

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ
ԳԵՂԱՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ի Ա Կ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուրյան, Հ. Գ. Բաբա-
յան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Կ. Գ. Մանվելյան, Լ. Դ. Մելքոնյան,
Հ. Հ. Չալոբկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. թար-
գմող), Տ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բաքեկամուրթյան, 24.

Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+546.45+546.711+62—787.24

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 И ЭПР ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ
 ДВУХВАЛЕНТНЫМ МАРГАНЦЕМ

А. А. МАРГАРЯН, А. Л. ГРИГОРЯН и А. М. КУРАДЖЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 V 1969

Обнаружено, что спектроскопические свойства фторбериллатных стекол наиболее близки к свойствам фосфатных стекол. Эти стекла имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами; только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора.

Рис. 4, библиографических ссылок 23.

В связи с созданием катодолюминесцентных экранов [1, 2] и сенсibilизированных оптических квантовых генераторов [3—5] исследование спектроскопических свойств переходных элементов в стеклах привлекает все большее внимание.

Комплексы ионов переходных металлов имеют незаполненные *d*-орбитали, которые чувствительны к влиянию окружающей среды. Поэтому переходные элементы используются в качестве индикаторов структуры вмещающей матрицы.

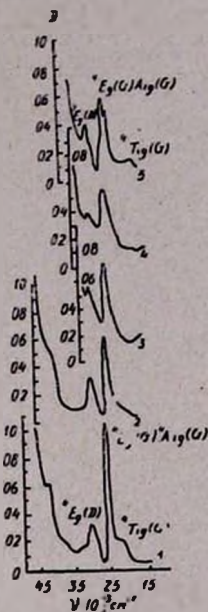
Метод „оптических индикаторов“ позволяет по спектрам оптического поглощения или люминесценции судить о симметрии, образуемой активатором молекулярного комплекса [6, 7], и выяснить координационное строение различных структурных узлов. Для этого метода представляют интерес спектроскопические свойства двухвалентного марганца, которые позволяют объяснить структуру стекла и предсказать поведение других активаторов в стеклах основ различной природы. В стеклах марганец люминесцирует только в двухвалентном состоянии [8].

Для исследования было выбрано стекло следующего состава (мол. %): BeF_2 — 35, AlF_3 — 20, CaF_2 — 20, SrF_2 — 15, MgF_2 — 10 [9]. Активатор вводился сверх основного состава стекла в виде MnF_2 в концентрациях 0,25—25,0 вес. %. Синтез стекол и изготовление образцов проводились по методике, описанной ранее [10, 11].

Диаграмма энергетических уровней. Свободный ион двухвалентного марганца имеет основное состояние 6S и четыре расположенных выше квантовых терма 4G , 4P , 4D , 4F . Ближайший из термов 4G удален от основного состояния на 2700 см^{-1} . В поле лигандов возникает десять энергетических уровней, положения которых зависят от параметров Δ , B и C , где Δ — разность энергий между уровнями

и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^6E_g(D)$ можно рассматривать как критерий увеличения степени ковалентности связи марганца или другого изоэлектронного иона с окружающими лигандами. Действительно, введение ионов марганца в стекло или в любую другую матрицу ведет к уменьшению параметра Рака—В. При этом его величина для свободного иона падает от 860 до 700 см^{-1} . Это свидетельствует о большой степени ковалентности связи активатор—лиганды в стекле.

Рис. 2. Спектры поглощения Mn^{2+} во фторбериллатных, фосфатных и силикатных стеклах следующего состава: 1 — $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 10\text{MgF}_2 \cdot 16\text{MnF}_2$, $l = 24,27$; 2 — $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{MnO}_2$ [13] $l = 4,96$; 3 — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ [13] $l = 31,3$; 4 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ [13] $l = 20,0$; 5 — $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ [13] $l = 5,0$. Составы стекол приведены в молекулярных процентах, концентрация активатора—в вес. % сверх основного состава стекла, l —толщина образцов (в мм).



Спектры оптического поглощения. На рисунке 2 приведены поглощения фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол, активированных двухвалентным марганцем [13, 15]. При увеличении концентрации активатора спектр не меняется, а интенсивность полос растет в соответствии с законом Бера. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре SP-700 марки „Unicam“.

Как видно из диаграммы энергетических уровней (рис. 1), наиболее интенсивную узкую полосу поглощения необходимо приписать переходу ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^6E_g({}^4A_{1g}(G))$. Положение ее максимума во фторбериллатных стеклах ~ 25200 , в фосфатных и силикатных стеклах — $\sim 24450 + 24580$ и $\sim 23500 + 23800 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Таким образом, можно утверждать, что в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол степень ковалентности связи активатор—лиганды увеличивается. Положение полосы, связанной с переходом на второй уровень ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^6E_g(D)$, не зависит от силы поля лигандов, что и подтверждает сделанный вывод. Максимум этой полосы в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол расположен соответственно около 30050, 28850, 28000 см^{-1} , (рис. 2). Кроме рассмотренных узких линий, не зависящих от силы поля, в спектре поглощения наблюдаются полосы, положение которых сильно зависит от силы

поля. Изменение положения максимумов этих полос дает возможность сравнить силы полей лигандов на ионе Mn^{2+} в ряду стекол различного состава. Оценить изменение этой величины можно по изменению расстояния между уровнями, возникающими под действием кристаллического поля из одного терма и идущими на энергетической диаграмме с разным наклоном. Для такого сравнения удобно брать полосы поглощения, соответствующие переходам ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$ и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$, так как второй переход является самым длинноволновым, а первый нечувствителен к изменению величины силы поля. Разность энергий между уровнями ${}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$ и ${}^4T_{1g}(G)$ равна для фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол ~ 4050 , ~ 4700 , $\sim 8250 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Таким образом, сила поля лигандов, как и степень ковалентности, растет в ряду стекол: фторбериллатные, фосфатные, силикатные.

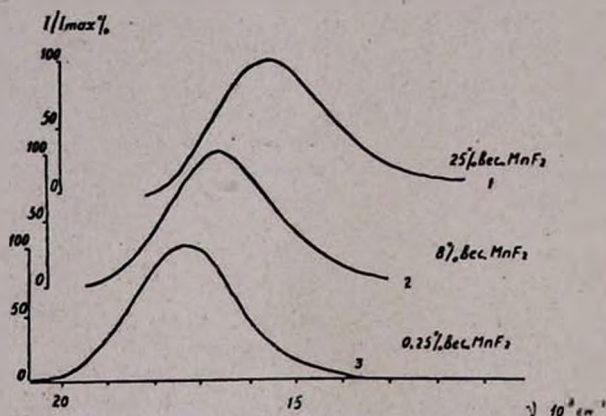


Рис. 3. Спектры люминесценции фторбериллатных стекол, активированных двухвалентным марганцем: 1 — $C_{MnF_2} = 0,25 \text{ вес. } \%$; 2 — $C_{MnF_2} = 8,0 \text{ вес. } \%$; 3 — $C_{MnF_2} = 25,0 \text{ вес. } \%$. C — концентрация активатора, вводимого сверх основного состава стекла [9].

Спектры люминесценции. На рисунке 3 приведены спектры люминесценции с увеличивающейся концентрацией активатора. Спектры получены на приборе СМ-116. Из рисунка видно, что спектр люминесценции состоит из широкой полосы, которая с ростом концентрации Mn^{2+} смещается в длинноволновую область спектра. Положение максимума при концентрации MnF_2 0,25 вес. $\%$ составляет 17300 см^{-1} , а при 25,0 вес. $\%$ — 15750 см^{-1} .

Представляют интерес также спектры люминесценции Mn^{2+} в фосфатных и силикатных стеклах [13, 15]. Спектры люминесценции фосфатных стекол с марганцем также состоят из одной полосы, смещающейся с ростом концентрации активатора в длинноволновую область, а спектры силикатных стекол включают, помимо широкой длинноволновой, узкую коротковолновую полосу, интенсивность которой падает с ростом концентрации Mn^{2+} . Таким образом, наибольшее

сходство люминесцентных свойств фторбериллатных стекол наблюдается при их сравнении с фосфатными, несмотря на кристаллохимическое подобие BeF_2 и SiO_2 . Фторбериллатные и фосфатные стекла имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами. В них наименьшая сила поля лигандов; и только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора.



Рис. 4. Спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах различного состава при комнатной температуре. 1 — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ [13]; 2 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ [13]; 3 — $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ [13]; 4 — $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 20\text{MgF}_2 \cdot 0,05\text{MnF}_2$; 5 — $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\text{MnO}_2$ [13].

Спектры ЭПР. Методом ЭПР можно изучать многие вопросы, связанные со структурой стеклообразного состояния. В последние годы появились работы, посвященные исследованию ЭПР парамагнитных ионов в стеклах различного состава. В этой области мало изучены стекла на основе фтористого бериллия. Фторбериллатные стекла имеют некоторые отличные структурные особенности, по сравнению с другими видами стекол [16]. Исходя из этого, представляют интерес спектры ЭПР ионов переходных элементов во фторбериллатной матрице.

Спектры ЭПР получены на спектрометре РЭ-1301. Для спектров ЭПР двухвалентного марганца во фторбериллатных стеклах характерно наличие только одной полосы с g -фактором, равным $\sim 2,0$ [9, 13, 17]. В силикатных стеклах наблюдается, кроме того, полоса с $g = 4,27$, интенсивность которой растет при замене щелочных модификаторов стекла (рис. 4). Согласно существующим представлениям, полоса с $g = 4,27$ должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров вокруг иона с d^5 конфигурацией электронной оболочки [18]. Наблюдаемые парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах соответствуют переходу по электронному спину $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ [19].

Другие переходы тонкой структуры, вследствие своей беспорядочной ориентации парамагнитных центров по отношению к внешнему магнитному полю, в спектрах стекол размываются и не регистрируются. Указанная причина приводит к ослаблению спектра ЭПР

Mn^{2+} во фторбериллатных стеклах, по сравнению с силикатными стеклами (рис. 4). Спектр ЭПР Mn^{2+} состоит из шести линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{35} и описывается спиновым гамильтонианом:

$$H = g\beta\vec{H}\vec{S} + A\vec{S}\vec{J},$$

где $S = 1/2$, $J = 5/2$, $g = 2,00 \pm 0,01$. Постоянная сверхтонкого расщепления — A уменьшается в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол 96 Э, 95 Э, 89 Э, соответственно, что, независимо от спектров оптического поглощения, свидетельствует об увеличении степени ковалентности химических связей марганца с лигандами при переходе от фторбериллатных стекол к фосфатным и силикатным [20]. Увеличение степени ковалентности сопровождается ростом силы поля лигандов, что и дает возможность предположить тетраэдрическую координацию двухвалентного марганца. Сила поля лигандов во фторбериллатных стеклах меньше, чем в силикатных стеклах, что следует из сравнения постоянных сверхтонкой структуры Mn^{2+} [21].

Обсуждение результатов

Проведенные комплексные исследования оптического поглощения, люминесценции и ЭПР фторбериллатных стекол с марганцем показали, что, несмотря на кристаллохимическое подобие BeF_2 и SiO_2 , спектроскопические свойства фторбериллатных стекол наиболее близки к свойствам фосфатных стекол. Они имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами, в них наименьшая сила поля лигандов и только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора. Такое сходство свойств различных по природе стеклообразных матриц можно понять при рассмотрении следующих положений о структуре стекла. В стекле всегда реализуются связи $A-L-C-L-M$, где A — активатор, C — атом-стеклообразователь ближней координационной сферы, M — модификатор, L — лиганд. Чем больше степень ковалентности связи $L-C$, тем меньше степень ковалентности связи $A-L$. В рамках представлений об ионной связи это можно выразить как изменение поляризации лиганда. Так как фосфор имеет большой заряд ядра и образует в тетраэдре $[PO_4]$ пять валентных связей, а кремний — четыре, то фосфор должен сильнее оттягивать на себя электронные оболочки кислорода. Таким образом, степень ковалентности связи $Mn-O$ должна быть в фосфатных стеклах меньше, чем в силикатных, что и наблюдается. В случае бериллий-фторидных стекол кислород заменен в ближней координационной сфере марганца фтором.

Степень ковалентности связи $Mn-F$ при прочих равных условиях меньше, чем связи $Mn-O$, так как поляризуемость фтора меньше поляризуемости кислорода [22, 23].

Сходство химических связей $L-A$ во фторбериллатных и фосфатных матрицах вызывает спектроскопическую аналогию в стеклах совершенно различной природы.

ԵՐԿՐԱԼՆԵՏ ՄԱՆԴԱՆՈՎ ԱԿՏԻՎԱՅՐԱԾ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԱՏՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ, ԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՅԻ ԵՎ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ա. Լ. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ա. Մ. ՔՈՒՐԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված ֆտորբերիլիումական ապակիների սպեկտրասկոպիկական նմանությունը ֆոսֆատային ապակիներին:

Այս տիպի ապակիներում ակտիվատորի և լիգանդի ակտիվության աստիճանը նվազագույնն է, նկատվում է ակտիվատորի օկտաէդրիկ կոորդինացիան:

Լիգանդ—ակտիվատոր կապերի նմանությունը ֆտորբերիլիումական և ֆոսֆատային մատրիցաներում ստեղծում է սպեկտրասկոպիկ հասկոթյունների համանմանություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Купревич, С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, ДАН СССР, 170, 320 (1966).
2. Г. О. Карапетян, С. Г. Лунтер, ОМП, 5, 22 (1966).
3. Г. О. Карапетян, В. П. Ковалев, С. Г. Лунтер, Оптика и спектроскопия, 19, 951 (1965).
4. M. T. Melamed, C. Hirayama, E. K. David, Appl. Phys. Lett., 7, 9, 170 (1965).
5. S. Shionoya, E. Nakazawa, Appl. Phys. Lett., 6, 3, 117 (1965).
6. K. Bingham, S. Parke, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 6, 224 (1965).
7. Г. Т. Петровский, ОМП, 7, 39 (1964).
8. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
9. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Спектроскопия твердого тела, Сб., Изд. "Наука", Москва—Ленинград, 1969, стр. 221—225.
10. А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Арм. хим. ж., 19, 325 (1966).
11. Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 437 (1965).
12. T. Bates, Modern Aspects of the Vitreous State, Ed. J. D. Mackenelz, London, 1962, p. 195.
13. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокин, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
14. М. А. Ельшешевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, 1962, стр. 331.
15. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Изв. СО АН СССР, сер. химическая, № 9, вып. 4, 46 (1967).
16. Г. Т. Петровский, Изв. АН СССР, сер. неорганические материалы 3, 206 (1967).
17. Э. И. Абдрашитова, Г. Т. Петровский, ДАН СССР, 175, 1305 (1967).
18. T. Castner, G. S. Nawell, W. C. Holton, C. P. Slichter, J. Chem., Phys., 32, 668 (1960).
19. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1966).
20. S. C. M. Henning, Phys. Letters, 24A, 40 (1967).
21. Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 24, 290 (1968).
22. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, Москва, 1959.
23. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Изд. "Химия", Москва—Ленинград, 1966.

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ Rh—Ag и Rh—Au КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

А. А. АЛЧУДЖАН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИҚЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 XI 1968

Изучено влияние серебра и золота на активность родиевого катализатора. Установлено, что по мере увеличения содержания серебра в Rh—Ag катализаторах их активность при гидрировании бензола падает сначала довольно резко, затем более медленно. По мере же увеличения содержания золота в Rh—Au катализаторах их активность снижается более плавно. Серебро подавляет активность родиевого катализатора резко, золото — плавно.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

В статье [1] нами приведены результаты изучения смешанных, адсорбированных на SiO_2 Rh—Ag катализаторов, приготовленных как совместным, так и последовательным нанесением компонентов на носитель, на примере реакции гидрирования бензола. В нашей лаборатории выполнены также аналогичные работы по изучению систем Pd—Ag/ SiO_2 [2] и Pd—Au/ SiO_2 [3]. В работах [4, 5] описаны результаты исследований влияния Ag и Au на активность палладия без носителя в отношении гидрирования бензола.

Представляло интерес изучение действия серебра и золота на каталитическую активность родия без носителя.

По литературным данным, взаимная растворимость родия и серебра весьма незначительна, они не образуют непрерывного ряда твердых растворов [1].

Как показывают металлографические и рентгеноструктурные исследования, система Rh—Au характеризуется наличием ограниченных твердых растворов и отсутствием промежуточных фаз [6, 7]. На основании измерения периодов решетки сплавов установлено, что растворимость Rh в Au находится между 2,2 вес. (4,1 ат.) % и 4,9 вес. (9 ат.) % Rh, растворимость же Au в Rh—между 2 вес. (1,1 ат.) % и 4,5 вес. (2,4 ат.) % Au [7]. Линде на основании измерения электропроводности сплавов Rh—Au пришел к заключению, что граница растворимости родия в золоте при 900° находится в области 0,60 ат. % Rh [8].

Экспериментальная часть и результаты исследования

Родиевые, родий-серебряные и родий-золотые катализаторы изучались на примере реакции гидрирования бензола струйным методом, в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в [4]. Активность катализатора характеризовалась процентами гидрирования бензола в циклогексан.

Были приготовлены и испытаны родиевые и смешанные родий-серебряные, родий-золотые катализаторы следующих составов (см. табл.).

Таблица

№ катализаторов	Состав катализатора, ат. %		№ катализаторов	Состав катализатора, ат. %	
	Rh	Ag		Rh	Au
1	100,00	0,00	6	100,00	0,00
2	90,00	10,00	7	75,00	25,00
3	50,00	50,00	8	50,00	50,00
4	40,00	60,00	9	25,00	75,00
5	25,00	75,00			

Для изучения активности применялись количества катализаторов, содержащие 0,0346 г родия в Rh—Ag катализаторах, 0,0173 г родия в Rh—Au катализаторах и переменные количества серебра и золота.

Исходными растворами для приготовления указанных катализаторов служили: 1) аммиачные растворы трихлорида родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}] \text{Cl}_2$ и азотнокислого серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, приготовленные прибавлением водного раствора аммиака к растворам химически чистого трихлорида родия и нитрата серебра, 2) водные растворы трихлорида родия и золотохлористоводородной кислоты с точно установленными титрами.

Все катализаторы получались восстановлением соединений соответствующих металлов металлическим цинком [9]. Цинк вносился: 1) в подкисленный серной кислотой раствор солей серебра и родия, содержащий Ag и Rh в нужных соотношениях; 2) в раствор соли родия, подкисленный серной кислотой; 3) в подкисленный соляной кислотой раствор солей родия и золотохлористоводородной кислоты; 4) в раствор соли родия, подкисленный соляной кислотой. Кислоты брались в избытке. Восстановление производилось без специального подогрева. Полученный осадок многократно декантировался дистиллированной водой, затем промывался на стеклянном фильтре до исчезновения кислой реакции. Высушивание отмытой черни производилось примерно при 100° .

Активность катализаторов изучалась при 90° , скорости подачи водорода $V_{\text{H}_2} = 2,5$ л/час и при постоянном объемном соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

Как видно из приведенных рисунков, чистые родиевые катализаторы в условиях их изучения обладают высокой активностью в отношении гидрирования бензола. Заметим, что в изученных сериях Rh—Ag и Rh—Au катализаторов чистые родиевые катализаторы имеют близкие активности, хотя количество родия в первой серии вдвое

больше. Возможно, это связано с тем, что в одном случае восстановление $RhCl_3$ производилось в присутствии серной кислоты, в другом — соляной. Этот вопрос нами подробно не изучался.

Обсуждение результатов

Результаты изучения $Rh-Ag$ катализаторов приведены в виде кривой на рисунке 1, из которого видно, что по мере увеличения количества Ag в $Rh-Ag$ катализаторах активность последних уменьшается сначала довольно резко, затем более медленно; при содержании примерно 85 ат. % Ag происходит практически полная потеря активности катализатора, т. е. имеет место дезактивирующее действие серебра на родиевый катализатор в отношении гидрирования бензола.

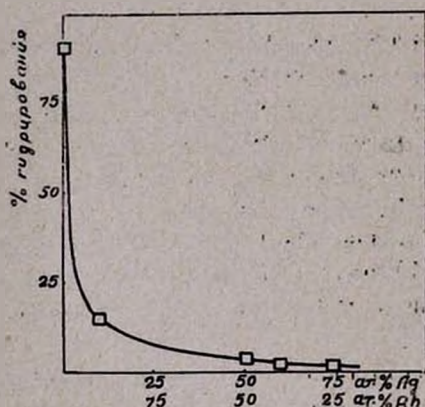


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава $Rh-Ag$ катализаторов при $V_H = 2,5$ л/час.

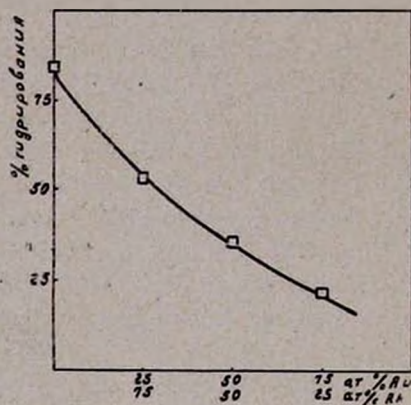


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава $Rh-Au$ катализаторов при $V_H = 2,5$ л/час.

Из кривой на рисунке 2 видно, что с увеличением содержания Au активность $Rh-Au$ катализаторов довольно плавно снижается.

Серебро снижает активность родия резче золота. Так как Rh и Ag , а также Rh и Au практически не образуют сплавов, взаимно не растворяются, то трудно доказать, что дезактивирующее действие Ag и Au связано с электронным взаимодействием между Rh и Ag и Rh и Au . Так как ни серебро, ни золото не являются катализаторами в отношении гидрирования бензола, то можно было ожидать, что Ag и Au могут играть роль носителя для родия. В этом случае по мере увеличения содержания Ag и Au в $Rh-Ag$, $Rh-Au$ катализаторах активность катализаторов должна была бы возрастать (так как для испытания в каждой серии брались количества катализаторов, содержащие одинаковые количества родия и все увеличивающиеся количества серебра и золота).

Некоторые из Rh—Ag катализаторов нами подвергнуты электронно-микроскопическому изучению*. Из рисунка 3 (а, б, в) можно сделать заключение, что если родиевый катализатор является несколько более дисперсным, чем Rh—Ag катализаторы, то Rh—Ag катализаторы, содержащие 10 ат. % Ag и 90 ат. % Rh (катализатор № 2), а также 75 ат. % Ag и 25 ат. % Rh (катализатор № 5), видимо, обладают одинаковой дисперсностью. Таким образом, можно заключить, что уменьшение активности Rh—Ag катализаторов по мере увеличения содержания в них серебра, вероятно, связано с уменьшением дисперсности. По-видимому, нельзя принимать, что Rh—Ag катализаторы представляют механическую смесь Rh и Ag. Вероятно, здесь происходит какое-то взаимодействие между кристалликами Rh и Ag, имеющее значение для катализа.

