (0,05 моля) аминокетона (VIII), 7,74 г (0,05 моля) солянокислого фенолгидразина и 4,7 мл концентрированной серной кислоты в 54 мл спирта кипятился с обратным холодильником 8 часов, после чего большая часть спирта отогнана, охлажденная смесь разбавлена 50 мл воды и подщелочена. Выделившийся продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен над сернокислым натрием. Масло, оставшееся после удаления эфира, закристаллизовалось. После перекристаллизации из петролейного эфира получено 7,8 г (60%) светло-желтого вещества с т. пл. 101—102° (в литературе [8] указана т. пл. 102,5—103,5°). Найдено %: С 79,03; Н 10,47; N 11,74. $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 79,33; Н 9,99; N 11,57.

Хлоргидрат (осажден из эфирного раствора), т. пл. 230—232° (в литературе [3] указана т. пл. 232°). Найдено %: Cl 13,24. $C_{16}H_{22}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 12,74.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1966

ԻՆԴՈՒԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XIX. 2-ՄԵԹԻԼ-3-[3-(ՊԻՊԵՐԻՆԻԼ-1')ԷԹԻԼ] ԻՆԴՈՒԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Փ. ԲՈՅԱՆՉՅԱՆ և Գ. Տ. ՔԱԴԻՆՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քլորապրենալին սինթետիկ կառուցված արտադրության կողմնակի պրոդուկտ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը օգտագործված է որպես ելանյութ՝ 2-մեթիլ-3-[3-(պիպերիդիլ-1')էթիլ]ինդուի ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված նոր սինթեզում:

Մշակված սինթետիկ սխեման կարող է կիրառվել ինդուի 2-դիրքում մեթիլված և հիմնալին ազոտի մոտ անդակաված այլ հոմոլոգների սինթեզներում, սակայն առանձին ստադիաներում ստացվող մի քանի միջանկյալ նյութերի ցածր ելքերը կարող են որոշ չափով սահմանափակել այս սխեմայի կիրառելիությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 139 (1959).
2. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Expertentia 17, 493 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 261 (1961).
3. Германский пат. 878.802 (1952); С. А. 52, 10202 (1958).
4. С. А. Варданян, ЖПХ, 25, 1322 (1952).
5. M. Fetzon, M. Julla, С. г. 235, 1654 (1952); M. Julla, M. Fetzon, Bull. soc. chim. Fr. 1959, 1378.
6. В. Д. Азатян, М. И. Аракелян, Научно-исслед. работы хим. ин-тов и лабораторий АН СССР за 1941—43 гг, АН СССР, Москва, 1945, стр. 310.
7. И. А. Дьяконов, ЖОХ, 10, 414 (1940).
8. E. Wenkert, B. Wickberg, J. Am. Chem. Soc., 84, 4914 (1962).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

У ДК 537.226±541.64

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕКОТОРЫХ
 ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

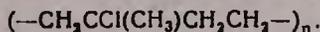
Ю. К. КАБАЛЯН И Л. Г. МЕЛКОНЯН

Исследование полимеров различными методами привело к заключению о существовании в полимерах двух основных процессов молекулярной релаксации [1]. Диэлектрические потери, связанные с этими процессами релаксации названы дипольно-групповыми и дипольно-сегментальными.

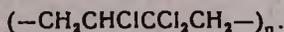
В полихлоропрене [2] и полидихлорбутадиене [3], которые отличаются количеством атомов хлора на монозвено, также наблюдаются эти процессы молекулярной релаксации, однако температурные интервалы их обнаружения смещены в область положительных температур.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования диэлектрической релаксации в полимерах, которые отличаются друг от друга количеством атома хлора в боковых привесках.

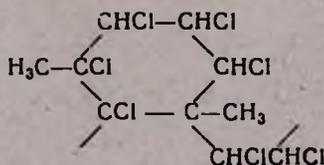
Гидрохлорированный натуральный каучук, имеет следующую структурную формулу [4]:



Хлорированный полихлоропрен:



Хлорированный натуральный каучук [5]:



Полимеры испытывались в виде пленок толщиной 0,15—0,35 мм. Методики приготовления пленок и измерения диэлектрических характеристик описаны в работах [2,3].