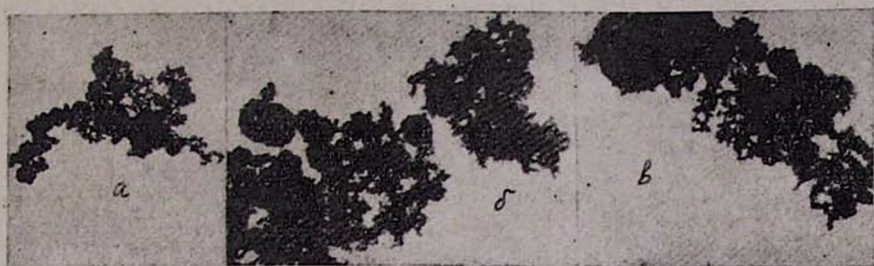


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки катализаторов № 1, 2, 5 (а, б, в), снятые после испытания при 90°. Увеличение в 3200 раз.

Изученные нами Rh—Ag и Rh—Au катализаторы были подвергнуты и рентгенографическому анализу. В этом случае на рентгенограммах обнаружены только линии Rh и Ag, а также Rh и Au, соответственно. Других линий не обнаружено. Возможно, какую-то роль здесь играет граница фаз Rh—Ag. Во всяком случае, это интересное явление требует дальнейшего изучения. Сказанное о Rh—Ag, видимо, относится и к Rh—Au катализаторам.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ Rh—Ag եւ Rh—Au ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԱԼԶՈՒԶՅԱՆ, Ն. Զ. ՆՂԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Ուսումնասիրված է արծաթի և ոսկու ազդեցությունը ռոդիումական կատալիզատորի ակտիվության վրա: Համառոտված է, որ բենզոլի հիդրման ժա-

* Электронно-микроскопические снимки выполнены физико-химической лабораторией ВНИИПолимер под руководством Л. Г. Мелконяна, за что выражаем ему благодарность.

մանակ Rh—Ag կատալիզատորների մեջ արծաթի պարունակության աճմանը զուգընթաց նրանց ակտիվությունն ընկնում է նախ բալականին կտրուկ, ապա ավելի դանդաղ: Rh—Au կատալիզատորների մեջ . սակու պարունակության աճմանը զուգընթաց նրանց ակտիվությունը նվազում է ավելի սահուն կերպով: Ռոդիումական կատալիզատորի ակտիվությունն արծաթն ավելի կտրուկ կերպով է գցում, քան ոսկին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 22, 3 (1969).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1691 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 153 (1959).
4. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурьян, Сб. науч. тр. Ереванского политехнического института, 16, 137 (1957).
5. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурьян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 305 (1959).
6. H. Rössler, Chem. Ztg., 24, 733 (1900).
7. D. W. Drier, H. L. Walker, Phil. Mag., 16, 294 (1933).
7. J. O. Linde, Ann. Phys., (5), 10, 69 (1931).
8. С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская, Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, Изд. „Наука“, Москва, 1965, стр. 10.

ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VII. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РЕНИЯ НА НЕКОТОРЫХ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТАХ

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XI 1968

Исследована кинетика сорбции рения на сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20, АВ-21, АВ-27 и АВ-57 в хлор-форме.

Для установления статического сорбционного равновесия на монофункциональных анионитах требуется не менее 3—4 часов взбалтывания, а для полифункционального анионита АВ-16, а также анионита АВ-18 равновесие устанавливается медленнее. Указанные аниониты, кроме АВ-16, вполне пригодны для извлечения рения как из концентрированных щелочных растворов, так и из концентрированных растворов в соляной кислоте.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 9.

Вопросу отделения рения от молибдена и извлечения его из растворов методом ионообменной хроматографии в литературе посвящено немало работ. В этих работах применялись иониты различных марок, однако более эффективным оказалось применение сильноосновных анионитов, особенно в щелочной среде [1—9].

Данное сообщение является продолжением детального изучения сравнительной применимости некоторых сильноосновных анионитов для отделения рения и извлечения его из растворов.

Методика исследования. Определенную навеску предварительно обработанного и переведенного в хлор-форму сильноосновного анионита помещали в 50 мл плоскодонную колбу, добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставляли для набухания смолы. После декантации к набухшей смоле добавлялось 25 мл раствора кислоты или щелочи соответствующей концентрации с содержанием 1 мг рения. Содержимое колбы встряхивалось и через 1, 2, 3, 4, 5 и 6 часов в аликвотной части раствора определялось количество непоглощенного рения.

Использованы следующие марки сильноосновных анионитов в хлор-форме: АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20, АВ-21, АВ-27, АВ-57, обладающие высокой емкостью, хорошими кинетическими качествами, механической прочностью и химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочам.

Данные статических опытов по сорбции и скорости установления равновесия в щелочной среде приведены в таблицах 1 и 2, а в солянокислой среде—на рисунке.

Таблица 1

Кинетика сорбции рения на сильноосновных анионитах в сильнощелочной среде (5 м по NaOH)

Марка анионита	Время встряхивания, часы					
	Сорбция рения, %					
	1	2	3	4	5	6
AB-16	19,7	35,8	53,6	83,2	89,4	98,2
AB-17	81,2	89,8	96,9	99,6	100	100
AB-18	49,2	53,0	69,9	76,2	89,5	96,6
AB-20	80,0	94,6	94,9	—	—	—
AB-21	85,4	95,6	99,6	—	—	—
AB-27	79,0	89,8	99,9	100	100	100
AB-57	77,2	84,8	97,0	99,2	100	100

Таблица 2

Кинетика сорбции рения на разных количествах сильноосновных анионитов в сильнощелочной среде (5 м по NaOH)

Марка анионита	Количество смолы, г	Время встряхивания, часы					
		Сорбция рения, %					
		1	2	3	4	5	6
AB-16	0,025	5,0	5,3	5,8	8,5	13,2	23,6
AB-17	0,025	48,5	51,0	56,9	77,9	88,8	95,0
AB-18	0,025	6,0	9,4	18,2	25,0	46,9	46,9
AB-27	0,025	70,9	74,7	78,2	87,2	89,8	96,3
AB-57	0,025	28,2	30,7	35,0	46,9	58,2	81,2
AB-16	0,05	6,0	8,9	23,8	33,8	34,0	35,7
AB-17	0,05	81,2	86,2	89,4	99,0	100	100
AB-18	0,05	25,0	30,0	34,4	42,4	56,9	68,9
AB-27	0,05	88,8	96,4	99,4	46,9	100	100
AB-57	0,05	65,3	83,8	84,1	90,6	96,3	96,6
AB-16	0,10	20,9	35,8	53,8	83,2	89,4	98,2
AB-17	0,10	86,3	87,0	97,0	99,8	100	100
AB-18	0,10	49,5	54,5	70,0	77,5	90,0	100
AB-27	0,10	89,5	90,0	99,9	100	100	100
AB-57	0,10	77,5	85,0	97,2	99,8	100	100

Из таблиц 1 и 2 видно, что сорбируемость рения в сильнощелочной среде увеличивается с увеличением продолжительности времени соприкосновения (при взбалтывании) ионита с ренийсодержащим раствором независимо от количества анионита. Для монофункциональных анионитов АВ-17, АВ-57, АВ-27 и других статическое сорбционное равновесие достигается почти через 3—4 часа взбалтывания. Малоизученные сильноосновные аниониты полимеризационного типа АВ-20 и АВ-21 оказались вполне пригодными для извлечения рения из щелочных растворов.

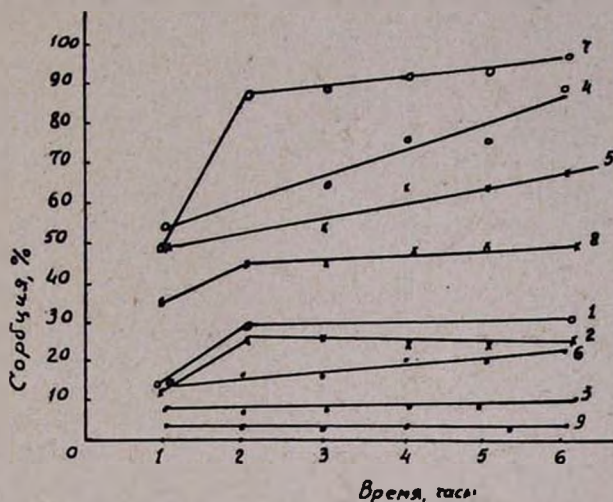


Рис. Сорбция ионов рения (VII) в солянокислой среде на анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27 в хлор-форме статическим методом. На анионите АВ-16 при кислотности раствора: 1 — 1 н; 2 — 4 н; 3 — 12 н. На анионите АВ-17 при кислотности раствора: 4 — 1 н; 5 — 4 н; 6 — 12 н. На анионите АВ-27 при кислотности раствора: 7 — 1 н; 8 — 4 н; 9 — 12 н.

Сорбционное равновесие на анионитах АВ-18 и АВ-16 достигает своего максимального значения медленнее; требуется не менее шести часов взбалтывания.

Сорбируемость рения в солянокислой среде на сильноосновных анионитах в хлор-форме увеличивается с увеличением продолжительности взбалтывания. Для достижения статического равновесия в солянокислой среде, как и в щелочной, необходимо 3—4 часа перемешивания. Для всех испытанных нами анионитов с увеличением концентрации раствора соляной кислоты от 1 до 12 н сорбируемость рения резко падает (рис.). Это объясняется, с одной стороны, уменьшением набухаемости ионитов и, тем самым, рабочей емкости поглощения по отношению к рению, а с другой, очевидно, переходом анионов ReO_4^- в катионную форму ReO_3^+ . Из рисунка видно, что при 1 н концентрации соляной кислоты после установления сорбцион-

ного равновесия на анионите АВ-17 сорбируется всего 90% рения, при 4 н концентрации—70%, в то время как при 12 н сорбируемость резко падает до 24%. Наблюдается аналогичная закономерность сорбции рения на анионите АВ-57.

Несмотря на то, что сорбируемость рения на анионите АВ-18 в щелочной среде меньше, чем на других монофункциональных анионитах, в кислой среде этот анионит проявляет себя несколько лучше, особенно при 1 н концентрации соляной кислоты.

Анионит АВ-27 в кислой среде отличается от других монофункциональных анионитов лишь тем, что в 1 н солянокислой среде рений сорбируется несколько лучше [и статическое равновесие устанавливается быстрее. Полифункциональный анионит конденсационного типа АВ-16 имеет низкую сорбируемость, по сравнению со всеми монофункциональными анионитами полимеризационного типа.

Для проверки данных, полученных в статических опытах, определялась динамическая обменная емкость анионитов АВ-18 и АВ-20 до проскока, т. е. до появления ионов рения в фильтрате, а также полная динамическая обменная емкость по рению, т. е. когда концентрация рения в фильтрате сравнится с концентрацией в исследуемом растворе. Для этой цели через колонку диаметром 1 см, длиной 10 см со смолами АВ-18, АВ-20 со скоростью 2 мл/мин пропусклся раствор 5 н щелочи, содержащей 50 мкг рения/мл, фильтраты собирались по 50 мл и определялась концентрация рения в фильтрате. Полученные данные показывают, что анионит АВ-18 до проскока поглощает всего 27,75 мг рения, а анионит АВ-20—40 мг. Полная динамическая обменная емкость для анионита АВ-18 52,5 мг, а для анионита АВ-20—110 мг рения.

Таким образом, испытанные аниониты сильноосновного типа вполне пригодны для извлечения рения как из концентрированных щелочных растворов, так и из неконцентрированных солянокислых растворов. Анионит АВ-16 является мало пригодным для извлечения рения как из щелочных ($>0,1$ н концентрации NaOH), так и из кислых (≥ 1 н концентрации HCl) растворов.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱ

VII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԵՏՆԵՐՈՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՍՈՐԲԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20, АВ-21, АВ-27 և АВ-57 ուժեղ հիմնային անիոնիտներով ռենիումի կլանման կինետիկան: Պարզվել է, որ միաֆունկցիոնալ ուժեղ հիմնային անիոնափոխանակիչները

կողմից ռենիումի կլանման ստատիկ հավասարակշռություն ստեղծվելու համար անհրաժեշտ է լուծույթը անիրոնափոխանակիչի հետ թափահարել 3—4 ժամ: Իսկ АВ-16 բազմաֆունկցիոնալ անիրոնափոխանակիչի, ինչպես նաև АВ-18 անիրոնափոխանակիչի համար հավասարակշռություն հաստատվում է ավելի քան դադար: Վերոհիշյալ անիրոնափոխանակիչները (բաղադրությամբ АВ-16) պիրանի են ինչպես թթվային, այնպես էլ հիմնային լուծույթներից ռենիումը կլանելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Fisher, V. Meloche, *Analyt. chim.*, 24, 1100 (1952).
2. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 15, 511 (1962).
3. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 17, 631 (1964).
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, *Тр. Всесоюз. совещ. по проблеме рения*, Изд. АН СССР, Москва, 1964, стр. 50.
5. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев, В. В. Ермилов, *Тр. ин-та металлургии и обогащения*, АН Каз. ССР, 9, 130 (1964).
6. А. Р. Зеликман, Г. Майснер, *ЖПХ*, 39, 992 (1966).
7. В. И. Бибилова, В. В. Ильченко, Э. А. Семенова, *Ионный обмен и хроматография*, Реф. и кратк. сообщ. Всесоюз. научн. технич. конф., Воронеж, 1965, стр. 174.
8. В. И. Плотников, Л. И. Максай, *Научн. тр. Всесоюз. научн.-исслед. горнометаллургич. ин-та цвет. мет.*, Сб. № 9, 115 (1965).
9. Н. А. Суворовская, С. Д. Караваева, *Ионообменные и экстракционные методы в хим. обогащении. процессе*, Изд. „Наука“, Москва, 1965, стр. 39.

ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VIII. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА НА НЕКОТОРЫХ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТАХ

Д. С. ГАЙБАКЯН и А. С. КАРАГЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XI 1968

Исследована сравнительная сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах дауэкс-1, дауэкс-2, амберлит JRA-400, амберлит JRA-401 и вофатит-SBW в кислой и щелочной средах. Наилучшими из апробированных анионитов для извлечения рения являются амберлит JRA-401 и амберлит JRA-400.

Присутствие сульфат-ионов уменьшает величину сорбции рения; наименьшее влияние сульфат-ионы оказывают на амберлит JRA-401 и амберлит JRA-400, а наибольшее — на дауэкс-1.

В слабокислой среде с увеличением количества кросс-агентов уменьшается сорбция молибдена, но не рения на дауэкс-1, что приводит к отделению рения от молибдена.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 10.

В технологии рения очень часто приходится иметь дело с растворами, отличающимися содержанием рения, кислотностью, присутствием и природой сопутствующих рению элементов.

До настоящего времени для извлечения рения и отделения его от молибдена методом ионного обмена были применены иониты различных марок. В большинстве этих работ отмечается целесообразность применения сильноосновных анионитов [1—10].

В предыдущих сообщениях нами была исследована сравнительная применимость некоторых сильноосновных анионитов АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20, АВ-21, АВ-27 и АВ-57 для извлечения рения из растворов. В данном сообщении излагаются результаты изучения сравнительной сорбируемости рения и молибдена на анионитах амберлит JRA-400, амберлит JRA-401, вофатит-SBW, дауэкс-1 и дауэкс-2 с различным содержанием кросс-агентов по методике, описанной ранее [10].

Исследование показало, что 0,5 г анионита полностью поглощает 1 мг рения за 30 минут взбалтывания; аниониты взяты в количестве 10 мг. Анализы растворов показали, что для установления статического сорбционного равновесия достаточно взбалтывать аниониты с рений- и молибденсодержащими растворами всего 3—4 часа.

Очень часто растворы природных объектов, содержащие рений и молибден, имеют кислую реакцию и в зависимости от метода обра-

ботки отличаются кислотностью, поэтому исследовалась сорбция рения и молибдена указанными анионитами в растворах кислотностью 0,00001; 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 6,0; 10,0 н по соляной кислоте.

Данные величины сорбции, полученные статическим методом, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в хлор-форме в кислой среде

Концентрация соляной кислоты, г-экв./л	Сорбция рения и молибдена (в %) на									
	дауэксах				амберлитах				нофатите	
	1 × 10		2 × 10		JRA-400		JRA-401		SBW	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
0,00001	87,2	91,4	92,5	88,6	95,2	96,1	98,2	99,5	99,5	93,4
0,0001	87,2	90,1	89,1	83,0	95,4	96,1	97,0	98,5	99,5	93,4
0,001	88,8	87,9	86,0	79,4	93,4	96,1	96,2	98,2	99,5	86,2
0,01	78,3	79,4	86,0	35,5	70,4	76,1	69,2	60,1	97,5	84,3
0,1	48,3	43,8	54,0	12,5	40,9	53,2	69,2	52,2	68,3	23,8
0,5	31,0	13,5	17,5	9,8	23,1	25,0	53,7	48,2	40,0	20,0
1,0	16,2	8,5	12,0	6,0	7,5	9,5	50,7	16,8	16,9	5,4
2,5	1,0	6,0	1,0	6,0	4,4	3,1	52,8	0,6	16,9	3,3
5,0	1,0	3,0	1,0	0,0	1,2	2,9	52,5	0,0	1,0	3,3
6,0	1,0	2,0	1,0	0,0	1,0	2,9	50,0	0,0	1,0	3,2
10,0	0	1,0	1,0	0,0	1,0	2,6	50,0	0,0	1,0	2,5

Данные таблицы 1 показывают, что в слабокислой среде все испытанные аниониты одновременно поглощают рений и молибден в количествах больше 90%. Начиная с 0,001 н концентрации раствора соляной кислоты наблюдается снижение в величинах сорбции рения у анионитов дауэкс-1 и дауэкс-2. При концентрации соляной кислоты 0,01 н рений хорошо сорбируется на амберлите JRA-401 и вофатите-SBW. С повышением концентрации кислоты дифференциация еще более увеличивается. Одновременно уменьшается сорбция молибдена, что объясняется изменением состояния ионов молибдата, с одной стороны, и снижением степени набухания и рабочей емкости ионитов, с другой. При концентрации 1 н соляной кислоты сорбция рения заметно уменьшается. Относительно лучше поглощают вофатит-SBW и амберлит JRA-401.

Таким образом, по поглощаемости рения апробированные сильноосновные аниониты располагаются в ряд: амберлит JRA-401 > вофатит-SBW > дауэкс-1 > дауэкс-2 > амберлит JRA-400.

Очень часто для разложения молибденовых руд и концентратов применяется метод спекания со щелочью; при этом фильтраты, содержащие молибдат- и перренат-ионы, имеют сильнощелочную реакцию.

Исследовалась сорбция рения и молибдена в растворах щелочи (NaOH) при концентрации 0,00001; 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 н.

Таблица 2

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в хлор-форме в щелочной среде

Концентрация щелочи, г-экв/л	Сорбция рения и молибдена (в %) на									
	дауэксах				амберлитах				вофатите	
	1×10		2×10		JRA-400		JRA-401		SBW	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
0,00001	87,3	98,3	92,2	89,7	99,8	97,5	98,7	98,3	87,5	99,4
0,0001	86,7	98,3	92,2	81,3	99,2	97,2	96,7	86,7	86,7	92,2
0,001	86,7	91,0	94,4	81,0	98,9	96,2	95,7	82,0	82,4	60,0
0,01	84,4	82,3	94,4	18,3	96,5	91,9	94,1	78,2	78,5	57,5
0,1	78,8	32,2	89,0	8,1	91,6	76,6	86,6	51,2	69,0	49,5
0,5	75,0	14,5	77,8	4,1	71,2	18,0	70,9	7,5	57,6	12,0
1,0	53,3	6,0	76,0	3,2	65,8	3,4	60,8	0,0	19,4	0,0
2,5	21,8	1,5	67,0	1,0	52,8	1,2	43,2	0,0	0,0	0,0
5,0	0	0	66,7	1,0	43,6	0,0	23,7	0,0	0,0	0,0

Данные величины сорбции рения и молибдена, приведенные в таблице 2, показывают, что аниониты в слабощелочной среде проявляют высокое сродство к рению, поглощая свыше 85% рения. С повышением концентрации щелочи постепенно уменьшается величина сорбции. В щелочной среде наилучшими для сорбции рения из апробированных, очевидно, являются амберлиты JRA-400 и JRA-401, а также дауэкс-2. Меньше всех поглощает вофатит-SBW.

Низкая сорбция на последних анионитах не исключает сорбции рения в сильнощелочной среде. Это объясняется как снижением рабочей емкости анионитов по отношению к рению, так и очень малым количеством самого анионита (всего 10 мг).

Известно, что с увеличением количества кросс-агента ионитов уменьшаются поры ионитов и тем самым они приобретают избирательность по отношению к ионам различных размеров. Такими могут являться ионы молибдатов и перренатов.

Для выяснения влияния количества кросс-агентов исследовалась сорбция рения и молибдена на анионитах дауэкс-1 с 2, 8 и 16% кросс-агентов.

Из рисунка 1 видно, что с увеличением количества кросс-агента уменьшается величина сорбции молибдена на анионите дауэкс-1. Влияние полимеризации анионов молибдата особенно наглядно на дауэкс-1×16 при концентрации соляной кислоты 0,0001—0,001 н. При более высокой концентрации кислоты величина сорбции молибдена

не изменяется, так как при этих кислотностях доминирующими в растворе являются катионы молибденила.

Перренат-ион не полимеризуется, поэтому количество кросс-агентов мало влияет на сорбируемость его на анионите дауэкс-1 (см. рис. 2).

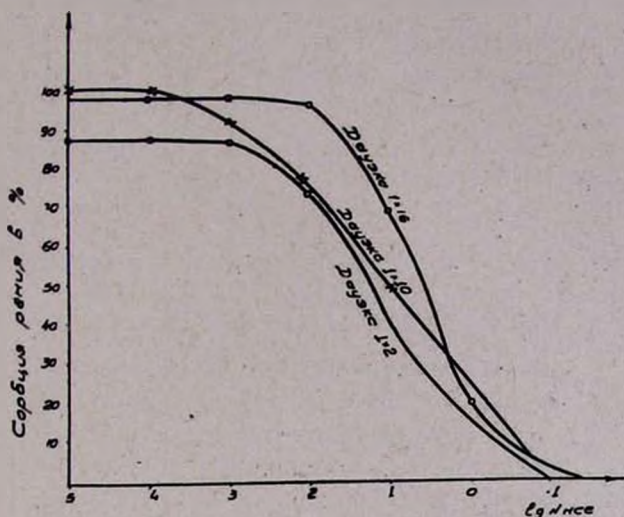


Рис. 1. Влияние сшивки анионита дауэкс-1 на сорбцию рения (VII) в статических условиях.

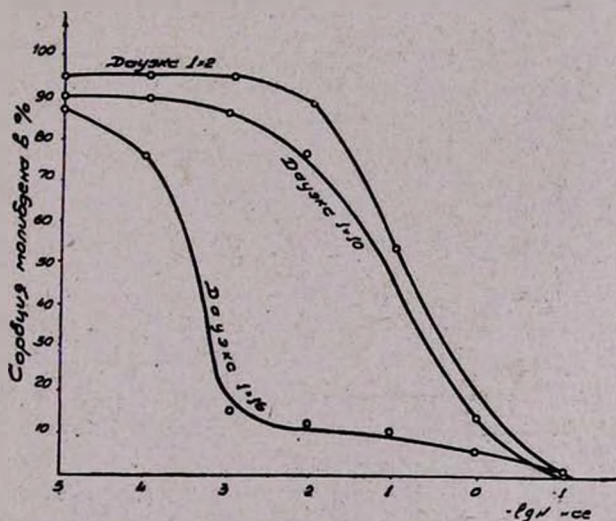


Рис. 2. Влияние сшивки анионита дауэкс-1 на сорбцию молибдена (VI) в статических условиях.

Таким образом, извлечение рения из молибденсодержащих растворов или отделение его от молибдена лучше проводить сильноосновными анионитами с высоким содержанием кросс-агентов в слабокислой среде.

Таблица 3

Влияние количества сульфат-ионов на сорбцию рения сильноосновными анионитами

С м о л ы	С о р б ц и я р е н и я, %			
	в отсут- ствии SO_4^{2-} -ионов	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ReO}_4^- = 1$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ReO}_4^- = 5$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ReO}_4^- = 10$
Дауэкс-1 $\times 16$	67,8	61,9	54,2	49,4
Дауэкс-2 $\times 8$	70,7	54,4	32,4	9,4
Амберлит JRA-400	53,9	53,4	47,3	39,4
Амберлит JRA-401	52,2	46,9	44,8	43,1
Вофатит-SBW	68,3	66,9	61,0	53,8

Очень часто в растворах природных объектов рения сопровождают также и сульфат-ионы, поэтому существенным является вопрос выяснения их влияния на сорбцию рения анионитами. Данные таблицы 3 показывают, что с повышением количества сульфат-ионов уменьшается сорбция рения. Наименьшее влияние наблюдается на анионите амберлит JRA-401, наибольшее — на дауэкс-2.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏԱԴՐԱՅԻՄ

VIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԻՏՆԵՐՈՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՀԱՄԱՄԱՏԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Ե Ա. Ս. ԿԱՐԱԳՅՈՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է աղաթթվալին և ալկալիական լուծույթներից ուժեղ հիմնալին դաուէկս-1, դաուէկս-2, ամբերլիտ JRA-400, ամբերլիտ JRA-401 և վոֆատիտ-SBW անիոնիտներով ռենիումի և մոլիբդենի համեմատական կլանումը: Պարզվել է, որ ռենիումի կորզման համար ավելի նպատակահարմար է կիրառել ամբերլիտ JRA-401-ը և ամբերլիտ JRA-400-ը:

Սուլֆատ-իոնների առկայությունը տարբեր չափով նվազեցնում է ռենիումի սորբցիան անիոնիտների կողմից, ընդ որում ամենամեծ խանգարիչ ազդեցությունը սուլֆատ-իոնները ցուցաբերում են դաուէկս-1-ի, իսկ ամենափոքրը՝ ամբերլիտ JRA-401-ի կիրառման դեպքում:

Թույլ թթվալին միջավայրում մոլիբդենը ռենիումից բաժանելու համար լավ է կիրառել 16% և ավելի կարող ազենտ ունեցող անիոնիտներ, որոնք ռենիումը կլանում են ընտրողաբար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Fisher, V. Meloche, *Analyt. chem.*, **24**, 1100 (1952).
2. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, *Изв. АН АрмССР. ХН*, **15**, 511 (1962).
3. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, *Изв. АН АрмССР. ХН*, **17**, 631 (1964).
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, *Тр. Всесоюзн. совещ. по проблеме рения*, Москва, Изд. АН СССР, 1964, стр. 50.
5. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев, В. В. Ермилов, *Тр. ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР*, **9**, 130 (1964).
6. А. П. Зеликман, Г. Майснер, *ЖПХ*, **39**, 992 (1966).
7. В. И. Бибилова, В. В. Ильченко, З. А. Семенова, *Ионный обмен и хроматография. Реф. и краткие сообщ. Всесоюзн. научн. технич. конф.*, Воронеж, 1965 г., стр. 174.
8. В. И. Плотников, Л. И. Максай, *Научн. Тр. Всесоюзн. научн.-исслед. горнометаллургич. ин-та цвет. мет.*, сб. № 9, 115 (1965).
9. Н. А. Суворовская, С. Д. Караваява, *Ионообмен. и экстракц. методы в хим. обогащительн. процесс.*, Москва, изд. „Наука“, 1965 г., стр. 39.
10. Д. С. Гайбакян, *Арм. хим. ж.*, **22**, 981 (1969).

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ (III) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ — «НИЛЬСКИМ ГОЛУБЫМ»

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и В. Ж. АРЦРУНИ

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1969

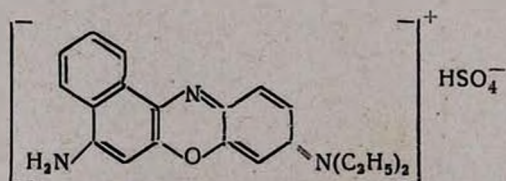
Исследовано взаимодействие хлоридного и бромидного анионных комплексов таллия (III) с красителем „нильский голубой А“ (НГ). Найдены оптимальные условия кислотности и пределы подчиняемости основному закону фотометрии. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения экстракта ассоциата хлоридного аниона таллия с НГ равен $7,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 650$), а для экстракта соответствующего бромидного соединения — $8,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 640$). Определено стехиометрическое отношение катиона красителя к аниону определяемого элемента, изучено влияние посторонних ионов и разработана методика экстракционно-фотометрического определения таллия. Метод проверен на таллийсодержащих образцах.

Рис. 6, табл. 2, библи. ссылок 5.

Возможности фотометрического определения ряда элементов и, в особенности, сурьмы, таллия, бора, золота и тантала, значительно улучшились благодаря методам, основанным на экстракции соединений их ацидокомплексов с основными красителями, главным образом триарилметанового ряда.

Основной оксазиновый краситель — „нильский голубой“ (НГ) (кислая серноокислая соль аминок-нафтодиэтиламинофеноксазина), для экстракционно-фотометрического определения элементов, образующих ацидокомплексы, пока еще достаточного применения не нашел. Описанные в литературе примеры его использования посвящены экстракционно-фотометрическому определению бора [1] и нитрат-иона [2].

Ранее были изучены возможности применения этого красителя к экстракционно-фотометрическому определению рения (VII) и золота (III) [3—4]. В данной статье описано взаимодействие хлоридного и бромидного комплексов таллия (III) с основным красителем НГ.



Экспериментальная часть

Запасной раствор таллия готовили растворением нитрата таллия (I) марки „х. ч.“ в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Разбавлением этого раствора получали рабочие растворы таллия заданной концентрации.

Окисление раствора таллия (I) осуществляли свежеприготовленной хлорной водой. В качестве реагента использовали продажный НГ. Все измерения оптических плотностей исследуемых экстрактов проводили на спектрофотометре СФ-4А. Экстрагент подбирали таким образом, чтобы он практически полностью извлекал соединение таллия и не извлекал простую соль красителя. Из всех предварительно испробованных неполярных и малополярных органических растворителей в качестве экстрагента для соединения хлоридного комплексного аниона таллия (III) с катионом реагента оказалась смесь дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1), а для аналогичного бромидного соединения—бутилацетат.

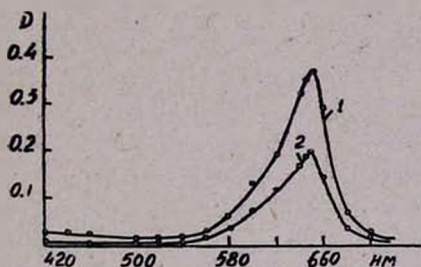


Рис. 1. Кривые светопоглощения экстрактов ассоциата хлоридного аниона таллия (III) с НГ при кислотности водной фазы: 1 — рН 3 — 0,5 н; 2 — 1,0 н HCl.

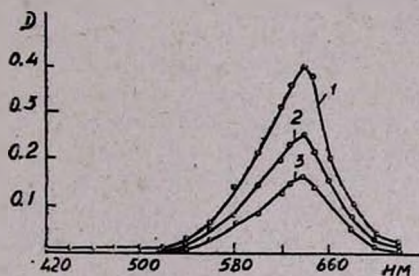


Рис. 2. Кривые светопоглощения экстрактов ассоциата бромидного аниона таллия (III) с НГ при кислотности водной фазы: 1 — рН 1,0 — 3,0; 2 — 0,5 н; 3 — 1,0 н.

При отношении фаз, равном 1:1, и однократной экстракции образующиеся соединения таллия практически полностью экстрагируются 10 мл экстрагента*. При этом экстракт простой соли реагента имел незначительную, но постоянную оптическую плотность. Кривые светопоглощения полученных экстрактов приведены на рисунках 1 и 2. Максимумы на этих кривых наблюдаются при 650 нм для хлоридного и при 640 нм для бромидного соединений таллия (III).

Было изучено влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность получаемых экстрактов в интервале рН от 3 до 1 н концентрации соответствующей кислоты (соляной или бромистоводородной). Максимальная оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется постоянной в интервале рН 3,0—0,5 н HCl для ассоциата хлоридного комплекса таллия (III) с НГ (рис. 1, крив. 1), и рН 1,0—3,0

* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1 минуту.

для соответствующего ассоциата бромидного комплекса таллия (III) (рис. 2, крив. 1). Последнее указывает на оптимальные условия кислотности при экстракции образующихся соединений таллия (III) с НГ.

При изменении кислотности водной фазы в интервале от pH 3,0 и до 1,0 и соляной или бромистоводородной кислот максимумы на кривых светопоглощения не смещаются, т. е. в указанном интервале кислотности с испытуемым красителем (рис. 1, кр. 1 и 2) образуется только одно соединение как в случае с хлоридным, так и с бромидными анионами таллия (рис. 2, кр. 1, 2, 3). С увеличением содержания НГ в водной фазе дифференциальная оптическая плотность растет

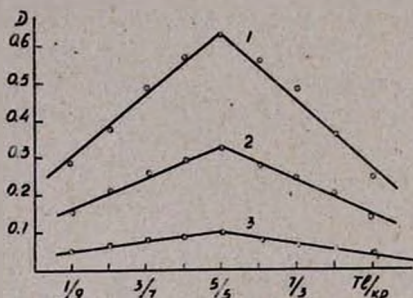


Рис. 3. Определение мольного отношения анионного хлоридного комплекса таллия (III) к катиону НГ методом изомольных серий при суммарной мольной концентрации компонентов: 1 — $2,45 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $1,47 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $4,9 \cdot 10^{-6}$ М.

и достигает максимального значения при концентрации реагента $2,4 \cdot 10^{-5}$ М, оставаясь с дальнейшим повышением концентрации НГ постоянной. При большом избытке реагента (свыше $4,0 \cdot 10^{-5}$ М) оптическая плотность „холостого“ становится недопустимо высокой.

Оптическая плотность экстрактов ассоциата $TlCl_4^-$ -аниона с НГ пропорциональна концентрации таллия при его содержании от 0,2 до 3,5 $\mu\text{кг/мл}$ в случае хлоридного и от 0,1 до 3,0 $\mu\text{кг/мл}$ для бромидного соединений таллия (III). Кажущиеся мольные коэффициенты све-

топоглощения, рассчитанные по данным калибровочного графика, равны $7,3 \cdot 10^4$ и $8,3 \cdot 10^4$. Оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется без изменения в течение 18 часов.

Отношение $TlCl_4^-$ -аниона к катиону красителя было установлено тремя независимыми методами: изомольных серий (рис. 3), сдвига равновесия (рис. 4) и препаративным [5]. В случае с $TlBr_4^-$ -анионом установление мольного отношения аниона к катиону было осуществлено методом изомольных серий и методом прямой линии (рис. 5 и 6).

Полученные данные свидетельствуют о том, что $TlCl_4^-$ и $TlBr_4^-$ реагируют с катионом НГ в мольном отношении 1:1.

В условиях образования ассоциата таллия (III) с НГ изучено также поведение некоторых обычно сопутствующих таллию ионов (табл. 1).

Определению мешают: Au (III), Sb (V), Hg (II) и NO_3^- . На основании вышеизложенного разработана методика определения таллия НГ в таллийсодержащих образцах (табл. 2).

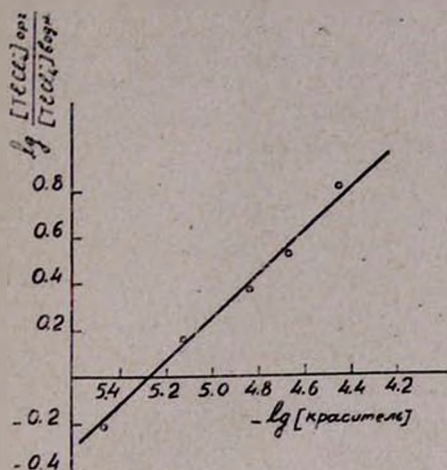


Рис. 4. Определение мольного отношения хлоридного комплексного аниона таллия (III) к катиону НГ методом сдвига равновесия: $C_{Tl} = 4,9 \cdot 10^{-8}$ М.

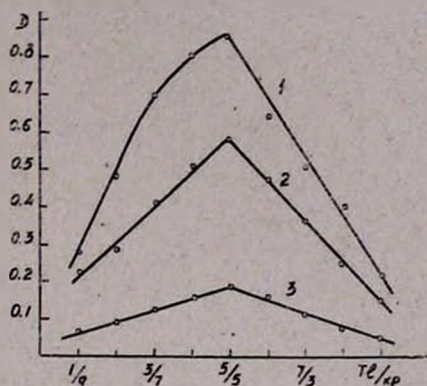


Рис. 5. Определение мольного отношения бромидного комплексного аниона таллия (III) к катиону НГ методом изоляричных серий при суммарной мольной концентрации компонентов: 1 — $2,45 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $1,47 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $4,9 \cdot 10^{-6}$ М.

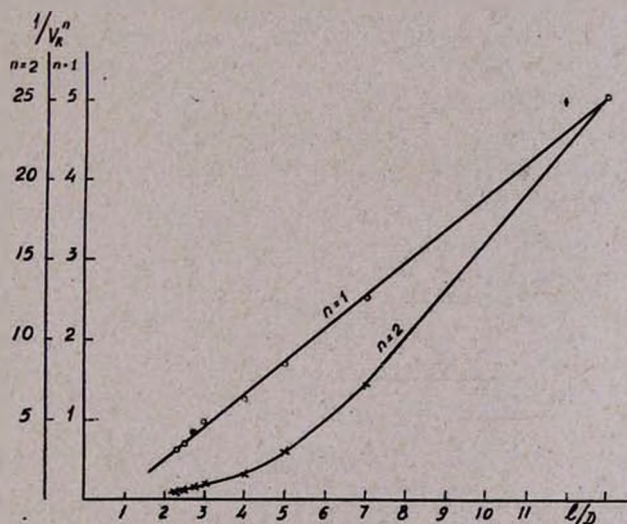


Рис. 6. Определение мольного отношения бромидного комплексного аниона таллия (III) к катиону НГ методом прямой линии (при $n = 1$ функция прямолинейна).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении таллия НГ (концентрация $Tl(III) = 4,89 \cdot 10^{-6} M$)

И о н	$[ион]*/[TlCl]_4^-$	D	$[ион]*/[TlBr]_4^-$	D
—	—	0,360**	—	0,400**
Co	35000	0,360	35000	0,395
Ni	17000	0,360	35000	0,400
Cd	18000	0,365	18000	0,410
Cu	32000	0,370	32000	0,395
Zn	7500	0,370	22000	0,400
Pb	5000	0,365	7500	0,410
Fe (III)	30000	0,360	20000	0,400
Ga	10000	0,370	10000	0,410
In	2000	0,360	1400	0,410
AsO_4^{3-}	14500	0,360	14500	0,410
SO_4^{2-}	60000	0,360	60000	0,412

* Концентрация постороннего иона.

** Оптическая плотность таллийсодержащего экстракта в отсутствии посторонних ионов.

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия в рудах

Наименование пробы	Содержание таллия, ‰	Найдено таллия, ‰
Халькопиритовый концентрат	0,042	0,044
Р у д а 104	0,200	0,210
105	0,015	0,015
Окисная марганцовая руда 2—49/57	0,500	0,540
" 49/67	0,100	0,102
" 46/67	0,060	0,058
" 119/67	0,006	0,006

Ход определения. 0,1—0,5 г руды обрабатывают 10 мл концентрированной HNO_3 или царской водки при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, разбавляют 3 н HCl до объема 50 мл. Затем к аликвотной части раствора* приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и оставляют на 5 минут. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщенного раствора мочевины. Раствор переносят в делительную воронку, создают

* Если руда содержит сурьму, золото и ртуть, то их следует предварительно удалить цементацией на металлической меди.

оптимальную кислотность и вводят 1 мл 0,01% раствора красителя. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 10 мл и экстрагируют 10 мл смеси дихлорэтан — трихлорэтилен (1:1). Оптическую плотность экстрактов измеряют при 650 нм.

ԹԱԼԻՈՒՄԻ (III) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ «ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏ» ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ժ. ԱՐՄԵՐՈՒՆԻ

Ա մ փ ն փ ո լ մ

Հետազոտված է «Նեղոսյան կապույտ» ներկանյութի հետ թալիումի քլորիդային և բրոմիդային կոմպլեքսների փոխազդումը:

Որոշված են թթվության օպտիմալ պայմանները և ֆոտոմետրիայի հիմնական օրինքին ենթարկվելու սահմանները: Միացության լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը քլորիդային կոմպլեքսի դեպքում հավասար է $7,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 650$ նմ), իսկ բրոմիդայինի դեպքում՝ $8,3 \cdot 10^4$ ($\lambda = 640$ նմ):

Որոշված է ներկանյութի կատիոնի և թալիումի անիոնային կոմպլեքսների ստեխիոմետրիկ հարաբերությունը:

Հետազոտված է նաև թալիումին ուղեկցող իոնների ազդեցությունը նրա էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա: Մշակված է թալիում պարունակող նմուշներում էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով թալիումի որոշման մեթոդիկա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. B. Skaar, *Analyt. Chim. Acta*, 32, 508 (1965).
2. G. Pokorny, W. Zikussar, *Analyt. Chim. Acta*, 42, 253 (1968).
3. B. M. Тараян, С. В. Вартамян, *ДАН АрмССР*, 48, № 2, 85 (1969).
4. B. M. Тараян, Д. А. Микаелян, *Арм. хим. ж.*, 22, 308 (1969).
5. F. Culkin, J. P. Riley, *Analyt. Chim. Acta*, 24, 413 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.4+547.322

ХИМИЯ ВИНИАЦЕТИЛЕНА

LXXXVI. АЦЕТИЛЕН — АЛЛЕН — КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ХЛОРА АМИНАМИ В ВИНИАЦЕТИЛЕНОВЫХ
ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН, Э. А. АРУТЮНЯН и Э. А. АБГАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

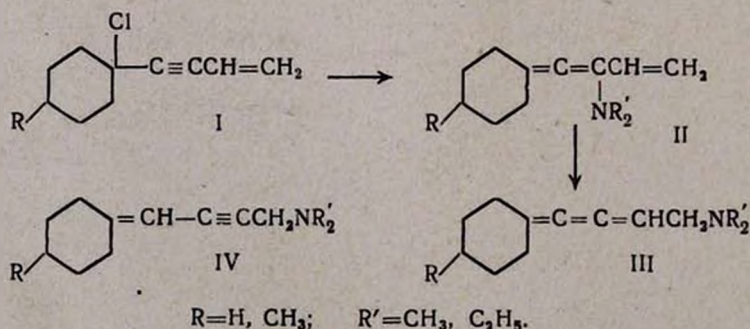
Поступило 5 XI 1968

Реакция замещения хлора аминами в алициклических винилацетиленовых хлоридах протекает через ацетилен — аллен — кумуленовую перегруппировку. Синтезированы винилацетиленовые и кумуленовые амины, изучены их гидрирование и гидратация.

Библ. ссылок 4.

Ранее нами было установлено, что при замещении хлора аминами в алифатических винилацетиленовых хлоридах реакция протекает через перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов [1].

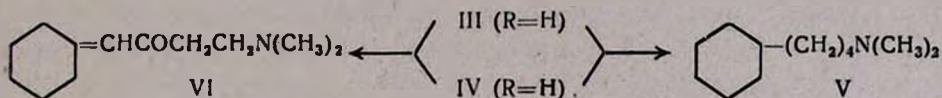
Нам было интересно распространить новую реакцию перегруппировки на алициклические винилацетиленовые хлориды. Оказалось, что при нуклеофильном замещении хлора аминами в 1-хлор-1-винилэтинилциклогексане и 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексане получают кумуленовые (III) и винилацетиленовые (IV) амины, соответственно:



Строение полученных соединений доказано с помощью спектрального анализа и их превращениями.

В ИК спектрах хлоридов (I) найдены частоты, характерные для сопряженных двойных (1606 см^{-1}) и тройных ($2190, 2178\text{ см}^{-1}$) связей, а также —CH=CH_2 группировки ($3095, 3011\text{ см}^{-1}$). В спектрах аминов (III) найдена сильно интенсивная частота, характерная для кумуленовой группировки (2060 см^{-1}). Амины (IV) характеризовались частотой при 2210 и 3024 см^{-1} . В их спектрах отсутствовали частоты, характерные для незамещенной винильной группы. Указанные данные полностью соответствуют приписываемым структурам аминов. Необходимо отметить, что в спектрах аминов (IV) наблюдается также присутствие слабых частот при 3090 см^{-1} , что свидетельствует о том, что эти амины получаются не в чистом виде.