На рисунке 1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для рассматриваемых полимеров при частоте $f=1$ кГц. Для всех трех полимеров в исследованном температурном интервале ($-100 \div +100^\circ\text{C}$) наблюдаются процессы молекулярной релаксации, характеризующиеся наличием максимумов на кривой $\text{tg } \delta = f(t^\circ)$.

Увеличение количества атомов хлора от одного до трех на мономерное звено в боковых привесках (рисунок 1, кривые 2 и 1) приводит как к смещению максимума $\text{tg } \delta_m$ дипольно-сегментальных потерь в область высоких температур, так и к его некоторому возрастанию. При этом дипольно-групповые потери из явно выраженных, для гидрохлорированного НК (кривая 2), становятся размытыми для хлорированного полихлоропрена (кривая 1).

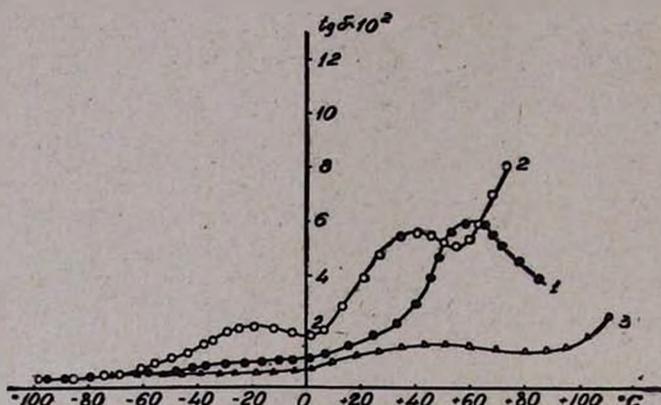


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры [при $f = 1 \text{ кгц}$ 1—хлорированный полихлоропрен, 2—гидрохлорированный натуральный каучук, 3—хлорированный натуральный каучук.

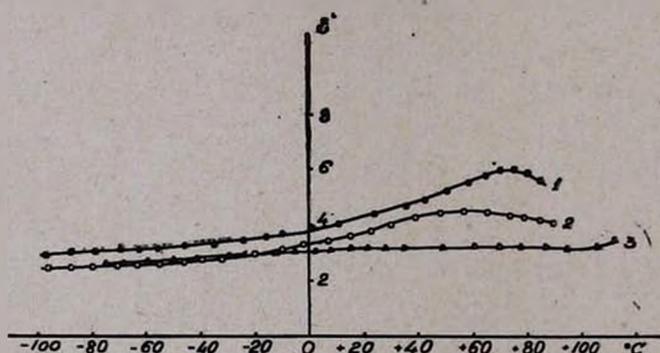


Рис. 2. Зависимость ϵ' от температуры при $f = 1 \text{ кгц}$ (обозначение рис. 1).

Дальнейшее увеличение количества атомов хлора в боковых привесках (хлорированный НК) (кривая 3), приводит к резкому уменьшению величины $\text{tg } \delta_m$ дипольно-сегментальных потерь. Такое уменьшение $\text{tg } \delta_m$ является следствием увеличения жесткости макроцепи за счет возрастания межмолекулярных взаимодействий.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости рассматриваемых полимеров. В стеклообразном состоянии ($-100 \div 0^\circ$) для всех полимеров имеем независимость ϵ' от

температуры, в области же перехода в высокоэластическое состояние наблюдается рост ϵ' с повышением температуры, что соответствует дипольно-сегментальной релаксации.

Таким образом, диэлектрическая релаксация в рассмотренных хлорсодержащих полимерах обусловлена не только тепловым движением молекул, но и внутримолекулярным тепловым движением атомов хлора в боковой цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 4 I 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисов, Усп. хим., 30, 895 (1961).
2. Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
3. Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян, Ученые записки ЕГУ, № 2. 36 (1967).
4. С. W. Vunn, E. V. Garner, J. Chem. Soc. (1942), 654.
5. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», Москва-Ленинград, 1966.

УДК 543.062±543.544.6+546.57

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО МЕТОДА В ПРОБИРНОМ АНАЛИЗЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

И. Н. ЕРМОЛЕНКО И Г. А. КАМАЛЯН

Ранее одним из авторов было показано [1], что хлорофилл растений является природным органическим селективным катионитом для ионов серебра.