При гидрировании кумуленовых аминов (III и IV, R=H) в присутствии никелевого катализатора Ренея и с платиновым катализатором (по Адамсу) под давлением водорода и винилацетиленовых аминов в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) без давления получается насыщенный амин (V), идентичный с известным образцом [2].



Ацетиленовые (IV, R=H) и кумуленовые (III, R=H) амины были легко гидратированы в спиртовых или водных растворах в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути; при этом был выделен 1-диалкиламино-4-циклогексиден-3-бутанон (VI), идентичный с известным образцом [3].

Экспериментальная часть

1-Хлор-1-винилэтинилциклогексан. В 260 г 1-винилэтинилциклогексанола-1 пропущен ток хлористого водорода. Поглотилось 63 г. Водный слой отделен, хлорид высушен над хлористым кальцием. Перегонкой получено 200 г 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. 87° при 10 мм; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 0,9792 [4].

1-Хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексан. Из 80 г 4-метил-1-винилэтинил-1-циклогексанола и 18 г хлористого водорода аналогично получен 61 г 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. $97\text{—}100^\circ$ при 9 мм; n_D^{20} 1,5154; d_4^{20} 0,9710; M_{RD} найдено 56,12, вычислено 53,19. Найдено %: Cl 19,20. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 19,34.

1-Диметиламино-4-циклогексиден-2-бутин. Смесь 16,8 г (0,1 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 1,8 мл воды и 13,5 г (0,3 моля) диметиламина оставлена в закрытой ампуле при комнатной температуре в течение 10 дней. После обычной обработки [1] выделено обратно 3 г 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. $86\text{—}87^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,5254 и 8,7 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 112° при 6 мм; n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 0,9517; M_{RD} найдено

55,69, вычислено 56,55. Найдено %: N 7,96. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,89. Смолистый остаток — около 3 г.

1-Диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиен. Смесь 40,4 г (0,3 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 3 мл воды и 31,5 г (0,7 моля) диметиламина оставлена на 7 дней. Аналогично выделено 4 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 93—94° при 3 мм; n_D^{20} 1,5122 и 17 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена; т. кип. 107° при 3 мм; n_D^{20} 1,5412; d_4^{20} 0,9014. MR_D найдено 61,72, вычислено 57,61. Найдено %: N 7,61. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,89. Пикрат плавится при 99°.

1-Диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутин. Смесь 33,4 г (0,2 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 3,6 мл воды и 36,5 г (0,5 моля) диэтиламина оставлена на 12 дней. Выделено 15 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 126—127° при 3 мм; n_D^{20} 1,5048; d_4^{20} 0,9338; MR_D найдено 65,08, вычислено 66,12. Найдено %: N 6,65. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83. Смолистый остаток 14 г.

1-Диэтиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиен. Вышеописанным образом из 16,8 г (0,1 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 18,2 г (0,25 моля) диэтиламина и 1,8 мл воды при нагревании в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 10 часов получено 3,5 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 122° при 3 мм; n_D^{20} 1,5088 и 2,6 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена; т. кип. 126° при 3 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9224; MR_D найдено 68,09, вычислено 67,19. Найдено %: N 6,83. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,81.

1-Диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден-2)-бутин. Смесь 18,2 г (0,1 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 11,2 г (0,25 моля) диметиламина и 1,8 мл воды оставлена на 10 дней. Выделено 4,8 г 1-диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден-2)-бутина; т. кип. 115—116° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 0,9412; MR_D найдено 60,61, вычислено 61,50. Найдено %: N 7,21. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиен. Смесь 18,25 г (0,1 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 11,22 г (0,25 моля) диметиламина и 1,8 мл воды оставлена на 4 дня. После обработки выделено 8,5 г 1-диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиена; т. кип. 116—117° при 3 мм; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 0,8926; MR_D найдено 66,97, вычислено 62,57. Найдено %: N 6,90. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диэтиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиен. Смесь 12,1 г (0,075 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 13,1 г (0,18 моля) диэтиламина и 1,2 мл воды нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 часов. После обработки выделено 4,1 г 1-диэтиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиена; т. кип. 118—

119° при 1 мм; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 0,9131; MR_D найдено 73,38, вычислено 71,80. Найдено %: N 6,64. $C_{13}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,33.

Гидрирование 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутин. 2,5 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутин гидрировалось в 10 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 1,5 г 1-диметиламинобутилциклогексана; т. кип. 87—88° при 5 мм; n_D^{20} 1,4568. Пикрат плавится при 90—91°; по литературным данным, при 92—93° [2].

Гидрирование 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена. 3 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена гидрировалось в присутствии никеля Ренея, протравленного платиновым катализатором (по Адамсу) под давлением водорода 15 атм. Выделено 2,1 г 1-диметиламинобутилциклогексана; т. кип. 107° при 15 мм; n_D^{20} 1,4582. Пикрат плавится при 93°; по литературным данным, при 92—93° [2].

Гидратация 1-диметиламино-3-циклогексенилиден-2-бутин. Смесь 3 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутин, 60 мл воды, 5 мл серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60—65° в течение 5 часов. После обработки выделено 2,5 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-3-бутанона; т. кип. 119° при 4 мм; n_D^{20} 1,4949, d_4^{20} 0,9808 [3].

Гидратация 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена. Смесь 10 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена, 5 г серной кислоты и 63 мл воды нагревалась в течение 6 часов при 60—65° в присутствии 0,9 г сернокислой ртути. После обработки выделено 4 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-3-бутанона; т. кип. 115° при 3 мм; n_D^{20} 1,4956 [3].

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԵՒ ՔԻՄԻԱ

LXXXVI. ԱՑԵՏԻԼԵՆ—ԱԼԵՆ—ԿՈՒՄՈՒԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՔԼՈՐԸ ԱՄԻՆՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԵԼԻՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենն ամիններով տեղափոխելու ուղղությամբ կատարվող ուսումնասիրությունները ցույց է տրված, որ ալիցիկլիկ վինիլացետիլենային հալոգենիդների (I) դեպքում ևս այդ ուսումնասիրության ընթացքում է վերախմբավորմամբ՝ առաջացնելով կումուլենային ամիններ (III), որոնք ամինի ազդեցությամբ կամ ուսումնասիրության տեղում են մեծացմամբ ենթարկվում են պրոտոտրոպ իզոմերացման, փոխարկվում են իզոմեր վինիլացետիլենային ամինների (IV): Ուսումնասիրված են սինթեզված կումուլենային և վինիլացետիլենային ամինների հիդրումն ու հիդրատացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 141 (1960).
3. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 37 (1959).
4. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, 18, 222 (1965).

ПОЛУЧЕНИЕ N-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

О. Л. МНДЖОЯН и Ц. Е. АГАДЖАНЫАН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

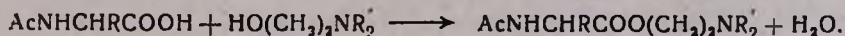
Поступило 2 IX 1968

Проверено несколько способов образования N-диалкиламиноалкиловых эфиров N-защищенных (карбобензоксиглицил-, *трет*-бутилоксикарбонильная защита) α-аминокислот. Наилучшим из испытанных оказался метод смешанных ангидридов с помощью метилового эфира хлоругольной кислоты.

Библ. ссылок 2.

Многие N-диалкиламиноалкиловые эфиры различных кислот, в том числе и ароматических аминокислот, в виде солей (гидрогалогениды, йодметилаты и др.) находят применение в качестве лекарственных веществ (новокаин, арпенал, дитилин, ганглерон и др.). Из эфиров аминокислот жирного ряда получены β-диметиламиноэтиловые эфиры ω-аминокислот, начиная от 4-аминомасляной вплоть до 8-аминооктановой кислоты включительно [1], в то время как из эфиров α-аминокислот до сих пор получен лишь β-диметиламиноэтиловый эфир L-глутаминовой кислоты [2].

С целью разработки способов получения N-диалкиламиноалкиловых эфиров оптически активных α-аминокислот и их фармакологического испытания нами были проверены на пригодность нижеследующие пути получения эфиров с использованием N-защищенных (карбобензоксиглицил- или *трет*-бутилоксикарбонильная защита) аминокислот и аминоспиртов:



Ac = карбобензоксиглицил, R = H, R' = CH₃, C₂H₅;

Ac = *трет*-бутилоксикарбонил, R = CH₃, R' = CH₃.

1. Конденсация карбобензоксиглицина и β-диметиламиноэтанола с помощью дициклогексилкарбодимиды. В зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции образуется до 50% побочного продукта — карбобензоксиглицилдициклогексилмочевины, что затрудняет выделение образовавшегося с низким выходом нужного сложного эфира.

2. Азеотропная перегонка воды. При азеотропной перегонке воды из смеси карбобензоксиглицина, β-диметиламиноэтанола и абсолютного толуола с водоотделителем выход эфира достигает 25%.

3. Взаимодействие карбобензоксиглицина с гидрохлоридом β -диметиламиноэтилхлорида в присутствии абсолютного триэтиламина в этилацетате. Образуется эфир с 16%-ным выходом.

4. Метод смешанных ангидридов. а) Конденсация карбобензоксиглицина и β -диметиламиноэтанола с помощью бензолсульфохлорида в абсолютном пиридине дает 13%-ный выход эфира. б) Аналогичная реакция с *p*-толуолсульфохлоридом дает несколько лучший выход (26%). в) Высокие выходы *N*-диалкиламиноалкиловых эфиров получаются при конденсации β -диалкиламиноэтанола с *N*-защищенными (карбобензокси- и *трет*-бутилоксикарбонил-) аминокислотами с помощью метилового эфира хлоругольной кислоты.

Все *N*-диалкиламиноалкиловые эфиры *N*-защищенных аминокислот получают в виде масел. Их тонкослойная хроматография на окиси алюминия выявляет по одному пятну. Молекулярные веса эфиров, определенные методом масс-спектрометрии, соответствуют расчетным. Расщеплением *N*-защитной группировки действием бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте (в случае карбобензокси защиты) или хлористым водородом в сухом эфире (в случае *трет*-бутилоксикарбонильной защиты) получены дигидрогалогениды β -диалкиламиноэтиловых эфиров аминокислот.

Экспериментальная часть

β -Диметиламиноэтиловый эфир карбобензоксиглицина. 1. Смешивают охлажденные до -5 — -10° растворы 2,1 г (0,01 моля) карбобензоксиглицина, 0,9 г (0,01 моля) β -диметиламиноэтанола и 2,5 г (0,012 моля) дициклогексилкарбодимида в тетрагидрофуране (ТГФ). Смесь охлаждают еще 15 минут при -10° , перемешивают 3 часа и оставляют при комнатной температуре на 24 часа. Прибавляют несколько капель уксусной кислоты, отфильтровывают осадок дициклогексилмочевины, промывают ТГФ и эфиром. Получают 1,8 г (67%) дициклогексилмочевины. Объединенный фильтрат упаривают. К остатку прибавляют раствор поташа, протирают, фильтруют и остаток на фильтре промывают эфиром. Получают карбобензоксиглицилдициклогексилмочевину 0,82 г (20%). Объединенный фильтрат экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сернокислым натрием. После фильтрации и упаривания выход β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина в виде масла 0,69 г (24%). В случае 1,8 г (0,02 моля) β -диметиламиноэтанола и проведения реакции при комнатной температуре в течение 3 дней получают 1,45 г (54%) дициклогексилмочевины, 2,1 г (50%) карбобензоксиглицилдициклогексилмочевины и следы сложного эфира.

2. Смесь 4,2 г (0,02 моля) карбобензоксиглицина и 4,5 г (0,05 моля) β -диметиламиноэтанола в 50 мл абсолютного толуола нагревают с водоотделителем 23 часа. Декантируют толуол и упаривают. К остатку

прибавляют воду, подщелачивают до pH 8—9 и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сернокислым натрием и упаривают. Получают 1,4 г (25%) β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина.

3. Смесь 11,5 г (0,055 моля) карбобензоксиглицина, 7,9 г (0,055 моля) гидрохлорида β -диметиламиноэтилхлорида и 16 мл (0,11 моля) триэтиламина кипятят в 100 мл этилацетата с обратным холодильником в течение 9 часов, взбалтывают с раствором поташа, этилацетатный слой промывают водой, сушат сернокислым натрием и упаривают. Выход β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина 2,4 г (16%).

4. Метод смешанных ангидридов. а) К 10,5 г (0,05 моля) карбобензоксиглицина в 50 мл безводного пиридина при перемешивании добавляют 8,8 г (0,05 моля) бензолсульфохлорида (0°, 10 мин.) и через 15 минут прибавляют 10 мл (0,1 моля) β -диметиламиноэтанола в 50 мл абсолютного пиридина. Затем смесь перемешивают 2 часа при 0° и 2 часа при комнатной температуре. Раствор выливают на лед (400 г), подщелачивают до pH 8—9, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сернокислым натрием и упаривают. Получают 1,85 г (13%) β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина.

б) Реакцию с *p*-толуолсульфохлоридом проводят аналогично, в тех же соотношениях. Выход эфира 26%.

в) Смесь 4,2 г (0,02 моля) карбобензоксиглицина и 3 мл (0,02 моля) триэтиламина растворяют в 30 мл абсолютного толуола, охлаждают до -10° и при перемешивании и охлаждении маленькими порциями прибавляют охлажденный до -10° раствор 1,5 мл (0,02 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл толуола. Охлаждают еще 20 минут и прибавляют охлажденный до -10° раствор 2 г (0,022 моля) β -диметиламиноэтанола в 5 мл толуола. Охлаждают еще 10—15 минут и оставляют при комнатной температуре на ночь. Прибавляют воду, подщелачивают раствором погаша, отделяют толуольный слой, промывают водой и сушат сернокислым натрием. После упаривания остаток протирают петролейным эфиром. Выход β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина* 2,2 г (40%); $R_f = 0,33$ (эфир : бензол = 8 : 1, Al_2O_3); $M = 280$ (масс-спектрометрически).

β -Диэтиламиноэтиловый эфир карбобензоксиглицина. Получается аналогично из 10,5 г (0,05 моля) карбобензоксиглицина, 7,5 мл

* При подготовке данной статьи к печати появилось краткое сообщение А. Е. Гребень и др. (ЖОХ, 38, 664 (1968)), в котором авторы описывают получение ими методом смешанных ангидридов (этилхлорформат) β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина, охарактеризованного в виде гидрохлорида. Удалением карбобензоксии защиты получен дигидробромид β -диметиламиноэтилового эфира глицина. Экспериментальные условия не приводятся.

(0,05 моля) триэтиламина, 3,8 мл (0,05 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты и 5 г (0,055 моля) β -диэтиламиноэтанола. Выход 7 г (46%); $R_f = 0,40$ (бензол : спирт = 15 : 1, Al_2O_3); $M = 308$ (масс-спектрометрически).

β -Диметиламиноэтиловый эфир трет-бутилоксикарбонил-L- α -аланина. Получается аналогично из 1,89 г (0,01 моля) трет-бутилоксикарбонил-L- α -аланина, 1,5 мл (0,01 моля) триэтиламина, 0,75 мл (0,01 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты и 1 г (0,011 моля) β -диметиламиноэтанола. Выход 1,68 г (65%); $R_f = 0,49$ (эфир : бензол = 8 : 1, Al_2O_3); $M = 260$ (масс-спектрометрически). Оба эфира также получают в виде масел. Все сложные эфиры растворяются в эфире, бензоле, толуоле, этилацетате, не растворяются в петролейном эфире, воде.

Дигидробромид β -диметиламиноэтилового эфира глицина. К 1 г β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина прибавляют 10 мл насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте (защита от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой), оставляют до прекращения выделения двуокиси углерода и прибавляют 100 мл абсолютного эфира. Образовавшийся осадок протирают эфиром и спиртом, фильтруют, промывают спиртом и эфиром. Выход 1 г (90%); т. пл. 189—191°. Найдено %: Br 51,10. $C_6H_{10}O_2N_2Br_2$. Вычислено %: Br 51,94.

Гидрохлорид β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина. β -Диметиламиноэтиловый эфир карбобензоксиглицина растворяют в абсолютном эфире, прибавляют по каплям эфир, содержащий сухой хлористый водород до прекращения образования осадка и оставляют стоять в течение нескольких минут. Декантируют, прибавляют эфир, протирают и фильтруют. Т. пл. 110—112° (из абсолютного этанола). Найдено %: Cl 11,41. $C_{14}H_{21}O_4N_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,21.

Дигидробромид β -диэтиламиноэтилового эфира глицина. К 1 г β -диэтиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина прибавляют 10 мл насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте, оставляют стоять до прекращения выделения двуокиси углерода и прибавляют 100 мл эфира. Выпавшее вещество протирают с эфиром и перекристаллизовывают из изобутилового спирта. Выход 0,87 г (80%); т. пл. 161—162°. Найдено %: Br 47,14. $C_8H_{20}O_2N_2Br_2$. Вычислено %: Br 47,62.

Дигидрохлорид β -диметиламиноэтилового эфира L- α -аланина. Растворяют 1,3 г β -диметиламиноэтилового эфира трет-бутилоксикарбонил-L- α -аланина в абсолютном эфире, пропускают сухой хлористый водород (5—10 мин.), декантируют, протирают с эфиром и спиртом и фильтруют. Промывают спиртом и эфиром. Выход 0,95 г (82%); т. пл. 185—190°; $[\alpha]_D^{24} + 2,6^\circ$ (C 2, вода). Найдено %: Cl 30,28. $C_7H_{18}O_2N_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 30,47.

α-ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

2. Լ. ՄԱՋՈՑԱՆ և Յ. Ե. ԱՎԱԶԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Փորձարկված են ամինալին խումբը պաշտպանված α-ամինաթթուների N-դիալկիլամինաէթիլէսթերների ստացման մի քանի եղանակներ:

Դիցիկլոհեքսիլկարբոդիմիդի, բենզոլսուլֆոքլորիդի կամ պ-տոլուոլ-սուլֆոքլորիդի օգնությամբ, կարբոբենզօքսիգլիցինի և β-դիմեթիլամինաէթանոլի կոնդենսացման ճանապարհով համապատասխան ամինաէսթերները ստացվել են 13—26%₀ ելքերով:

Տոլուոլի օգնությամբ ջրի աղեղտրոպիկ թորման ճանապարհով ամինաէսթերը ստացվել է մինչև 25%₀ ելքով:

Ավելի քիչ դոհացուցիչ է կարբոբենզօքսիգլիցինի և β-դիմեթիլամինաէթիլքլորիդի փոխադրեցուցված ճանապարհը (մոտ 16%₀):

Համեմատաբար դոհացուցիչ է խառն անհիդրիդների մեթոդը քլորածխաթթվի մեթիլէսթերի օգնությամբ, որի դեպքում կարբոբենզօքսի կամ հրորդալին բուտիլօքսիկարբոնիլամինաթթուների (գլիցին, ալանին) կոնդենսացումը β-դիալկիլամինաէթանոլների հետ ընթանում է 40—65%₀ ելքերով:

Բրոմաջրածնի քաղախաթթվական և քլորաջրածնի էթերալին լուծույթներով կարբոբենզօքսի և հրորդալին բուտիլօքսիկարբոնիլ խմբերի ճեղքումից ստացվել են համապատասխան ամինաթթուների ամինաէսթերների կրիստալական դիհիդրորոմիդներն ու դիհիդրոքլորիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. F. Foldes, V. M. Foldes, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 150, 220 (1965).
2. UCI.AF. Брит. пат. 871234, 21/VI, 1961; [С. А., 55, 25783g, 1961].

ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИНЫ С 2-АЛКОКСИ-5-ХЛОРБЕНЗИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

М. А. ИРАДЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

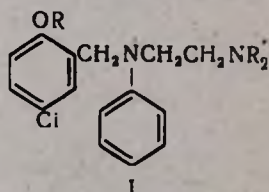
С целью испытания антигистаминных свойств взаимодействием N-(2-алкокси-5-хлорбензил)анилинов с диалкиламиноэтилхлоридами синтезирован ряд тетразамещенных производных этилендиамина. Для изучения влияния удлинения метиленовой цепи на антигистаминную активность синтезирован N-(2-метокси-5-хлорбензил)-N-фенил-N',N'-диметилпропилендиамин.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В настоящей работе описан синтез тетразамещенных производных этилендиамина, содержащих в фенильном радикале наряду с алкоксильной группой и хлор. Введение хлора в структуры, обладающие антигистаминной активностью, как правило, приводит к увеличению активности препаратов при незначительном повышении их токсичности.

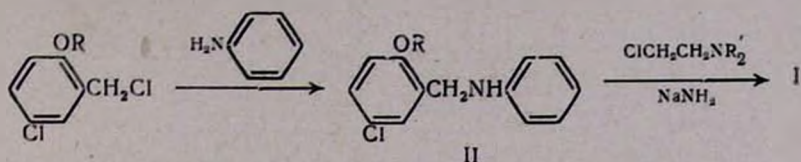
Так, например, введение хлора в тнофеновое кольцо диатрина повышает активность на 125%, по сравнению с антерганом [1]. Введение галоида в пиридиновый или фурановый цикл производных тетразамещенных этилендиаминов также приводит к значительному увеличению активности. То же самое наблюдается и при введении хлора в бензольное кольцо прибензамина [2].

Нами синтезированы соединения с общей формулой (I).

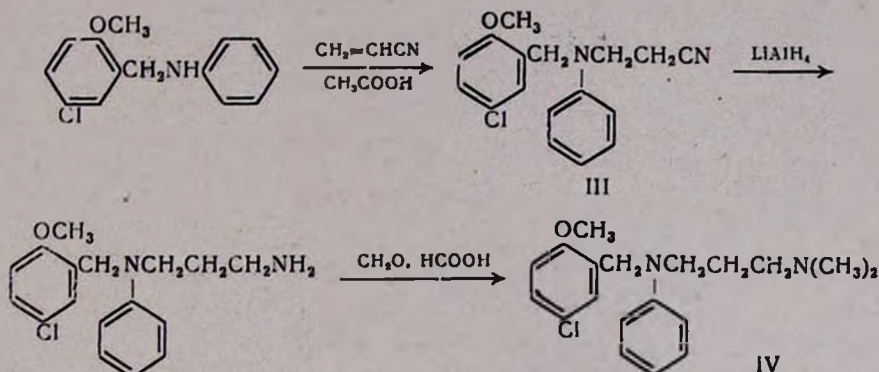


$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-C}_3H_7, C_4H_9, \text{изо-C}_4H_9; R' = CH_3, C_2H_5.$

Синтез этих соединений осуществлен взаимодействием 2-алкокси-5-хлорбензилфениламинов со свежеперегнанными диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола. Исходные амины синтезированы взаимодействием 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов [3] с анилином, причем, как это описано в предыдущей работе [4], в этом ряду также с максимальными выходами реакция протекает при применении хлорметилпроизводного и анилина в соотношении 1:4.