В этом сообщении описывается применение ионообменного метода в пробирном искусстве для количественного определения серебра. В этом способе адсорбентом-осадителем является хлорофилл растений, а носителем—фильтровальная бумага.

Фильтровальная бумага пропитывается спиртовым раствором хлорофилла с последующим высушиванием; эта процедура повторена несколько раз. Так как хлорофилл разлагается под действием света [2], необходимо фильтровальную бумагу, пропитанную хлорофиллом, хранить в упаковочных черных пакетах. Содержание серебра в синтетических и производственных кислых растворах определялось следующим образом.

Сребросодержащий раствор фильтровался через фильтровальную бумагу, пропитанную хлорофиллом (несколько слоев бумаги). Содержание хлорофилла составляло 17 мг/г бумаги, что обеспечивало обменную емкость 2,24 мг-экв/г. Ионы серебра остаются на фильтровальной бумаге в виде нерастворимого комплекса. Фильтровальная бумага промывается водой и производится мокрое сжигание фильтровальной бумаги. При помощи шерберной плавки и купелиции извлекается чистое металлическое серебро, которое взвешивается на микроаналитических весах.

Результаты поглощения серебра из водных растворов азотнокислого серебра приведены в таблице 1. Эти данные показывают, что серебро количественно поглощается пропитанной хлорофиллом фильтровальной бумагой.

Таблица 1

Поглощение серебра из водных растворов азотнокислого серебра, пропитанной хлорофиллом, фильтровальной бумагой

Количество исходного раствора, мл	Количество Ag в исходном растворе, мг	Число слоев пропитанной хлорофиллом фильтровальной бумаги	Количество извлеченного Ag, мг	Извлечение Ag, %
10,0	10,78	4	10,70	99,25
10,0	8,00	3	7,98	99,75
10,0	5,40	2	5,35	99,07

Было изучено влияние катионов меди, свинца, цинка, селена и теллура на поглощение серебра из растворов, пропитанной хлорофиллом фильтровальной бумагой. Результаты опытов, проведенных на синтетических растворах, содержащих разные количественные соотношения этих ионов, показали, что они не влияют на поглощение серебра хлорофиллом (таблица 2).

Таблица 2

Поглощение серебра из азотнокислых растворов алавердских шламов, пропитанной хлорофиллом фильтровальной бумагой

Количество элементов в исходном растворе, мг/50 мл						Число слоев пропитанной хлорофиллом фильтровальной бумаги	Количество извлеченного Ag, мг	Извлечение Ag, %
Ag	Cu	Pb	Zn	Se	Te			
3,10	21,8	2,65	0,10	0,21	0,20	2	3,06	99,71
3,15	23,0	2,70	0,11	0,15	0,26	2	3,12	99,04
5,80	29,7	1,05	0,50	0,26	0,14	3	5,74	99,00
6,70	24,0	0,90	—	—	—	3	6,67	99,60

Ионообменный метод в количественном анализе серебра в растворах смеси ионов меди, цинка, свинца, селена и теллура основывается на неодинаковой адсорбируемости этих элементов хлорофиллом и на неодинаковой десорбции ионов металлов из образующихся комплексов с хлорофиллом. При пропускании раствора, содержащего вышеуказанные элементы, через носитель (фильтровальная бумага), предварительно пропитанный раствором осадителя (хлорофилл), образуется нерастворимое комплексное соединение между хлорофиллом и серебром, которое не отмывается растворителем и остается на фильтре в виде осадка. Серебро количественно осаждается, что подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, хлорофилл растений, как селективный катионит, может использоваться как осадитель с носителем—фильтровальной бумагой—для анализа серебра в пробирном искусстве. Этот метод широко применим для серийных анализов различных промышленных серебряно-содержащих растворов, а также для научно-исследовательских лабораторий в учебных институтах.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт

Поступило 17 XI 1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Камалян, Арм. хим. ж., 20, 537 (1967).
2. В. М. Кутюрин, М. В. Улубеков, И. Ю. Аргамжина, Метод выделения хлорофилла из растений. Физиология растений. АН СССР, т. 9, вып. 1, 115—120 (1962).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.943±547.532

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ПАРАМИ БРОМБЕНЗОЛА

Работы [1, 2] по фотохимическому окислению бензола в газовой фазе привели к заключению, что продуктами реакции до 400°C являются фенол и органическая перекись и что реакция протекает по цепному механизму.

Методом ЭПР было показано, что облучение бензола ультрафиолетовым светом как непосредственно, так и в присутствии сенсбилизатора (паров ртути) приводит к образованию фенильных радикалов [3]. При облучении бензол-кислородной смеси были зарегистрированы спектры перекисных радикалов [3]. Отсюда было сделано заключение об участии указанных радикалов в реакции окисления бензола.

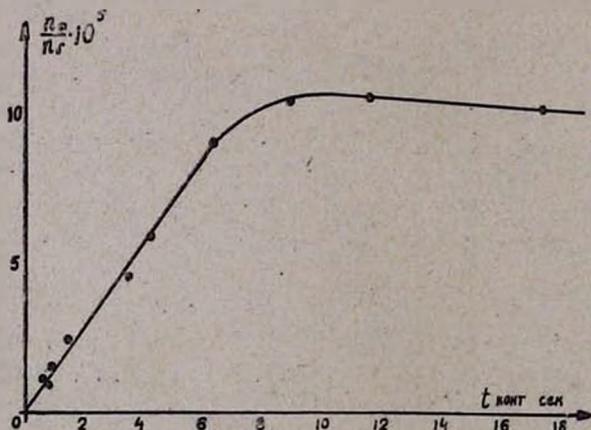


Рис. 1. Кинетика накопления фенола при 550°C. Общее давление в реакторе 30 мм рт. ст.

Представлялось важным инициирование реакции малыми добавками соединений, которые распадаясь, образуют фенильные радикалы. В качестве такого соединения был взят бромбензол, в котором энергия связи С—Вг составляет ≈ 71 ккал/моль. Образование фенильных радикалов можно было ожидать в результате реакции.



Опыты проводились на вакуумной струевой установке при давлении реагирующей смеси 30 мм рт. ст. Пары бромбензола заранее подмешивались к бензолу.

вались к бензол-кислородной смеси (бромбензола в реагирующей смеси было 1,5%). Уже при температуре 450° в продуктах реакции был обнаружен фенол. На рисунке 1 представлена кинетика его накопления при $T=550^\circ$. Она линейна до $t_k=7$ сек. На рисунке 2 приводится темпера-

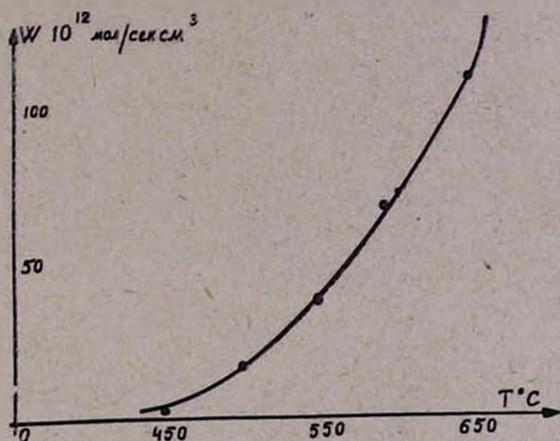


Рис. 2. Зависимость скорости накопления фенола от температуры, $t_{\text{конт.}} = 5 \div 6$ сек.

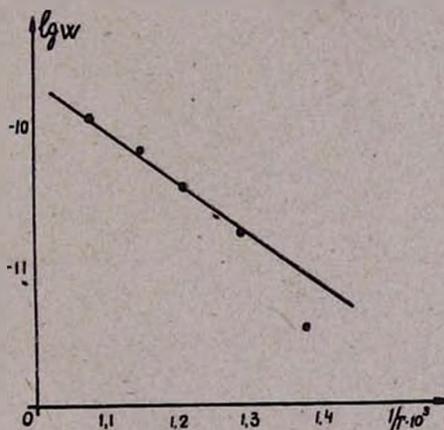


Рис. 3. Трансформация данных рисунка (2) в аррениусовых координатах.