Известно, что производные аминопропана обладают антигистаминным действием [5]. Было интересно синтезировать и испытать на антигистаминную активность производное пропилендиамина. Цианэтилированием N-(2-метокси-5-хлорбензил)анилина получен N-β-цианэтил-N-2-метокси-5-хлорбензиланилин (III).

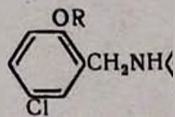


Восстановлением нитрила III алюмогидридом лития и дальнейшим замещением водородов аминогруппы на метильные радикалы [6] синтезировано (IV).

Экспериментальная часть

2-Алкокси-5-хлорбензилфениламина. Смесь 37,2 г (0,4 моля) анилина и 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида нагревают на водяной бане 6—8 часов, затем приливают 50 мл 10%-ного раствора едкого натра. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром. эфирный экстракт присоединяют к основному продукту и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

N-(2-Алкокси-5-хлорбензил) - N-фенил-N',N'-диалкилэтилендиамин. К смеси 60 мл абсолютного бензола, 6,2 г (0,16 моля) измельченного амида натрия, 0,06 моля 2-алкокси-5-хлорбензилфениламина при перемешивании приливают 0,1 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида. Смесь перемешивают и нагревают на водяной бане 10—12 часов. По охлаждении из капельной воронки осторожно приливают 30 мл воды, отделяют бензольный слой, а водный несколько раз экстрагируют бензолом. Бензольные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).



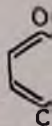
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3	65,0	178—180/1		$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}$	1,6145	1,2354
C_2H_5	70,2	179—181/1	74—75*	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClNO}$		
C_3H_7	62,4	186—188/1	59—60*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClNO}$		
<i>изо</i> - C_3H_7	62,7	184—186/1	73—74*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClNO}$		
C_4H_9	63,5	192—194/1		$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNO}$	1,5850	1,1518
<i>изо</i> - C_4H_9	61,0	187—189/1	63—64*	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNO}$		

* Из метанола.



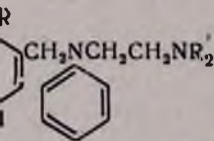
Таблица 1

MR _D		А н а л и з. ‰						Т. пл. гидро- хлорида, °C
найде- но	вычислено	С		Н		N		
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
70,50	70,85	67,67	67,87	6,02	5,69	6,08	5,65	199—200
		68,56	68,82	6,23	6,16	4,95	5,35	171—172
		69,30	69,68	6,61	6,56	5,45	5,07	121—122
		69,92	69,68	6,87	6,56	5,50	5,07	172—173
84,32	84,70	70,62	70,45	6,72	6,95	4,65	4,83	133 134
		70,65	70,45	6,71	6,95	5,13	4,83	138—139



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
CH ₃	CH ₃	75,1	199—201/1	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ O	1,1306
C ₂ H ₅	CH ₃	74,0	201—203/1	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ O	1,1033
C ₃ H ₇	CH ₃	63,2	204—206/1	C ₂₀ H ₂₇ ClN ₂ O	1,1326
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	79,2	203—205/1	C ₂₀ H ₂₇ ClN ₂ O	1,1266
C ₄ H ₉	CH ₃	62,5	209—211/1	C ₂₁ H ₂₉ ClN ₂ O	1,1097
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	67,0	206—208/1	C ₂₁ H ₂₉ ClN ₂ O	1,0799
CH ₃	C ₂ H ₅	75,1	200—202/1	C ₂₀ H ₂₇ ClN ₂ O	1,0997
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67,2	202—204/1	C ₂₁ H ₂₉ ClN ₂ O	1,0894
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	70,0	206—207/1	C ₂₂ H ₃₁ ClN ₂ O	1,0649
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	56,3	204—206/1	C ₂₂ H ₃₁ ClN ₂ O	1,0706
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	73,1	210—212/1	C ₂₃ H ₃₃ ClN ₂ O	1,0589
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	79,4	207—209/1	C ₂₃ H ₃₃ ClN ₂ O	1,0678

Таблица 2



n_D^{20}	M_{RD}		А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида °C
	найде- но	вычислено	С		Н		N		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1,5782	93,62	94,02	67,49	67,80	7,30	7,27	9,19	8,78	—
1,5688	98,83	98,65	68,32	68,55	7,43	7,57	8,15	8,41	—
1,5845	102,58	103,26	69,41	69,21	7,62	7,84	8,33	8,07	—
1,5790	102,33	103,26	69,57	69,21	7,51	7,84	8,38	8,07	—
1,5731	107,19	107,88	69,52	69,88	8,15	8,09	7,93	7,78	—
1,5670	109,18	107,88	70,11	69,88	7,92	8,09	8,11	7,78	—
1,5732	103,97	103,26	69,52	69,21	7,96	7,84	8,21	8,07	148—149
1,5684	108,45	107,88	69,80	69,88	8,28	8,09	8,12	7,78	159—160
1,5578	113,45	112,51	70,71	70,47	8,61	8,33	7,81	7,47	109—110
1,5572	112,79	112,51	70,11	70,47	8,48	8,33	7,85	7,47	110—111
1,5548	117,88	117,12	71,19	71,02	8,23	8,55	7,40	7,20	142—143
1,5561	117,11	117,12	71,28	71,02	8,81	8,55	7,35	7,20	143—144

N-(β-Цианэтил)-N-(2-метокси-5-хлорбензил)анилин. Смесь 24,7 г (0,1 моля) 2-метокси-5-хлорбензилфениламина, 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила и 30 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на сплаве Вуда, сохраняя температуру бани 125—130° в течение 6—7 часов. Затем отгоняют избыток акрилонитрила и уксусной кислоты и остаток перегоняют в вакууме. *N-(β-Цианэтил)-N-(2-метокси-5-хлорбензил)анилин* перегоняется при 225—227°/1 мм. Белые кристаллы (из эфира) с т. пл. 117—118°. Выход 50%; d_4^{20} 1,2300; n_D^{20} 1,6049. MR_D найдено 84,21, вычислено 85,22. Найдено %: С 68,10; Н 5,31; N 9,56. $C_{17}H_{17}ClN_2O$. Вычислено %: С 67,88; N 5,66; Н 9,31.

N-(2-Метокси-5-хлорбензил)-N-фенилпропилендиамин. К раствору 4,5 г (0,12 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира при перемешивании прибавляют 18 г (0,06 моля) *N-(β-цианэтил)-N-(2-метокси-5-хлорбензил)анилина*, растворенного в 100 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают в течение 18—20 часов, затем при охлаждении водой приливают 20 мл воды, фильтруют и фильтр промывают эфиром. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Полученное вещество перегоняется при 215—217°/1 мм; выход 60,2%; т. пл. гидрохлорида 166—167°; d_4^{20} 1,1921; n_D^{20} 1,6098. MR_D найдено 88,64, вычислено 88,89. Найдено %: С 67,22; Н 7,12; N 9,33. $C_{17}H_{21}ClN_2O$. Вычислено %: С 66,97; Н 6,94; N 9,19.

N-(2-Метокси-5-хлорбензил)-N-фенил-N',N'-диметилпропилендиамин. К 11,5 г 85%-ной муравьиной кислоты при охлаждении медленно прибавляют 15,2 г (0,05 моля) *N-(2-метокси-5-хлорбензил)-N-фенилпропилендиамина*. К раствору прибавляют 22,4 мл формалина и нагревают на водяной бане 8 часов. Затем при охлаждении к реакционной смеси приливают 50 мл 4 н соляной кислоты и в вакууме водоструйного насоса отгоняют часть растворителя. Продукт осаждается из раствора при приливании 30%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции. Осадок фильтруют и сушат. Выход 58,5%; т. пл. 67—68°; т. пл. гидрохлорида 135° (с разложением). Найдено %: С 68,31; Н 7,68; N 8,52. $C_{19}H_{25}ClN_2O$. Вычислено %: С 68,55; Н 7,57; N 8,41.

2-ԱԼԿՈԲՄԻ-5-ՔԼՈՐԲԵՆԶԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՆԱԿՈՂ ՔԱՌԱՏՆՂԱԿԱԼՎԱՍԵ ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ՝ մ

Հակահիստամինային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով *N-(2-ալկոբրի-5-քլոր)անիլինների* և դիալկիլամինաէթիլքլորիդների փոխադրմամբ սինթեզված են էթիլենդիամինի մի շարք քառատեղակաված

ածանցյալները Հակահիստամինարին ակտիվության վրա մեթիլենալին շղթայի
երկարացման ազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված է նաև
N-(2-մեթիլօքսի-5-քլոր)-N-ֆենիլ-N',N'-դիմեթիլպրոպիլենդիամինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. P. Kyrides, F. C. Meyer, F. B. Zienty, J. Am. Chem. Soc., 69, 2239 (1947);
L. P. Kyrides, F. C. Meyer, F. B. Zienty, J. Harvey, L. W. Bannister, J. Am.
Chem. Soc., 72, 745 (1950).
2. J. H. Clark, R. C. Clapp, J. R. Vaughan, Jr. Sutherland, L. H. Winterbottom,
J. Org. Chem., 14, 216 (1949).
3. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 22, 140 (1969).
4. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 21, 784 (1966).
5. B. Idson, Chemical reviews, 47, 357 (1950).
6. А. А. Ароян, С. П. Кочарян, Изв. АН АрмССР, 17, 543 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXVII. НЕКОТОРЫЕ АМИНОЭФИРЫ α -ФЕНИЛ-, α -ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН и А. С. АДЖИБЕКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 17 IX 1968

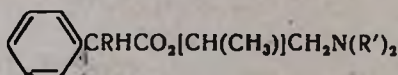
С целью исследования холинолитических свойств получено шесть α,β -диметил- γ -диалкиламинопропиловых эфиров α -фенил-, α -морфолино-, пиперидино-, пирролидиноуксусных кислот взаимодействием хлорангидрида α -фенил-, α -хлоруксусной кислоты с соответствующими аминоспиртами с последующей заменой хлора на гетероциклический остаток.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Одним из основных направлений исследовательских работ института является изыскание веществ холинолитического и холиномиметического действия. Алкил-, арил-, аралкилпроизводные уксусных кислот с успехом применялись многими авторами в синтезах аминоксифиров с выходом в жизнь признанных и на сегодня холинолитиков (ла-хезин, спазмолитин, пентафен и др.) [1].

В результате проводимых в институте многолетних исследований [2] в данной области достигнуты некоторые успехи. Из отобранных растворимых солей аминоксифиров арпенал и месфенал [3] нашли применение в лечебной практике как эффективные спазмолитики.

С целью изучения влияния третичного азота на холинолитическую активность аминоксифиров замещенных уксусных кислот представлялось интересным включение в кислотную часть аминоксифиров азотсодержащих гетероциклических систем.



R = морфолил, пиперидил, пирролидил, R' = CH₃, C₂H₅.

Для получения кислот такого строения были проверены два пути синтеза. Первый из них предусматривал омыление соответствующих нитрилов [4], которые однако не подверглись омылению ни щелочью, ни кислотами.

Второй путь основывался на использовании миндальной кислоты, которая с пятихлористым фосфором переходит в хлорангидрид [5]

α -хлорфенилуксусной кислоты. Последний легко омыляется в кислоту, но попытки заменить хлор гетероциклическим остатком не увенчались успехом. Поэтому хлорангидрид хлорфенилуксусной кислоты был введен в реакцию с α,β -диметил- γ -диметил- и диэтиламинопропанолами, а в промежуточных хлорсодержащих аминоксифирах сравнительно легко удалось заменить хлор на остатки гетероциклических систем. Выход конечных аминоксифиров достигает 64—68%.

В выборе аминоксифиров мы руководствовались активностью аналогичных производных в ряду *n*-алкоксибензойных кислот [6].

Формулы и некоторые характеризующие данные полученных аминоксифиров сведены в таблицу. Растворимые соли (гидрохлориды, йодалкилаты) представляют собой тягучие, некристаллизующиеся вещества.

В экспериментальной части приведен общий способ получения конечных и промежуточных продуктов.

Экспериментальная часть

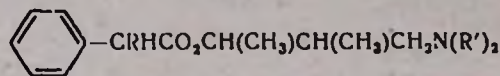
Хлорангидрид α -фенил, α -хлоруксусной кислоты. Получен взаимодействием миндальной кислоты с пятихлористым фосфором [5]. Выход 77,2%; т. кип. 113—115°/12 мм.

α,β -Диметил- γ -диметиламинопропиловый эфир α -фенил- α -хлоруксусной кислоты. Смесь 18,9 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фенил- α -хлоруксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола и раствора 15,7 г (0,12 моля) α,β -диметил- γ -диметиламинопропанола в 30 мл абсолютного бензола кипятят на водяной бане 6 часов. По охлаждении обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, отделяют водный слой, последний насыщают карбонатом натрия и экстрагируют бензолом. Экстракт высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 173—174°/11 мм. Выход 18,7 г или 61,0% теории. Найдено %: C 63,32; H 7,40; N 4,85; Cl 12,12. $C_{15}H_{22}NO_2Cl$. Вычислено %: C 63,12; H 7,45; N 4,93; Cl 12,30. d_4^{20} 1,3005; n_D^{20} 1,5493; M_{RD} найдено 63,17, вычислено 62,22.

α,β -Диметил- γ -диэтиламинопропиловый эфир α -фенил, α -хлоруксусной кислоты. Получен аналогичным способом. Выход 21,2 г или 65% теории; т. кип. 171—172°/5 мм. Найдено %: C 65,20; H 8,31; N 4,95; Cl 11,68. $C_{17}H_{26}NO_2Cl$. Вычислено %: C 65,48; H 8,40; N 4,85, Cl 11,35; d_4^{20} 1,1002; n_D^{20} 1,4958, M_{RD} найдено 88,08, вычислено 87,56.

α,β -Диметил- γ -диалкиламинопропиловый эфир α -фенил- α -морфолино-, пиперидино-, пирролидиноуксусной кислоты. На водяной бане 6 часов кипятят растворы 0,1 моля α,β -диметил- γ -диалкиламинопропилового эфира α -фенил- α -хлоруксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола и 0,12 моля соответствующего гетероцикла в 50 мл того же растворителя. Обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой,

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	$M_R D$		А н а л и з, %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₄ H ₉ NO	CH ₃	65,0	180—181/3	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ O ₃	1,0539	1,5080	94,60	95,32	68,36	68,24	9,48	9,43	8,09	8,37
C ₅ H ₁₀ N	CH ₃	68,1	201—202/5	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃	1,0000	1,5068	98,91	98,29	72,20	72,24	9,78	9,70	8,12	8,42
C ₄ H ₉ N	CH ₃	65,8	182—183/3	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ O ₂	1,0001	1,5048	94,41	93,68	71,26	71,66	9,92	9,48	7,90	8,78
C ₄ H ₉ NO	C ₂ H ₅	66,3	188—189/3	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₃	1,0586	1,5178	103,72	104,56	72,42	72,78	9,91	9,65	7,78	7,70
C ₄ H ₁₀ N	C ₂ H ₅	65,0	214—215/5	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₂	0,9827	1,5011	108,11	107,52	73,42	73,28	10,31	10,65	7,46	7,76
C ₄ H ₉ N	C ₂ H ₅	64,9	200—201/3	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₂	0,9875	1,5013	103,43	102,91	72,54	72,78	9,50	9,38	8,72	8,85

отделяют водный слой. Последний насыщают карбонатом натрия и экстрагируют водный слой. Экстракт высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл.).

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ**

XXVII. α -Ֆենիլ-. α -ՀԵՏԵՐՈՑԻԼԻ ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՑԱՆ Ե Ա. Ս. ՀԱՋԻԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Խոլինալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են α -ֆենիլ-, α -մորֆոլինա-, պիպերիդինա-, պիրոլիդինա տեղակալված քացախաթթուների α , β -դիմեթիլ- γ -դիալկիլամինապրոպիլալին էսթերներ՝ α -ֆենիլ- α -քլորքացախաթթուների քլորանհիդրիդների և համապատասխան ամինասպիրտների փոխադրմամբ:

Նախորդ աշխատանքներում ամինաէսթերների սինթեզներում օգտագործվել են տեղակալված քացախաթթուների ալկիլալին, արիլալին, արալկիլալին ածանցյալները, որոնցից շատերը (լախեզին, սպազմոլիտին և այլն) խոլինալիտիկ հատկություններ ունեն:

Տվյալ աշխատանքի նպատակն է՝ ուսումնասիրել երրորդային ազոտապարունակող հետերոցիկլիկ սխտեմների ազդեցությունը տեղակալված քացախաթթուների ամինաէսթերների խոլինալիտիկ ազդեցության վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Ford-Moore, H. R. Ing, J. Chem. Soc., 55 (1947); K. Miescher, K. Hoffman Helv. Chim. Acta, 24, 458 (1941); Швец. пат., 234, 452 Jan 16, 1945 (С. А., 43, 6229b (1949)); Швец. пат. 240, 169 May 1, 1946 (С. А., 43, 6656a (1949)); Швец. пат. 242, 289 Oct., 16, 1946 (С. А., 43, 7959c (1949)).
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, А. Н. Григорян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Азбалаян, Р. Х. Бостанджян, Э. Р. Багдасарян, В. А. Мнацаканян, ДАН АрмССР, 20, 17, 55, 87, 127 (1955); 26, 245, 289 (1958); 28, 11 (1959); 30, 97 (1960); 21, 37 (1960); 31, 279 (1960); Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 372 (1962).
3. Книга „Арпепал и опыт его клинического применения“. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1964.
4. H. Najer, P. Chabrier, R. Gindicell, J. Sette, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 1189—92; С. А., 52, 16345b.
5. A. Mekezie, G. W. Glough, J. Am. Chem. Soc., 816 (1908).
6. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, А. Н. Оганесян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, 18, 75 (1955); 24, 105 (1957).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41+622.765.4+677.044.312

КАРБОНИЗАЦИЯ МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ
 В ПЕННОМ АППАРАТЕ

1. ГИДРОДИНАМИКА ПЕННОГО СЛОЯ

М. А. САФАРЯН и Р. С. ГАБРИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 20 IV 1969

Изучен оптимальный режим пенного аппарата при карбонизации пульпы метасиликата кальция. При уменьшении Ж:Т пульпы пенообразование ухудшается. В широком диапазоне содержания твердой фазы в пульпе ($Ж:Т=10:1 \div 3,26:1$) никаких забивок отверстий решеток и ухудшения режима работы аппарата не наблюдалось.

Пенообразование зависит от скорости газа, высоты исходного слоя пульпы, Ж:Т пульпы, поверхностного натяжения, вязкости, удельного веса пульпы, а также от природы газа. Основная масса метасиликата кальция на решетке аппарата превращается в слой пены, начиная со скорости 0,5 м/сек; выше скорости газа 1,5 м/сек начинается брызгообразование.

Получены эмпирические уравнения для подсчета зависимости высоты пенного слоя и гидравлического сопротивления от скорости газа, высоты исходного слоя пульпы и других факторов.

Рис. 5, библи. ссылок 7.

При комплексной переработке нефелиновых сиенитов способом, разработанным Манвеляном, впервые был получен весьма дисперсный и однородный материал — карбонизированный метасиликат кальция, который состоит из свежееобразованных и гомогенно смешанных частиц кремнезема и углекислого кальция почти в эквимолекулярном соотношении. Как показали проведенные нами исследования, подобное состояние невозможно получить путем смешения аморфного кремнезема со свежееосажденным карбонатом кальция.

Карбонизированный метасиликат кальция (КМК) применяется для очистки трансформаторного и турбинного масел в кабельной, резинотехнической, фаянсовой и лакокрасочной отраслях промышленности, в сухих гальванических элементах взамен пшеничной муки и картофельного крахмала [1], в качестве добавок, уменьшающих слеживаемость аммиачной селитры [2].

Работа по карбонизации метасиликата кальция представляет теоретический и практический интерес, так как карбонизация подвергается не раствор, как обычно, а водная суспензия метасиликата кальция. Реакция карбонизации метасиликата кальция — необратимый процесс — при наличии большой поверхности контакта фаз в водных суспензиях протекает хорошо. Нами экспериментально показано, что эта реак-

ния протекает по следующим стадиям: сперва углекислый газ, реагируя с водой, образует угольную кислоту, которая и вступает в реакцию с метасиликатом кальция, разлагая ее. Образование угольной кислоты доказывалось измерением pH жидкой фазы, а также и тем, что карбонизация сухого метасиликата кальция с углекислым газом в кипящем слое не идет, но при увлажнении газа или метасиликата кальция разложение частично протекает:



Процесс поглощения углекислого газа пульпой метасиликата кальция был осуществлен нами в пенном аппарате. Данная работа преследует цель изучить оптимальный режим пенного аппарата при карбонизации пульпы метасиликата кальция.

Описание технологической схемы. Аппарат состоит из винипластовой вертикальной трубы диаметром 60 мм с горизонтальными винилпластовыми решетками. Опыты по гидродинамике проведены с решеткой с живым сечением 3,64%; по карбонизации — с нижней решеткой 3,64% и верхними решетками 9,64%.

Опыты проводились по технологической схеме, представленной на рисунке 1. Из бачка постоянного уровня 1 пульпа метасиликата кальция через подогреватель 2 проходит в расходомер пульпы 3 и пенный аппарат 4. Карбонизированный метасиликат кальция собирается в баке 5. Воздух из РМК-2 через расходомер 6 подается в смеситель, куда подается также углекислый газ из баллона через редуктор. Температура газа регулировалась. Газ насыщался паром с помощью парового вентиля 7. Температура газа и пульпы измерялась термометрами 8 и 9.

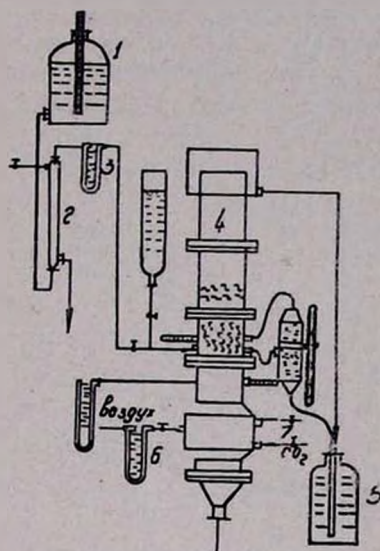


Рис. 1. Технологическая схема получения карбонизированного метасиликата кальция.