турная зависимость скорости накопления фенола, полученная при времени контакта $t_k=5$ сек. Определенная из этих данных эффективная энергия активации накопления фенола составляет $E=18 \pm 2$ ккал/моль (см. рис. 3), что значительно ниже, полученной при термическом окислении бензола (≈ 56 ккал/моль) [4]. Изменение содержания бромбензола в реагирующей смеси в 2 раза привело к изменению выхода фенола во столько же раз. В исследованном интервале температур (вплоть до 650°) в продуктах реакции органическая перекись не была обнаружена.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 141 (1966).
2. О. М. Ниазян, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 20, 671 (1967).
3. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, № 1, 149 (1967).
4. J. Drillatte, P. Laffite, С. г., 252, 408 (1961).

УДК 546.711±547.322

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИХЛОРБУТЕНА-2 С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОЛОВОМ

Одним из перспективных методов получения словоорганических соединений является прямой синтез [1].

Было показано, что реакцию с успехом можно применить только для получения первых представителей оловоорганических соединений. Так, Смит и Рохов, изучая взаимодействие олова с хлористым метилом в присутствии каталитических количеств меди, получили с хорошим выходом диметил-дихлороолово [2]. Однако, в этих же условиях они не смогли с приемлемым выходом получить оловоорганическое соединение из хлористого этила, хлористого бутила или бромбензола [2]. Они указывали, что высшие члены ряда алкилхлоридов должны реагировать с еще большей трудностью. К такому же выводу пришли другие исследователи, проводившие эту реакцию в растворителях, под действием катализаторов, γ -излучения и т. д. [3]. Имеется также сообщение [4] что даже хлориды аллильного типа (хлористый аллил, 1-хлор-5,5,7,7-тетраметил-октен-2) не вступают в реакцию с оловом.

В свете вышеуказанных данных представляет интерес реакция, которую мы наблюдали при взаимодействии 1,3-дихлорбутена-2 с порошком олова. Мы нашли, что при нагревании компонентов реакции в присутствии порошка меди и влаги образуется смесь оловоорганических соединений по схеме:



Так, при нагревании до 80—110° смеси 56,3 г (0,5 г-атома) порошка олова, 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2, 0,1 г порошка меди и 1—2 мл воды происходит почти полное растворение олова. Разгонкой реакционной смеси выделили 16,2 г ди-(γ -хлоркротил)дихлороолова с т. кип. 103—106° при 1 мм. Темнокоричневая жидкость, слегка дымящая на воздухе; дает дипиридинат состава 1:2, т. пл. 170° (с разложением). Найдено %: Sn 22,05; N 5,44. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Sn}$. Вычислено %: Sn 22,53; N 5,31.

Атомы хлора ди-(γ -хлоркротил)дихлороолова, непосредственно связанные с оловом, отличаются высокой реакционной способностью: легко реагируют с водой, фтористым калием, реактивом Гриньяра и т. д., с образованием продуктов реакции по связи Sn—Cl [1].

А. А. ГЕВОРКЯН
 Ж. Г. САРКСЯН

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, ИЛ, Москва, 1962 г.
2. А. С. Smith, E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 75, 4103 (1953); 75, 4105 (1953).
3. Н. Gilman, J. Org. Chem., 16, 466 (1951); Т. Yatagai, S. Matsuda, H. Matsuda, пат. США, 3.085.102, С. А. 59, 11560 (1963); Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 2202; К. Н. Каратаевский, Е. Н. Лысенко, Э. С. Смолян, Л. М. Монастырский, Л. В. Арменская, ЖОХ, 36, 167 (1966).
4. К. Sisido, J. Takeda, J. Org. Chem., 26, 2301 (1961).

Հնգիտեուր և ֆիզիկական բիւրիա

Լ. Դ. Մելրոնյան — Կմուլաիոն պոլիմերացման արագութեան և աստիճանի մասին	167
Ո. Գ. Բարայան, Ս. Ս. Իսախանյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Նատրիումի ջրի խնը մոլեկուլ պարունակող մետաքսիլիկատի բյուրեղացման կինետիկայի հետազոտութեանը: I	200
Ս. Գ. Բաբայան, Ա. Մ. Հարությունյան, Մ. Գ. Մանվելյան — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղների մակերեսների վրա կալցիումի ազոտբացման հետազոտութեանը կալցիումի Ca^{45} ռադիոակտիվ իզոտոպի օգնութեամբ	210
Ն. Մ. Լեյլերյուն, Թ. Տ. Ղուկասյան, Հ. Հ. Զալքիյան — Պերսուլֆատ-գիէթիլամինաէթանոլ սիստեմի կողմից ջրային լուծույթում թթվածնի կլանելու արագութեանը	218
Ն. Մ. Լեյլերյուն, Թ. Տ. Ղուկասյան, Ռ. Մ. Հակոբյան, Հ. Հ. Զալքիյան — Ամինա-սպիրտների կառուցվածքի ազդեցութեանը ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատի հետ նրանց ռեակցիայի կինետիկայի վրա	225
Կ. Ա. Կոստանյան, Ս. Ղ. Գյուկչյան — Հալված կապարա-սիլիկատային և կապարա-որոտային ապակիների էլեկտրահաղորդականութեանը	230

Օրգանական բիւրիա

Ն. Գ. Կարապետյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Հ. Վ. Մովսիսյան — Ացետիլենային միացութունների հիդրման հետազոտութեանը: II. Դիմեթիլէթինիկարբոնիլի ջրային ազոտրոպի հիմնադրման ժամանակ $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ կատալիտի սիստեմի ընտրողականութեան վրա մի քանի հավելցուքների ազդեցութեանը	241
Ա. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Հ. Հ. Թոսունյան — Վինիլացետիլենի քիմիա: LXXXI. 2,5-Դիքլորտետրահիդրոֆուրանի միացումը վինիլ- և իզոպրոպենիլացետիլենների և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները	250
Ա. Փ. Բոյախչյան, Գ. Տ. Թաղեոսյան — Լինդոլի ածանցյալներ: XIX. 2-Մեթիլ-3-[5-(պիպերիդիլ-1')էթիլ]նուլի նոր սինթեզ	256

Կարճ հաղորդումներ

Յու. Կ. Կաբայան, Լ. Գ. Մելրոնյան — Գլուր պարունակող մի քանի պոլիմերներում դիէլեկտրիկական ռելաքսացիան	261
Ի. Ն. Երմոլենկո, Գ. Ա. Քամայան — Մետաղափորձնական անալիզում իոնափոխանակային մեթոդի կիրառում՝ արծաթի քանակական որոշման համար	264

Նամակներ խմբագրւթյանը

Ս. Մ. Նիսոյան, Ա. Հ. Մանրաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Բրոմբենզոլի գոլորշիների հարուցված զագային ֆազում բենզոլի օքսիդացում	266
Ա. Ա. Գևորգյան, Փ. Գ. Սարգսյան — 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան մետաղական անագի հետ	269

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Л. Г. Мелконян</i> — О скорости и степени полимеризации в эмульсиях	187
<i>С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян</i> — Исследование кинетики кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. I.	200
<i>С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян</i> — Исследование адсорбции кальция на поверхности девятиводного метасиликата натрия с помощью радиоактивного изотопа кальция Ca^{45} . II.	210
<i>Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян</i> — Скорость поглощения кислорода реагирующей системой персульфат—диэтиламиноэтанол в водных растворах	218
<i>Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян</i> — Влияние строения аминспиртов на кинетику их реакции с персульфатом калия в водных растворах	225
<i>К. А. Кастанян, О. К. Геворкян</i> — Электропроводность расплавленных свинцово-силикатных и свинцово-боратных стекол	230

Органическая химия

<i>Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян</i> — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. II. Влияние некоторых добавок на селективность каталитической системы $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$ при гидрировании водного азеотропа диметиэтилниккарбинола	241
<i>С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян</i> — Химия винилацетилена. XXXI. Присоединение α,β -дихлортетрагидрофурана к винил- и изопропенилацетиленам и некоторые превращения полученных хлоридов	250
<i>А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XIX. Новый синтез 2-метил-3-[β -(1'-пиперидил)этил]индола	256

Краткие сообщения

<i>Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян</i> — Диэлектрическая релаксация в некоторых хлорсодержащих полимерах	261
<i>И. Н. Ермоленко, Г. А. Камалян</i> — Применение ионообменного метода в пробном анализе для количественного определения серебра	264

Письма в редакцию

<i>О. М. Ниазян, А. А. Мантяшян, А. Б. Налбандян</i> — Окисление бензола в газовой фазе, инициированное парами бромбензола	266
<i>А. А. Геворкян, Ж. Г. Сарксян</i> — Реакция 1,3-дихлорбутена-2 с металлическим оловом	269