Поглощение углекислого газа пульпой метасиликата кальция проводилось при разных значениях скорости газа в полном сечении аппарата, температуры газа и пульпы, Ж:Т и концентрации газа.

Гидродинамический режим пенного аппарата. Высота пены H определяется расстоянием от решетки до среднего уровня верхнего края — полувзвешенного или взвешенного слоя пульпы.

Высота пены является одним из основных показателей пенообразования, позволяющим судить о развитии поверхности контакта фаз. Коэффициент массопередачи, отнесенный к 1 м² площади решетки, зависит от высоты пены, определяющей интенсивность работы пенного аппарата.

Теоретически и экспериментально доказано, что скорость тепло- и массообмена между газом и жидкостью, отнесенная к площади сечения аппарата, определяется, в основном, высотой слоя пены и степенью его подвижности. Поэтому основным критерием при оценке эффективности пенного слоя является удельная высота пены ($H_{уд}$), представляющая собой отношение:

$$H_{ул.} = \frac{H}{h_0} = \frac{V_{п.}}{V_{ж.}} = \frac{\gamma_{ж.}}{\gamma_{п.}} = \frac{1}{\varphi},$$

где H — высота пены в м, h_0 — высота исходного слоя пены в м, $V_{п.}$ — объем пенного слоя в м³, $V_{ж.}$ — объем жидкой фазы в слое в м³, $\gamma_{ж.}$ — удельный вес пульпы в кг/м³, $\gamma_{п.}$ — удельный вес пены в кг/м³, φ — объемная доля пульпы в пене.

В условиях работы пенных аппаратов $H_{ул.}$ меняется от 2 до 10. Для определения интенсивности работы пенных аппаратов необходимо сначала найти уравнение гидродинамического подобия для вычисления $H_{ул.}$ (или H и h_0), а затем определить условие подобия процессов тепло- и массопередачи в пенном слое заданной высоты [3].

Для исследования влияния скорости газа на пенообразование опыты проводили при скоростях газа в полном сечении аппарата $\omega = 0,5-1,5$ м/сек и Ж:Т пульпы метасиликата кальция от 10:1 до 3,26:1 при температуре 30°; высота исходной пульпы 0,08—0,15 м.

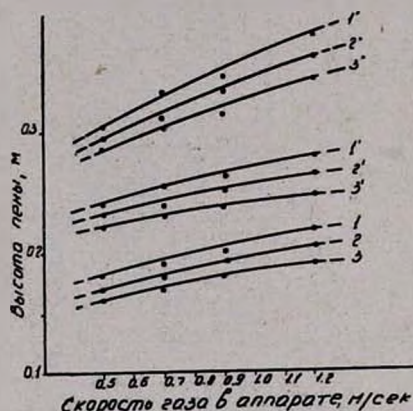


Рис. 2. Зависимость высоты слоя пены от скорости газа: 1, 1', 1'' — $h_0 = 0,08$ м; 2, 2', 2'' — $h_0 = 0,1$ м; 3, 3', 3'' — $h_0 = 0,15$ м; 1'', 2'', 3'' — Ж:Т = 3,26:1; 1', 2', 3' — Ж:Т = 5,26:1; 1, 2, 3 — Ж:Т = 10:1.

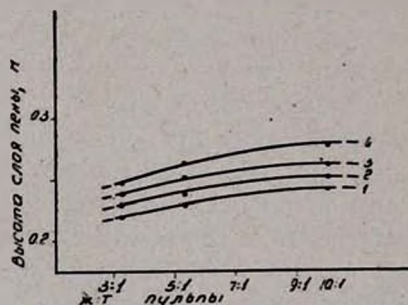


Рис. 3. Зависимость высоты слоя пены от Ж:Т пульпы метасиликата кальция при $h_0 = 0,1$ м. Скорость газа: 1 — 0,5; 2 — 0,7; 3 — 0,9; 4 — 1,2 м/сек.

На рисунке 2 показана зависимость высоты пены от скорости газа в полном сечении аппарата; при скорости 0,5 м/сек основная масса пульпы метасиликата кальция на решетке превращается в слой пены, а при скорости газа выше 1,5 м/сек начинается брызгообразование. На пенообразование влияет также и Ж:Т пульпы метасиликата кальция (рис. 3). При уменьшении Ж:Т пульпы ухудшается пенообразование. Это объясняется тем, что с уменьшением Ж:Т пульпы вязкость ее увеличивается, пульпа начинает частично терять свойства жидкости [4].

В исследованном диапазоне содержания твердой фазы в пульпе метасиликата кальция — Ж:Т = 10:1 + 3,26:1 никаких забивок не наблюдалось. На основании обработки опытных данных высоту слоя пены H при высоте исходной пульпы 0,1 м можно подсчитать в за-

висимости от Ж:Т пульпы и скорости газа в полном сечении аппарата по эмпирической формуле [5, 6]:

$$H = (0,0022 \omega + 0,00077) (Ж:Т) \pm 0,032 \omega + 0,203, \quad (2)$$

Отклонение экспериментальных данных от расчетных по этой формуле составляет $\pm 1,5\%$.

Как видно из рисунка 2, при увеличении скорости газа в полном сечении аппарата и больших Ж:Т пульпы высота слоя пены возрастает [7].

На основании опытных данных получается, что зависимость пенообразования в пульпе метасиликата кальция от высоты исходного слоя пульпы и скорости газа в полном сечении аппарата для разных значений исходной пульпы выражается уравнением:

$$H = \omega (0,135 h_0 + 0,0335) + 2 h_0. \quad (3)$$

На пенообразование незначительно влияет и температура пульпы. Опыты проводились при температурах пульпы и газа от 30 до 60°. Как видно из рисунка 4, при повышении температуры пульпы высота слоя пены увеличивается незначительно.

На пенообразующую способность пульпы метасиликата кальция влияют: ω — скорость газа, h_0 — высота исходного слоя пульпы, Ж:Т пульпы, t — температура пульпы. Вязкость суспензии определяется, как известно, формулой: $\mu_c = \mu_{ж} (1 + 2,5 \varphi)$, где φ — объемная концентрация твердой фазы в суспензии [4], $\mu_{ж}$ — вязкость чистой жидкости.

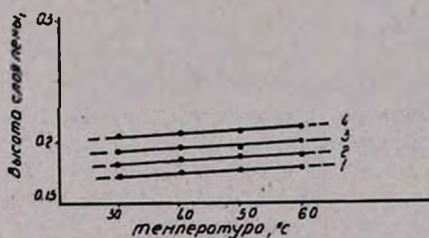


Рис. 4. Зависимость высоты слоя пены от температуры пульпы метасиликата кальция при $h_0 = 0,08$ м, Ж:Т = 5,26:1. Скорость газа: 1 — 0,5; 2 — 0,7; 3 — 0,9; 4 — 1,2 м/сек.

Из уравнения видно, что с уменьшением Ж:Т пульпы метасиликата кальция φ и μ_c увеличиваются. Кроме того, увеличивается и удельный вес пульпы. Как показали опыты, с уменьшением Ж:Т пульпы ухудшается пенообразование. Следовательно, увеличение μ_c и γ_n неблагоприятно влияет на пенообразование. Влияние дисперсности метасиликата кальция на пенообразование нами не исследовалось, так как в нашем распоряжении был только весьма тонкодисперсный однородный материал.

Влияние природы газа на пенообразование нами не исследовалось, так как газовая смесь не содержит значительного количества растворимых в воде компонентов.

Гидравлическое сопротивление пенного аппарата. Гидравлическое сопротивление пенного аппарата складывается из сумм сопротивлений всех решеток и подвижной пены на них.

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2,$$

где ΔP_1 — сопротивление сухой решетки, ΔP_2 — сопротивление пены.

Гидравлическое сопротивление сухой решетки. Опыты были проведены с применением решеток размерами 1,8/9 и 3,64/0 и 1,8/5,5 9,64/0 и толщиной решетки 3 мм.

Гидравлическое сопротивление пены. Сопротивление пены имеет большое значение, так как оно может служить некоторым критерием

интенсивности работы аппарата, поскольку объем образовавшейся пены и ее сопротивление взаимно связаны. Гидравлическое сопротивление пены зависит от скорости газа в полном сечении аппарата, высоты исходного слоя жидкости и конструктивных параметров решетки.

Как видно из рисунка 5, при постоянной скорости газа гидравлическое сопротивление слоя пены растет пропорционально его высоте, меняющейся при изменении исходного слоя пульпы. Чем больше скорость газа в полном сечении аппарата, тем меньше удельный вес пены и тем ниже ее гидравлическое сопротивление. Опыты про-

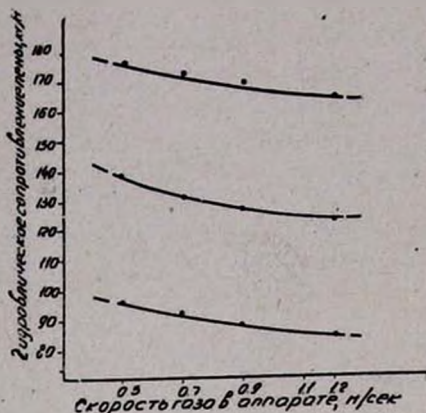


Рис. 5. Зависимость гидравлического сопротивления пены от скорости газа при H : 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4 м; $J : T = 5,26 : 1$; $t = 30^\circ$.

водили при $J : T = 5,26 : 1$ и температуре 30° ; свободное сечение решетки 9,64%.

Зависимость гидравлического сопротивления от высоты ее слоя можно подсчитать по эмпирической формуле [6, 7], полученной путем обработки экспериментальных данных:

$$P = 400 H + 18 v + 25. \quad (5)$$

Отклонение экспериментальных данных от расчетных по этой формуле составляет 0,25—1,7%.

ԿԱԼՅՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻՆԻԿԱՆԻ ԿԱՐԲՈՆԻՋԱՑԻԱՆ ՓՐՓՐԱՅԻՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ

1. ՓՐՓՐԱՇԵՐՑԻ ՂԻՐԱԳԻՆԱՄԻԿԱ

Մ. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Ռ. Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կալցիումի մետասինիկատով ածխաթթու գազի կլանումն իրականացնելու համար առաջարկել ենք փոփրաշերտով աշխատող մի ապարատ, որը նախնական տվյալների համաձայն բարրատաժային, լցվածքային աշտարակների և լվացուցիչ ապարատների համեմատությամբ իրեն լրիվ արդարացնում է,

քանի որ փրփրաշերտերով աշխատող ապարատները էներգիա քիչ են ծախսում, ունեն հիդրավլիկական փոքր գիմադրություն, բարձր օգգ և աբսորբցիալի ու քիմասորբցիալի ընթացքի ինտենսիվության բարձր ցուցանիշներ: Ապարատի ցանցի վրա կալցիումի մետասիլիկատի ապարախլուսի զանգվածը 0,5 մ/լ արագությունից սկսած փոխարկվում է փրփրաշերտի, իսկ 1,5 մ/լ արագությունից սկսած սկսվում է ցալտառաջացումը: 0,5 մ/լ բարձր արագությունների դեպքում կալցիումի մետասիլիկատի ապարախլուսի պինդ ֆազի պարունակության լարի տիրույթում՝ $\lambda : \eta = 10 : 1 + 3,25 : 1$ (պինդ ֆազի պարունակությունը հեղուկում արտահայտված է կշռային միավորներով) ցանցի անցքերի փակում և ապարատի աշխատանքային ռեժիմի վատացում չի նկատվում:

Փրփրառաջացումը կախված է $\lambda : \eta$ հարաբերությունից; գազի արագությունից, փրփրաշերտի բարձրությունից և այլն: $\lambda : \eta$ հարաբերության մեծացման հետ լավանում է փրփրառաջացումը:

Գազի արագությունից և $\lambda : \eta$ հարաբերությունից կախված փրփրաշերտի բարձրությունը ապարախլուսի $h_0 = 0,1$ մ սկզբնական բարձրության դեպքում կարելի է հաշվել հետևյալ էմպիրիկ բանաձևով՝

$$H = (0,0022 \omega + 0,00077) (\lambda : \eta) + 0,032 \omega + 0,203;$$

Փրփրաշերտի բարձրությունը կախված գազի արագությունից և կալցիումի մետասիլիկատի ապարախլուսի սկզբնական շերտի բարձրությունից կարելի է հաշվել հետևյալ էմպիրիկ բանաձևով՝

$$H = \omega (0,135 h_0 + 0,0335) + 2 h_0;$$

Փրփրաշերտի հիդրավլիկական դիմադրությունը կախված է գազի արագությունից, կալցիումի մետասիլիկատի ապարախլուսի սկզբնական շերտի բարձրությունից՝

$$\Delta P = 400 H - 18 \omega + 25;$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Бюл. изобретений, 19, 1960.
2. И. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Г. С. Папян, Бюл. изобретений, 20, 1961.
3. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Г. С. Тумаркина, Э. Я. Тарат, Пенный способ обработки газов и жидкостей, Госхимиздат, Ленинград, 1953.
4. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической промышленности, Госхимиздат, Москва, 1961.
5. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Ленинград, 1960.
6. К. А. Семендяев, Эмпирические формулы, Госхимиздат, Москва, 1933.
7. К. Н. Шабалин, Трение между газом и жидкостью в технике абсорбционных процессов, Металлургиздат, Свердловск, 1943.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ГАЗМИНСКОЙ ПОРОДЫ

Г. Т. ГАЛФАЯН, А. Г. САЯДЯН и Н. Т. ВАГРАМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 29 III 1968

Изучен процесс сульфатизации (окисления) газминской породы (Армянская ССР) с целью полного извлечения цинка и меди путем обычного обжига в воздухе и перевода их в раствор сернокислым выщелачиванием огарка, в зависимости от дисперсности порошка породы, температуры обжига и концентрации раствора серной кислоты. Получасовым обжигом ($t_{обж.} = 600^\circ$) и 10-минутным выщелачиванием огарка 5%-ной серной кислотой цинк и медь руды практически полностью, без особых затрат, переводятся в раствор.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Процессы сульфатизации медных, свинцовых и цинковых концентратов, а также природных пород разносторонне изучены [1—7].

В частности, изучена термодинамика окисления сульфидов и механизм процесса сульфатизации. В цинковом концентрате выявлено каталитическое влияние железа и меди на сульфатизацию сульфида цинка в пределах $700\text{—}800^\circ$. Авторы доказывают, что при 900° сульфатизация сульфида цинка понижается в связи с параллельным образованием нерастворимых ферритов цинка.

Процесс обжига сульфидных материалов в атмосфере воздуха представляет ряд сложных химических реакций, среди которых трудно установить первостепенные и второстепенные, а также показать их последовательность. О механизме данного процесса обычно судят по конечным результатам. В свою очередь конечный результат сульфатирующего и окислительного процессов лимитируется изменением величин изобаро-изотермического потенциала реакции.

Работы по изучению сульфатизации велись с материалами, сравнительно богатыми железом и с определенным содержанием цинка и меди (см. ниже). Такой состав спекаемого вещества, безусловно, предопределяет механизм сульфатизации, в частности, важнее становится каталитическая роль железа.

Средний химический состав руды газминского месторождения, %:
 Pb—4,68, Zn—6,40, Cu—0,88, $S_{обш.}$ —11,19, SiO_2 —37,38, Al_2O_3 —8,57, Fe_2O_3 —9,63, CaO—10,19, MgO—1,08, Sb—1,25 г/т, As—0,25 г/т.

Результаты рационального анализа (%) на содержание Pb: общее—4,69, сульфат—нет, карбонат—нет, сульфид—4,69; на содержание Zn: общее—6,38, окислы—нет, сульфиды—6,38; на содержание Cu: общее—0,88, окислы—нет, втор. сульфид—0,04, халькопирит—0,84. Удельный вес $d = 3,1$.

Опыты по сульфатизации газминской породы проводились в электрической печи с терморегулятором типа МП-2J при непрерывном потоке воздуха. Измерение температуры осуществлялось биметаллической термопарой ТХА-VIII. Подвергался обжигу порошок: грубая фракция — $0,5 + 0,25$ мм, тонкая — $0,25$ мм; продолжительность — 30, 60, 120 минут, температура $400-700^\circ$. Выщелачивание проводилось в следующих условиях: серная кислота — 5, 10, 20%, экспозиция — 10 минут, $T : Ж = 1,5$, температура — 90° . Критерием степени сульфатизации служил переход цинка и меди в раствор. Повышение концентрации серной кислоты от 5 до 10 и 20% на выщелачивание не повлияло. Для выщелачивания огарка применялась 5%-ная серная кислота.

Таблица 1

Результаты обжига и выщелачивания
грубого порошка газминской породы

Условия обжига		Переход, %	
t°, C	продолжит., мин.	Cu	Zn
400	30	61,20	45,70
400	60	70,10	40,10
400	120	75,50	35,00
500	30	73,77	49,50
500	60	73,03	42,50
500	120	73,77	40,00
600	30	70,10	100,00
600	60	64,40	100,00
600	120	64,02	100,00
700	30	60,00	100,00
700	60	45,00	97,00
700	120	40,00	95,00

Таблица 2

Результаты обжига и выщелачивания
тонкой фракции ($-0,25$ мм)

Условия обжига		Переход, %	
t°, C	продолжит., мин.	Cu	Zn
400	30	52,00	39,20
400	60	62,90	24,50
400	120	65,80	24,20
500	30	90,10	90,00
500	60	90,60	90,90
500	120	84,10	100,00
600	30	90,00	100,00
600	60	90,30	100,00
600	120	90,50	89,90
700	30	79,90	83,30
700	60	72,80	81,70
700	120	70,20	80,40

В таблице 1 приведены данные по обжигу и выщелачиванию порошка — $0,5 + 0,25$ мм помола (грубая фракция). Как видим, для любой температуры процесса 30-минутная экспозиция обжига оптимальная. На основании приведенных данных можно заключить, что по мере изменения температуры обжига изменяется ход окислительно-сульфатизационного процесса, что отражается на извлечении Cu и Zn из породы. Так, при повышении температуры процесса от 400 до 500° извлечение Cu и Zn увеличивается.

Начиная с $t_{\text{обж.}} = 600^\circ$ и выше извлечение Zn достигает максимума, т. е. цинк практически полностью переходит в раствор, а извлечение Cu с продлением процесса и повышением температуры понижается. По-видимому, начиная с 600° выступают на первый план вторичные реакции, усиливается ферритизация, идущая глубже при длительных экспозициях.

При 600° и экспозиции 30 минут сульфатизация идет гораздо глубже и образуются сравнительно легко переходящие в сернокислый раствор соединения.

В таблице 2 приведены данные по обжигу и выщелачиванию тонкой ($-0,25 \text{ мм}$) фракции газминской породы, которые показывают, что измельчение усиливает процесс окисления или сульфатизации, по-видимому, не изменяя интенсивности паразитальных реакций. По сравнению с обжигом в тех же условиях грубого порошка, извлечение Cu и Zn в данном случае увеличивается, а продление процесса при всех температурах уже не так резко влияет на их извлечение. Особняком стоит обжиг при 400° ; при этом извлечение Cu и Zn на $10\text{--}12\%$ меньше, по сравнению с аналогичным процессом грубого порошка. С другой стороны, с увеличением продолжительности увеличивается извлечение Cu и уменьшается извлечение Zn , аналогично обжигу грубого порошка при данной температуре. Вероятно, температура процесса 400° недостаточна для активизации окислительно-сульфатизационного процесса тонкой фракции.

Начиная с 500° (при $t_{\text{обж.}} = 500\text{--}600^\circ$), как бы устанавливается стабильное состояние в смысле извлечения Cu и Zn , независимо от температуры и продолжительности; во всех случаях извлечение Cu и Zn практически не изменяется, оставаясь на уровне $90\text{--}100\%$.

Опыты по изучению поведения сульфида свинца породы показали, что при обжиге минерал сульфатизируется в пределах $45\text{--}50\%$, однако сульфатизированный свинец при кислотном выщелачивании в раствор не переходит.

Из вышеизложенного можно заключить, что грубый порошок помола $-0,5 + 0,25 \text{ мм}$ обжигается несколько труднее. Обжиг идет, видимо, более сложно; заметно превалируют вторичные реакции, в частности Cu ферритизируется; результатом этого является постоянное, по мере повышения температуры, понижение извлечения меди.

Тонкий порошок породы обжигается легче, за исключением обжига при 400° . При $500\text{--}600^\circ$ и продолжительности от 30 до 60 минут извлечение Zn и Cu максимальное — $90\text{--}100\%$.

ՂԱԶՄԱՅԻ ՀԱՆՔԻ ԲՈՎՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Տ. ԳԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՅԱՆՅԱՆ և Ն. Տ. ՎԱՀՐԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Հայկական ՍՍՀ Ղազմալի հանքավայրի սուլֆիդային ապարի բովման պրոցեսը: Նպատակ ունենալով սովորական բովմամբ և ապա ծծմբաթթվի նոսր լուծույթով բովվածքի ջերմամշակմամբ հնարավորին չափ լրիվ արտածել պարունակված ցինկը և պղինձը: Պրոցեսն ուսումնասիրված է կախված հանքի փոշու մանրացվածությունից, բովման ջերմաստիճանից և սևողութունից, ինչպես նաև ծծմբական թթվի խտությունից: Հաստատված է, որ 600° -ում կեսժամյա բովմամբ և բովվածքը 50% -անոց ծծմբաթթվի լուծույթով 10 րոպե մշակելով հնարավոր է ցինկը և պղինձը, առանց մեծ ծախսերի, գործնականորեն 100% -ով, փոխանցել լուծույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Казаков, В. И. Смирнов, Цветные металлы, 1966, № 1, 37. В. И. Смирнов, А. М. Тихонов, Обжиг медных концентратов, Металлургиздат, Москва, 1955.
2. К. Б. Лалаева, С. Г. Шекоян, Комплексная гидрометаллургическая переработка медных концентратов АрмССР, 1963, Научный фонд НИГМИ АрмССР.
3. В. А. Бочаров, А. А. Голиков, Цветные металлы, 1967, № 7, 26.
4. А. П. Скуриков, В. Ф. Ларин, Е. В. Маргулис, С. М. Красавина, Цветные металлы, 1967, № 2, 21.
5. J. C. Blair, J. of Metals., 1966, № 3, 324.
6. А. С. Пенко, Цветные металлы, 1965, № 6, 87.
7. А. П. Скуриков, М. В. Юренко, Г. М. Михайлова, Цветные металлы, 1966, № 3, 32.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

IV. ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

А. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН и Л. А. САРКИСЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института
 полимеризационных пластмасс

Поступило 8 X 1968

Показано, что осаждение поливинилформалья из реакционной смеси сильно зависит от концентрации полимера и уксусной кислоты, скорости подачи осадителя, температуры и интенсивности перемешивания.

Наличие в поливинилформале незначительных количеств примесей серной и уксусной кислот сильно понижает, а наличие незначительных количеств солей (сульфата, карбоната и ацетата натрия) в некоторой степени повышает термостабильность полимера, не влияя на его диэлектрические показатели.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее было показано [1—3], что растворимый поливинилформаль получается при проведении процессов полимеризации винилацетата и ацеталирования поливинилацетата в водно-уксуснокислом растворе.

В данной работе рассматриваются процессы осаждения поливинилформалья из реакционной смеси, промывки и стабилизации.

Полнота процесса отмывки осажденного поливинилформалья от уксусной и серной кислот, безусловно, зависит от его агрегатного состояния. Лучшие результаты получаются при осаждении поливинилформалья в виде мелкозернистого материала или порошка. Однако, попытка осадить поливинилформаль из исходного раствора путем его разбавления водой не увенчалась успехом; полимер при этом выделялся в виде липкой массы. Выяснилось, что полимер в виде мелкозернистого материала можно осадить только при строго определенных условиях: концентрации полимера и уксусной кислоты в исходном растворе, температуры процесса, скорости подачи осадителя и числа оборотов мешалки.

Выбор оптимальных условий проведения процессов осаждения производился путем определения грануляции и термостабильности осажденного поливинилформалья.

Экспериментальная часть

Реакционная смесь, полученная при ацеталировании поливинилацетата формальдегидом в гомогенной среде, имеет следующий со-

став (%): поливинилформаль — 19—20, уксусная кислота — 51—50, формальдегид — 0,3—0,8, серная кислота — 2,5—3, вода — 25—26.

Процесс осаждения поливинилформаль из раствора осуществлялся в трехтубусной круглодонной литровой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. Осаждение производилось медленным добавлением воды из капельной воронки к непрерывно перемешиваемой реакционной смеси. Однако, независимо от скорости подачи воды и числа оборотов мешалки, реакционная смесь не обеспечивала выделение полимера в виде мелкозернистого материала.

Поэтому в первых опытах изучалось влияние концентрации поливинилформаль и уксусной кислоты в растворе на процесс осаждения полимера. Установлено, что порог осаждения, т. е. помутнение раствора, начинается при снижении содержания уксусной кислоты в среде до 35—36%.

Существенное влияние на грануляцию осажденного поливинилформаль оказывает концентрация полимера в растворе. С целью определения концентрации поливинилформаль в растворе, обеспечивающей осаждение полимера в виде зерен, определенное количество исходного раствора разбавлялось различными количествами 40—45%-ного водного раствора уксусной кислоты, и из полученных разбавленных растворов проводилось осаждение полимера водой. Данные опытов этой серии приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость грануляции полимера от соотношения
исходного раствора и разбавителя

Соотношение исходного ра- створа и раз- бавителя, в. ч.	Грануляция, мм	Соотношение исходного ра- створа и раз- бавителя, в. ч.	Грануляция, мм
1:0,10	липкая масса	1:1,25	1 — 2
1:0,25	" "	1:1,5	0,5—1
1:0,5	7—8	1:2,0	0,5—1
1:0,75	5—6	—	—
1:1,0	3—4	—	—

Из приведенных данных видно, что существует переходная концентрация поливинилформаль в растворе, выше которой полимер выделяется в виде липкой массы. Этой переходной концентрацией является 15—16%, т. е. соотношение разбавителя и раствора, равное 0,25:1. Кроме того, эти данные показывают, что размеры зерен осажденного поливинилформаль уменьшаются с увеличением соотношения разбавителя и раствора. Поливинилформаль с размерами зерен 1,0—2,0 мм, обеспечивающими его эффективную промывку и стабилизацию, получается при соотношении разбавителя и раствора, равном

1,25+1,5:1, т. е. оптимальная концентрация поливинилформала в растворе составляет 7—8%.

Во второй серии опытов изучалось влияние скорости подачи воды и температуры процесса на размеры зерен осажденного поливинилформала. Осаждение полимера производилось при соотношении раствора и разбавителя, равном 1:1,5, и числе оборотов мешалки 150 об/мин. Расход воды при полном осаждении поливинилформала составлял 0,5—0,6 в. ч. на 1 в. ч. разбавленного раствора.

Таблица 2

Зависимость грануляции полимера от скорости подачи воды и температуры

Скорость подачи воды, г/мин	Размеры зерен в мм при различных температурах, °С					Примечание
	5	10	15	20	25	
1,5	0,5—1	0,5—1	0,5—1	1—2	2—3	Во всех опытах было взято 100 мл лака, скорость перемешивания раствора составляла 130—150 об/мин.
2,0	1 — 2	0,5—1	0,5—1	1—2	2—3	
2,5	2 — 3	0,5—1	1 — 2	2—3	3	
5	3 — 5	1 — 2	1 — 2	2—3	3—5	
8	5 — 7	3 — 5	2 — 3	3—5	5—7	
16	7 — 10	5 — 7	3 — 5	5—7	7—10	

Данные таблицы 2 показывают, что при увеличении скорости подачи воды при осаждении поливинилформала размеры зерен увеличиваются и становятся более неравномерными. Мелкозернистый полимер осаждается в том случае, когда скорость подаваемой воды составляет 2,5—5,0 г/мин. Дальнейшее увеличение скорости подачи воды на размер зерен существенного влияния не оказывает.

Поливинилформаль не растворим в смеси вода—уксусная кислота, в которой концентрация последней ниже 35%. Поэтому наиболее важной является скорость подачи того количества воды, которое вызывает помутнение исходного раствора. Если скорость подачи воды до помутнения раствора значительно превышает норму (больше 5,0 г/мин), то вследствие неравномерного разбавления реакционной среды частицы осажденного полимера превращаются в комья. Расход воды до помутнения раствора составляет около 25% общего количества воды, необходимого для полного осаждения полимера. В этот первоначальный период подачи воды важное значение имеют также температура процесса осаждения и интенсивность перемешивания смеси. Понижение температуры при постоянной скорости подачи воды и перемешивании раствора приводит к уменьшению размеров частиц осадка, но при температуре 5° и ниже осаждению зернистого, твердого полимера препятствует значительное возрастание вязкости среды. Поэтому наилучшие результаты получаются в температурном интервале 10—15°.

Таким образом, для осаждения поливинилформаль из реакционной смеси в виде мелкозернистого материала требуется предварительное разбавление реакционной смеси 40—45%-ным водным раствором уксусной кислоты до соотношения растворителя и раствора 1,25+1,5:1. Затем осаждение полимера производится при 10—15° и интенсивном перемешивании смеси (130—150 об/мин.) путем медленной подачи воды, расход которой для полного осаждения составляет 0,6 г на 1 г разбавленного раствора, причем 25% этого количества следует подавать со скоростью 2,5—5 г/мин до помутнения раствора, а затем скорость подачи воды можно повысить до 15 г/мин.

Поливинилформаль в виде порошка можно осаждать, если подавать его разбавленным раствором со скоростью 15—20 г/мин в воду, взятую в 5—10-кратном от раствора количестве, соблюдая те же условия, а именно: соотношение разбавителя и раствора, температуру и интенсивность перемешивания смеси. Подачу раствора в осадитель можно продолжать до достижения концентрации уксусной кислоты в растворе 30—35%.

В опытах третьей серии изучался процесс промывки и стабилизации осажденного поливинилформаль. Полное удаление остатков серной и уксусной кислот требует многократной промывки осадка водой, что приводит к расходу большого количества воды и снижению производительности процесса. Для

определения расхода воды на промывку оказалось необходимым установить влияние примесей на термостабильность поливинилформаль.

В качестве искусственных примесей были выбраны серная и уксусная кислоты и их натриевые соли: первые остаются в полимере после его промывки, а последние образуются при стабилизации полимера щелочным реагентом. В этих опытах использовался порошкообразный многократно промытый и высушенный поливинилформаль, отдельные образцы которого выдерживались при 35° в течение 3 часов в водных растворах ацетата и сульфата натрия, уксусной и серной кислот, концентрации которых варьировались, и сушились в вакууме при 50° до постоянного веса. Далее образцы выдерживались в термостате при 125, 150, 175, 200° и через определенные промежутки времени определялась их окрашиваемость. Полученные в этих опытах результаты изображены в виде графиков (рис. 1—2).

Приведенные данные показывают, что из испытанных реагентов лишь серная и уксусная кислоты ускоряют процесс окрашивания об-

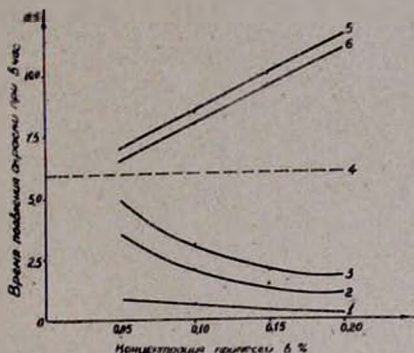


Рис. 1. Зависимость интенсивности окрашивания от концентрации примесей при 150°; 1—H₂SO₄; 2—CH₃COOH; 3—CH₂O; 4—эталон; 5—Na₂SO₄; 6—CH₃COONa.

разцов. Наиболее эффективной является серная кислота и эффективность воздействия возрастает с повышением ее концентрации. Уже при 125° в течение 30 минут образец, обработанный 0,1%-ным раствором серной кислоты, приобретает темно-серый цвет, а при 180° чернеет и становится совершенно хрупким.

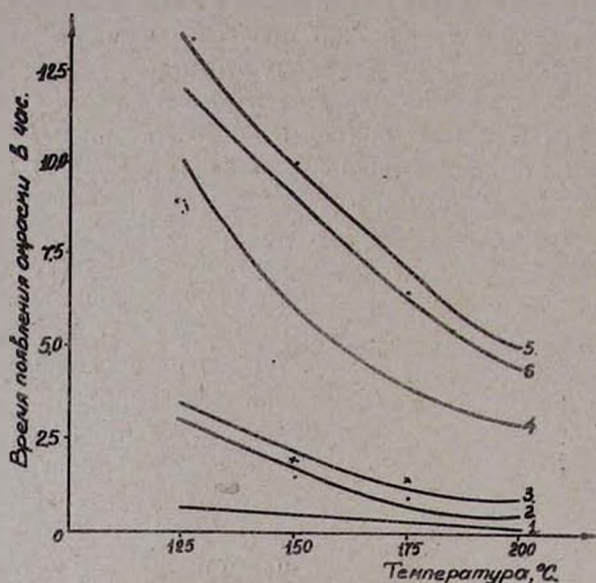


Рис. 2. Зависимость скорости окрашивания от температуры при содержании примеси 0,15%: 1 — H_2SO_4 ; 2 — CH_3COOH ; 3 — CH_2O ; 4 — эталон; 5 — Na_2SO_4 ; 6 — CH_3COONa .

Воздействие уксусной кислоты на окрашиваемость полимера проявляется гораздо слабее, чем серной кислоты, но при высоких температурах ($175\text{--}200^\circ$) становится достаточно ощутимым. Из этих же данных видно, что наличие небольших количеств сульфата и ацетата натрия в полимере, приводит к некоторому повышению его термостабильности. Это явление, по-видимому, может быть объяснено дезактивацией свободных радикалов, возникающих при окислительных процессах и вызывающих цепную реакцию деструкции полимера.

Таким образом, наличие в поливинилформале даже незначительных примесей серной и уксусной кислот совершенно нежелательно, а наличие незначительных количеств солей, наоборот, в некоторой степени повышает термостабильность полимера, не оказывая заметного влияния на его диэлектрические показатели. Поэтому оказалось более целесообразным число промывок осажденного поливинилформала снизить с 20 до 5, а остальную кислотность (0,5—7%) нейтрализовать слабым раствором щелочи, т. е. подвергнуть полимер щелочной стабилизации. Удовлетворительные результаты получаются при обработке мелкозернистого материала 0,05%-ным раствором бикарбоната натрия при $35\text{--}40^\circ$ и перемешивании.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

IV. ՌԵԱԿՏԻՈՆ ԿԱՌՆՈՒՐԻՑ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ

2. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ Ե Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիվինիլֆորմալի ստացման տեխնոլոգիական ցիկլում կարևոր նշանակություն ունեն հետևյալի միջավայրից նրա անջատման և մաքրման պրոցեսները: Յուրյ է տրված, որ ռեակցիոն միջավայրից պոլիվինիլֆորմալի նստեցումը խիստ կախված է միջավայրում նրա կոնցենտրացիայից, նստեցնող կոմպոնենտի տրման արագությունից, միջավայրի ջերմաստիճանից և խառնման ինտենսիվությունից:

Հաստատված է, որ տարբեր ջերմաստիճաններում պոլիվինիլֆորմալի ջերմային փորձարկման ժամանակ պոլիմերի մեջ ծծմբական և քացախային թթուների (հատկապես ծծմբական թթվի) առկայությունը խիստ իջեցնում է ջերմային ներգործության նկատմամբ նրա դիմադրողականությունը, իսկ որոշ աղերի (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaOCOCH_3) ներկայությունը, ընդհակառակը, համեմատաբար բարձրացնում է պոլիվինիլֆորմալի ջերմակայունությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, С. Х. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 442 (1969).
2. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Арм. хим. ж., 22, 627 (1969).
3. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 727 (1969).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАСЛОРАСТВОРИМОГО ИНИЦИАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 21 IX 1968

На примере полимеризации хлоропрена при 50° с применением эмульгатора — алкилсульфоната натрия (4% от вод. ф.) и основного регулятора — *трет*-додецилмеркаптана (0,9% от мономера) показано, что в эмульсионных системах маслорастворимый инициатор (динитрил азонизомасляной кислоты — ДАК) является также регулятором молекулярного веса (M) и молекулярновесового распределения (МВР) полимера по всему ходу полимеризации. Установлено, что закономерности регулирования M и МВР на стационарном (до исчезновения мономерной фазы) и конечном этапах не идентичны. Для стационарного этапа существует предел концентрации инициатора (в данном случае, 1,2% ДАК по хлоропрену), выше которого увеличение ее практически мало влияет на величину M и на функцию МВР полимера. Для конечного этапа увеличение концентрации ДАК в диапазоне от 0,5 до 3,0% приводит к значительному уменьшению M и полидисперсности полихлоропрена. Полученные данные согласуются с предположением о том, что после исчезновения мономерной фазы полимеризационные процессы протекают преимущественно в объеме полимерно-мономерных частиц.

Рис. 3, библиограф. ссылки 10.

Одним из наиболее интересных классов инициаторов полимеризации являются азоизосоединения [1], многие из которых распадаются на радикалы легче перекисных соединений.

Из числа этих соединений большое распространение получил динитрил азонизомасляной кислоты. При нагревании в различных средах ДАК распадается на диметилцианметильный радикал $[CNC(CH_3)_2]$ и молекулярный азот [2]. Химические свойства этого радикала довольно хорошо изучены [3]. Скорость распада ДАК изучалась рядом авторов [1, 4]. При этом установлено, что в отличие от перекиси бензоила скорость распада ДАК мало зависит от рода растворителя.

Проведенные нами предварительные исследования показали, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена ДАК не только инициирует полимеризацию, но и регулирует молекулярный вес полихлоропрена [5]. Максимальный суммарный расход ДАК (до 92% конверсии) составлял примерно 27% от его количества, заданного в эмульсионную систему.

Изучение закономерностей влияния концентрации этого маслорастворимого инициатора на молекулярный вес и молекулярновесовое распределение эмульсионного полимера представляет как теоретический, так и практический интерес. Данные этих исследований дадут

возможность более четко установить характерные топохимические и кинетические особенности отдельных этапов эмульсионной полимеризации и точно регулировать технологический процесс синтеза полимеров.

В литературе данные по влиянию концентрации инициаторов на M и МВР диеновых полимеров, особенно полихлоропрена, почти отсутствуют. Согласно предложенной Мелкозяном физической модели эмульсионной полимеризации [6], масло-растворимые инициаторы в слой эмульгатора мигрируют совместно с мономером в определенном соотношении; выше определенной предельной концентрации слой эмульгатора насыщается инициатором. Следовательно, выше этой предельной концентрации инициатора как скорость, так и степень полимеризации не должны зависеть от концентрации инициатора. Этот вывод справедлив для стационарного этапа полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы. Поскольку после исчезновения мономерной фазы весь непрореагировавший масло-растворимый инициатор находится в объеме полимерно-мономерных (ПМ) частиц, то на этом этапе M и МВР полимера должны зависеть от концентрации ДАК, независимо от того, полимеризация протекает преимущественно в слое эмульгатора, в объеме ПМ частиц или в обоих случаях в одинаковой степени. При этом увеличение начальной концентрации ДАК в системе должно привести к уменьшению молекулярного веса и полидисперсности полимера.

С целью проверки вышеизложенных выводов и предположений проведен ряд опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена с применением динитрила азоизомасляной кислоты.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в 3 л колбе при температуре 50° , в атмосфере воздуха. Инициатором служил ДАК, в пределах от 0,5 до 5% по мономеру. В качестве основного регулятора применяли *трет*-додецилмеркаптан (ТДМ) 0,9% по мономеру. Инициатор и регулятор в полимеризационную систему вводились в начале процесса. Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30) среднего состава $C_{12}H_{25}SO_3Na$ в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин полимеризации стабилизировались 2,4,6-*трет*-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Средний вискозиметрический молекулярный вес ($\bar{M}_v$) определялся вискозиметром типа Освальда со средним градиентом скорости для бензола, равным 1220 сек^{-1} . Молекулярные веса проб рассчитывались по формуле [7] для бензольных растворов полихлоропрена

$$[\eta] = 1.6 \cdot 10^{-4} M^{0.70}.$$

Кривые молекулярновесового распределения снимались методом нефелометрического титрования разбавленных бензольных растворов образцов полимера метанолом [8].

Исходные вещества: двойной ректификат хлоропрена, повторно ректифицировался на колонке с числом теоретических тарелок 12.

Очищенный хлоропрен имел следующие показатели: $d_{20}^{20} = 0,9583$; $n_D^{20} = 1,4580$; $t_k = 59,1^\circ$. Чистота хлоропрена проверялась хроматогра-

фически [10]. Технический динитрил азоизомасляной кислоты после многократной перекристаллизации из метилового спирта высушивали в вакууме. Очищенный продукт содержал 99,8% основного вещества. Дисперсионная среда: вода-дистиллят.

Данные измерений приведены на рисунках.

Из данных рисунка 1 видно, что в пределах от 0,5 до 1,5% содержания ДАК в системе с ростом концентрации ДАК происходит уменьшение молекулярного веса полихлоропрена по всему ходу процесса (вплоть до 98% конверсии).

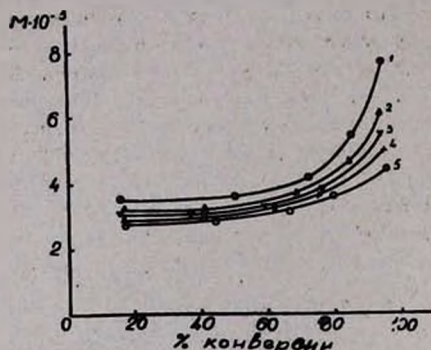


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии и начальной концентрации инициатора ДАК: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 3,0% по весу мономера.

При этом эффект уменьшения молекулярного веса более ярко проявляется при глубоких стадиях полимеризации, после исчезновения мономерной фазы. Например, при 0,5% содержании ДАК молекулярный вес полимера от 370000 при 50% конверсии растет до 790000 — при 95% конверсии, тогда как при 1,5% содержания ДАК молекулярный вес от 300000 растет до 570000, а при 3% ДАК от 300000 до 410000 — при тех же конверсиях.

Таким образом, концентрационный градиент молекулярного веса зависит от степени конверсии. Величина градиента отрицательна и примерно в 2 раза больше при высоких степенях конверсии, по сравнению с конверсиями ниже 70%.

Из данных рисунка 1 также видно, что на стационарном этапе полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы (в данном случае до 60% конверсии), средний молекулярный вес полимера ($\bar{M}$) практически не зависит от степени конверсии в широком интервале концентрации ДАК. Кроме того, выше определенной концентрации ДАК (в данном случае, выше 1,0—1,2% по мономеру) $\bar{M}$ мало зависит также от концентрации инициатора. Полученные данные хорошо согласуются с физической моделью полимеризации [6], согласно которой выше определенной предельной концентрации инициатора слой эмульгатора насыщается им и дальнейшее увеличение концентрации его не приводит к увеличению числа растущих цепей и частоты чередования обрыва и регенерации их в слоях эмульгатора. Эти данные свидетельствуют о том, что маслорастворимый инициатор ДАК в слой эмульгатора мигрирует совместно с хлоропреном (мономером) в соотношении, не превышающем $1,5/98,5 = 1,52 \cdot 10^{-2}$. Это наводит на мысль о том, что растворимость ДАК в мономере намного больше растворимости его в слое эмульгатора, насыщенном мономером. Следовательно, солюбилизированное состояние мономера значительно отличается от состояния его в каплях.

По всей вероятности, по ходу полимеризации мономерная фаза обогащается инициатором ДАК при его начальной концентрации выше 1‰; поэтому основная часть ДАК просачивается в объем полимерно-мономерных частиц к концу стационарного этапа, когда мономерная фаза исчезает. При начальных концентрациях ДАК ниже 1‰ по ходу полимеризации мономерная фаза обедняется инициатором и к концу исчезновения капель мономера меньшее количество инициатора перейдет в объем ПМ частиц, а это приведет к более сильному росту молекулярного веса полимера после исчезновения мономерной фазы (рис. 1, кр. 1).

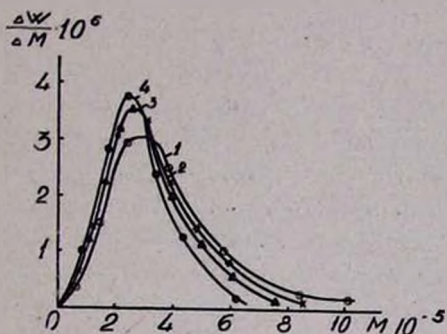


Рис. 2. Зависимость молекулярно-веса от начальной концентрации ДАК при 75% конверсии. 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 3,0‰ по весу мономера.

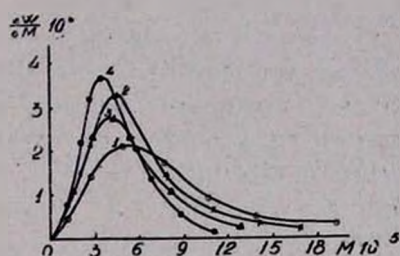


Рис. 3. Зависимость молекулярно-веса от начальной концентрации ДАК при 95% конверсии. 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 3,0‰ по весу мономера.

Из данных рисунков 2 и 3 видно, что с ростом концентрации инициатора уменьшается не только M , но и полидисперсность полимеров, выделенных при одинаковых конверсиях (75 и 95%). Измерения показали, что образцы полихлоропрена, синтезированные при концентрациях ДАК от 1,0 до 3,0‰ и выделенные при конверсиях 60% (и ниже), по МВР практически не отличаются друг от друга. Образцы же, выделенные при более глубоких конверсиях (но при тех же концентрациях ДАК), по МВР значительно отличаются (рис. 2 и 3). При этом, чем выше степень конверсии, тем более значительно влияет концентрация ДАК на полидисперсность полимера во всем диапазоне концентрации ДАК (рис. 3).

Эти данные согласуются с предположением о том [6], что после исчезновения мономерной фазы процессы, протекающие в объеме полимерно-мономерных частиц, превалируют над процессами, протекающими в слоях эмульгатора; поэтому с ростом концентрации ДАК в ПМ частицах уменьшается продолжительность полимеризационного цикла (активация — рост — обрыв). Очевидно, что полимеризационные процессы продолжаются и в слоях эмульгатора, однако с меньшей интенсивностью, поскольку доступ мономера и инициатора из объема частиц в слои эмульгатора значительно затрудняется, по сравнению

со стационарным этапом полимеризации, когда мономер и ДАК в слой эмульгатора мигрировали из мономерных капель — через водную фазу или минуя ее.

ՅՈՒՂԱԼՈՒԾ ՀԱՐՈՒՑԻՋԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՌԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱԶԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նատրիումի ալկիլսուլֆոնատ ($4^0/0$ ջր. ֆ.) և էմուլգատորի երր-դոզ-ցիմերկապտան մոնոմերի $0,9^0/0$ -ի չափով կարգավորիչի օգտագործմամբ և 50^0 -ում կատարվող քլորապրենի պոլիմերացման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ էմուլսիոն սխեմաներում լուղալուծ հարուցիչը (ազոիզոկարադաթթվի դինիտրիլը) հանդես է գալիս նաև որպես պոլիմերի մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլա-կշռային բաշխման կարգավորիչ՝ պոլիմերման ամբողջ ընթացքում: Ցույց է տրված, որ մոլեկուլա-կշռային բաշխման կարգավորման օրինաչափությունը ստացիոնար (մինչև մոնոմեր ֆազի վերանալը) և վերջնական էտապներում միանման չէ: Ստացիոնար էտապի համար գոյություն ունի հարուցիչի կոնցենտրացիայի մի սահման (տվյալ դեպքում քլորապրենի $1,2^0/0$), որից բարձր մոլեկուլային կշռի մեծության և մոլեկուլա-կշռային բաշխման ֆունկցիայի վրա նրա ազդեցությունը չնչին է:

Վերջնական էտապի համար հարուցիչի կոնցենտրացիայի մեծացումը $0,5—0,3^0/0$ միջակայքում հանգեցնում է պոլիքլորապրենի մոլեկուլային կշռի և պոլիդիսպրսության նշանակալից փոփոխման:

Ստացված տվյալները համընկնում են այն ենթադրության հետ, որ մոնոմեր ֆազի վերանալուց հետո պոլիմերացման պրոցեսներն ընթանում են զլիսավորապես պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների ծավալում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. M. Lewis, M. Mutheson, J. Am. Chem. Soc., 71, 747 (1948); G. Overberger, M. O'Shangenssy, H. Shallit, J. Am. Chem. Soc., 71, 2661 (1949).
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, Москва, 1959, стр. 49.
3. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекон, Е. Н. Федотова, Усп. хим., 21, 379 (1952).
4. L. Arnett, J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952).
5. C. Bawn, S. Mellish, Trans. Farad. Soc., 47, 1216 (1951); M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc., 77, 3712 (1955).
6. Р. В. Багдасарян, А. А. Хизарчян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 990 (1969).
7. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).
10. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, Научн.-техн. сб. ГНТК Совета Министров АрмССР, серия химия и хим. технология, № 3, 11 (1962).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.6+547.314.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА бис-(π -алл.)Ni СИСТЕМАХ

Известно, что системы (π -алл.)NiX инициируют превращения бутадиена [1, 2], пропилена [3].

Данные, касающиеся превращений ацетилена на бис- π -аллильных системах в литературе отсутствуют. Порри и др. [4] кратко упоминают о полимеризации ацетилена на 1,5-циклооктадиенилникельбромиде, ссылаясь на неопубликованные работы своей лаборатории.

Нами изучаются превращения ацетилена и его производных на бис-(π -алл.)Ni системах. Некоторые из полученных результатов приводятся в данном сообщении.

В таблице 1 показаны результаты превращения ацетилена на (π -алл.)Ni системах.

Таблица 1
Превращение ацетилена на (π -алл.)₂Ni соединениях
(20°, 0,0004 моль катализатора в 100 мл толуола)

Соединение никеля	Второй компонент (ВК) [(π -алл.)Ni : ВК = 1 : 3]	Продукты превращения, г/г Ni		Общий выход, г/г Ni
		бензол	полимер	
(π -алл.) ₂ Ni	—	18,0	23,0	41,0
(π -алл.) ₂ Ni	Ph ₃ P	13,0	24,5	37,5
(π -алл.) ₂ Ni	Bu ₃ P	127,0	33,0	160,0
(π -алл.) ₂ Ni	AlCl ₃	7,0	97,0	104,0
(π -алл.) ₂ Ni	TiCl ₃	5,0	72,0	77,0
(π -крот.) ₂ Ni	—	5,0	3,0	8,0
(π -крот.)NiI	—	4,4*	6,0	10,4

* Олигомер ацетилена.

Полученный полиацетилен—черный порошок, не растворимый в органических растворителях. ИК спектр аналогичен спектрам других поливиниленов (поглощение в области 1600 и 1010 см⁻¹). Удельное электрическое сопротивление 6·10¹² ом/см. Полученные данные удовлетворительно согласуются с литературными для полисопряженного полимера с линейной конфигурацией [5].

Производные ацетилена также подвергаются превращению на π -аллильных соединениях никеля. Реакция протекает экзотермически..

Таблица 2

Превращение производных ацетилена на $(\pi\text{-алл.})_2\text{Ni}$ соединениях
(0,0008 моль катализатора в 20 мл толуола)

Мономер	Второй компонент, 1:1	Время, часы	Температура, °C	Продукты превращения, г/г Ni			% превращения
				циклич. тример	линейный димер	полимер	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	Ph_3P	2	50	117	—	—	82
—	—	2	50	16	117	—	94
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	—	1,5	0	27*	—	—	17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	—	1	20	5	—	50	25

* Смесь изомеров.

Диметилэтинилкарбинол в среде толуола на бис-(π -алл.) Ni, модифицированном Ph_3P , превращается в 1,3,5-триоксизопропилбензол [6] с выходом 82%. На том же катализаторе без Ph_3P получается, в основном, линейный димер. Винилацетилен превращается в смесь 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, которые при перегонке быстро полимеризуются [7]. Фенилацетилен полимеризуется в сопряженный поливинилен [8]; однако в полимере содержится около 10% трифенилбензола, не разделяемого обычными методами.

Г. А. ЧУХАДЖЯН
Ж. И. АБРАМЯН
Э. Л. МАРКОСЯН
Л. М. ДАВТЯН
Г. А. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 V 1969

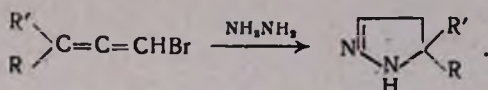
ЛИТЕРАТУРА

1. L. Porri, G. Natta, M. Gallazzi, Chlm. et Ind., 46, 428 (1964).
2. Б. А. Долгопольский, Б. Д. Бабицкий, В. И. Корнер, М. И. Лобач, Е. И. Тунякова, В. А. Яковлев, ДАН СССР, 161, 583 (1965).
3. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, ДАН СССР, 172, 111 (1967).
4. L. Porri, M. Gallazzi, G. Vitulli, J. Polymer. Sci., B5, 629 (1967).
5. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Москва, 1962, стр. 230.
6. P. Chini, A. Santambrogio, N. Palladino, J. Chem. Soc., (C) 829 (1967).
7. Г. А. Чухаджян, Т. М. Мугранян, Арм. хим. ж., 20, 812 (1967).
8. J. E. Daniels, J. Org. Chem., 29, 2936 (1964).

УДК 546.171.5+547.233+547.322

О НУКЛЕОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА В АЛЛЕНИЛГАЛОГЕНИДАХ ГИДРАЗИНОМ, ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

При изучении реакции алленилбромидов с нуклеофильными реагентами мы нашли, что взаимодействие с гидразингидратом приводит к образованию пиразолинов. Реакция протекает гладко при нагревании компонентов до 60°

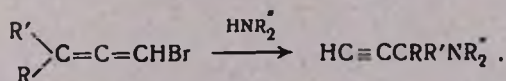


Строение полученных пиразолинов доказано их физическими свойствами [1], ИК спектрами и данными элементарного анализа.

5,5-Диметил-Δ²-пиразолин; выход 46,4%; т. кип. 60—61,5° при 32 мм; n_D²⁰ 1,4598; d₄²⁰ 0,9129. По литературным данным [1], т. кип. 67° при 40 мм; n_D²⁰ 1,4594; d₄²⁰ 0,9249. Т. пл. пикрата и смешанной пробы с пикратом заведомого образца 151—152°.

5-Метил-5-этил-Δ²-пиразолин; выход 33,5%; т. кип. 60—62° при 13 мм; n_D²⁰ 1,4620; d₄²⁰ 0,9199. По данным литературы [1], т. кип. 85,1° при 40 мм; n_D²⁰ 1,4643; d₄²⁰ 0,9260.

Вопреки литературным данным [2], изученные нами алленилбромиды исключительно легко реагируют и со вторичными аминами. Уже при комнатной температуре реакция компонентов в бензольном растворе в присутствии каталитических количеств воды протекает по схеме:



2-Метил-2-диметиламинобутин-3; выход 70%; т. пл. 94—96°. По литературным данным [3], т. пл. 99—102°.

3-Метил-3-диметиламинопентин-4; выход 58,6%; т. пл. 130—131° при 680 мм; n_D²⁰ 1,4352; d₄²⁰ 0,8110. Найдено %: N 11,59. C₈H₁₃N. Вычислено %: N 11,20. Аналогично реагируют производные гидразина, диэтиламин, пиперидин и морфолин.

Ш. О. БАДАНЯН
М. Г. ВОСКАНЯН
Г. Г. ХУДОЯН
А. А. ГЕВОРКЯН

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. В. Иоффе, Д. Д. Цитович, ЖОХ, 33, 3449 (1963).
2. М. М. Мавров, Э. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 884.
3. G. F. Henton, K. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2142 (1957).

АННОТАЦИИ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ
 В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Р. С. САРИНГЮЛЯН и К. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

В статье приводятся результаты измерений электропроводности (χ) и вязкости (η) силикатных стекол во всем интервале стеклования, начиная с расплавленного состояния. Исследованы стекла различных составов, в том числе и промышленные: электровакуумные, для химико-лабораторной посуды, тарные, бесщелочные для стекловолокон и др. Описаны методики измерения вязкости и электропроводности с рядом усовершенствований в них. Так, показаны новые возможности градуировки ячейки с проволочными электродами, что сокращает время эксперимента и делает его простым и точным; приводится принципиальная схема ротационного вискозиметра, приспособленного к одновременному измерению вязкости и электропроводности стекол в интервале стеклования.

На основании приведенных экспериментальных данных (таблицы и графики) показано, что в широком интервале температур нарушается известное для структурированных жидкостей и расплавленных стекол уравнение связи между вязкостью и электропроводностью

$$\chi^n \eta = C. \quad (1)$$

Показано, что применение этого уравнения возможно лишь в отдельных интервалах вязкости: в расплавленном состоянии при $\eta < 10^{4.5}$ пуаз и в высоковязком состоянии при $\eta > 10^8$ пуаз. Для этих вязкостных интервалов определены значения параметров n и C .

Величина n , определяемая по Р. Л. Мюллеру отношением свободной энергии активации вязкости к энергии активации диссоциации ионов, может изменяться при переходе от расплавленного состояния в высоковязкое в несколько раз; например, для бесщелочного стекла состава „Е“ она меняется от 1,53 до 8,08. Величина же C при таком переходе в большинстве случаев уменьшается.

Показано, что независимость коэффициента n от температуры, объясняемая однородным снижением энергии активации вязкости и энергии диссоциации ионов с повышением температуры, сохраняется лишь в интервалах вязкостей, где температурные зависимости вязкости и электропроводности сходны и описываются уравнением простой экспоненты.

Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ.

Рис. 5, табл. 4, библиограф. ссылок 21.

Регистрационный номер — 902—69 Деп. от
 8 августа 1969 года.

Поступило 12 VIII 1968

УДК 543.253+547.293+547.391.1

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ТОВАРНОЙ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЕ

Г. Г. КОСТАНЯН, А. А. ДАДАЯН и Г. Е. САФАРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев (г. Кировакан)

Предложен полярнографический метод идентификации и количественного определения акриловой кислоты в товарной пропионовой кислоте, полученной жидкофазным окислением газового бензина. Метод основан на бромировании акриловой кислоты бромной водой с последующим определением полученной 2,3-дибромпропионовой кислоты полярнографическим методом в присутствии фона — фосфатного буферного раствора $\text{pH} = 5,4-7,0$.

На полярнограмме получается четко выраженная волна восстановления 2,3-дибромпропионовой кислоты с потенциалом полуволны — $0,72-0,86$ в (отн. н. к. э.) в зависимости от pH среды. Расчет ведется методом построения калибровочного графика. Чувствительность метода $0,001\%$. Относительная ошибка определения не более 5% . Время проведения анализа $10-15$ мин.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ.

Регистрационный номер — 903—69 Деп. от
8 августа 1969 года.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Поступило 5 V 1969

УДК 541.123.38 : 547.317.8

О РАСТВОРИМОСТИ ДИАЦЕТИЛЕНА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫАН, А. К. ПОГОСЯН и М. А. ОСИПОВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Изучены закономерности процесса растворения диацетиленов в солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, парциального давления и температуры.

Найдено изменение порядка растворимости по хлористой меди от 2 до 1 при переходе от разбавленных к концентрированным растворам. Показано, что изменение концентрации хлористого водорода в интервале 1,5—6 молей практически не влияет на величину растворимости диацетиленов. Установлена прямо пропорциональная зависимость растворимости от парциального давления диацетиленов.

Растворение диацетиленов сопровождается образованием желтого осадка — комплексного соединения, в котором на одну молекулу диацетиленов приходится две молекулы хлористой меди.

По температурной зависимости показана нестойкость образующихся комплексных соединений.

По кривым скорости растворения дана сравнительная оценка степени превращения диацетиленов (25 мл/мин) и винилацетиленов (170 мл/мин) в растворе состава: CuCl — 2,52, HCl — 6, FeCl_2 — 0,74 мол/1000 г H_2O при 50° и общем давлении 680 мм рт. ст.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ.

Регистрационный номер — 941—69 Деп. от
19 августа 1969 года.

Рис. 6, табл. 1, ссылок 4.

Поступило 15 II 1968

Ըճղհաճուր և ֆիզիկական բիմիա

Ա. Ա. Մարգարյան, Ա. Լ. Գրիգորյան, Ա. Մ. Գուրաջյան — Երկվայնտ մանդանով ակտիվացրած ֆոտոբերրիլիումական ապակիների կլանման, յուսմինսպեն- ցիայի և էՊՌ սպեկտրները	969
Ա. Հ. Ալյուջյան, Ն. Զ. Եղիզարյան, Մ. Հ. Մանտիկյան — Բնագրի հիդրման R _h -A _g և R _h -Au խառը կատալիզատորների ուսումնասիրություն	979

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Դ. Ո. Գալբակյան — Հազվագյուտ էլեմենտների բրոմատադրաֆիա VII. Մի քանի ուժեղ հիմնային անիոնիտներով ունեցող սորբցիայի ուսումնասիրություն	981
Դ. Ս. Գալբակյան, Ա. Ս. Կարադյազյան — Հազվագյուտ էլեմենտների բրոմատադրա- ֆիա VIII. Մի քանի ուժեղ հիմնային անիոնիտներով ունեցող և մոլիբդենի սորբցիայի համեմատական ուսումնասիրություն	986
Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Վ. Ժ. Արծրունի — Թալիումի (III) էքստրակ- ցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշում ճինգոսյան կապույտ հիմնային ներկանյութով	992

Օրգանական բիմիա

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բադանյան, Է. Ա. Հարությունյան, Է. Ա. Աբգարյան — Վի- նիլացետիլենի քիմիա LXXXVI. Ացետիլեն-ալյուն-կուսուլենային վերա- խմբավորում վինիլացետիլենի հալոգենիդների ջրորը ամինով տեղակալելիս	998
Հ. Լ. Մեղայան, Յ. Ե. Աղսաջանյան — 2-Ամինաթթուները N-գիալկիլամինաէթիլէս- թերների ստացում	1003
Մ. Ա. Իրադյան, Հ. Ա. Հալոյան — 2-Ալկոբուլ-3-ջրորենգիլ խմբի պարունակող քառատեղակալված էթիլենգիամիններ	1008
Ա. Լ. Մեջդյան, Ա. Ս. Հաջիբեկյան — Հետազոտություններ տեղակալված քացախա- թթուների ածանցյալների բնագավառում XXVII. 2-Ֆենիլ, 2-հետերոցիկլիկ տեղակալված քացախաթթուների մի քանի ամինաէսթերներ	1014

Քիմիական անոմալիաներ

Մ. Ա. Սաֆարյան, Ռ. Ո. Գաբրիելյան — Կալցիումի մետաքսիկատի կարբոնիլացիան փրփրային ապարատում I. Փրփրաշերտի հիդրադինամիկա	1018
Դ. Տ. Գալֆայան, Ա. Գ. Սայադյան, Ն. Տ. Վահրամյան — Հազմայի հանքի բովան ուսումնասիրություն	1024
Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Լ. Հ. Սալցյան — Գոլիվինիլֆորմալի նստեցումը IV. Ռեակցիոն խոնոսուրբիդ պոլիվինիլֆորմալի նստեցումը	1028
Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ա. Զ. Բարսեղյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Յուզալուժ հարուցիչ կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պոլիբրոմապրենի մոլեկուլային կշռի և մո- լեկուլա-կշռային բաշխման վրա	1034

Նամակներ խմբագրությանը

Դ. Ա. Զուխաջյան, Ժ. Ի. Աբրահամյան, Է. Լ. Մարկոսյան, Լ. Մ. Գալբակյան, Դ. Ա. Գևորգյան — Ացետիլենի և նրա ածանցյալների փոխարկումները Բիս-Դ-ալիլ NI սխեմաների վրա	1039
Շ. Հ. Բադանյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Գ. Գ. Խուրդյան, Ա. Ա. Գևորգյան — Ալենիլհա- լոգենիդներում հիդրադինով, նրա ածանցյալներով և երկրորդային ամիններով հալոգենի նուկլեոֆիլ տեղակալման մասին	1041

ԳԻՏԻԶԻ-ՈՒՄ զԵՎՈՆԱԾՎԱԾ ԻՈՂՎԱԾՆԵՐԻ ՁԵՆՈՒՄՆԵՐ

Բ. Ս. Սարգսյան, Կ. Ա. Կոստանյան — Ապակիների մածուցիկությունը և էլեկտրահաղորդականությունը ջերմությունների լայն միջակայքում	1043
Գ. Դ. Կոստանյան, Ա. Ա. Դադարյան, Գ. Ն. Սաֆարյան — Արհիվաթվի պոլարոգրաֆիկական որոշումը ապահանքային պրոպիոնաթվում	1044
Ա. Ն. Լյուբիմովա, Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Կ. Պողոսյան, Բ. Ա. Օսիպովա — Դիսցիսիոնի լուծելիությունը պղնձի ենթաբյուրեղի աղաթվային լուծույթներում	1046

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Кураджян — Спектры поглощения, люминесценции и ЭПР фторбериллатных стекол, активированных двухвалентным марганцем	969
А. А. Алячуджан, Н. Э. Едигарян, М. А. Мантикян — Изучение смешанных Rh—Ag и Rh—Au катализаторов при гидрировании бензола	976

Неорганическая и аналитическая химия

Д. С. Гайбакян — Хроматография редких элементов. VII. Исследование сорбции рения на некоторых сильноосновных анионитах	981
Д. С. Гайбакян, А. С. Карагезян — Хроматография редких элементов. VIII. Сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах	986
В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни — Экстракционно-фотометрическое определение таллия (III) основным красителем — „нильским голубым“	992

Органическая химия

С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян — Химия винилацетилена. LXXXVI. Ацетилен—аллен—кумуленовая перегруппировка при замещении хлора аминами в винилацетиленовых галогенидах	998
О. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян — Получение N-диалкиламиноэтиловых эфиров α-аминокислот	1003
М. А. Ирадян, А. А. Ароян — Тетразамещенные этилендиамины с 2-алкокси-5-хлорбензильными группами	1008
А. Л. Мнджоян, А. С. Аджибекян — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. XXVII. Некоторые аминозфирь α-фенил, α-гетероциклически замещенных уксусных кислот	1014

Химическая технология

М. А. Сафарян, Р. С. Габриелян — Карбонизация метасиликата кальция в пенном аппарате. I. Гидродинамика пенного слоя	1018
Г. Т. Галфаян, А. Г. Саядян, Н. Т. Ваграмян — Исследование процесса обжига газминской породы	1024
А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян — Получение поливинилформала. IV. Осаждение поливинилформала из реакционной смеси	1028
Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. Г. Мелконян — Влияние концентрации маслорастворимого инициатора на молекулярный вес и молекулярновесовое распределение полихлоропрена	1034

<i>Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Э. Л. Маркосян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян</i> — Превращения ацетилена и его производных на бис-(π -алл) Ni системах	1039
<i>Ш. О. Бадянян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, А. А. Геворкян</i> — О нуклеофильном замещении галогена в алленилгалогенидах гидразином, его производными и вторичными аминами	1041

Аннотации статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Р. С. Сарингюлян, К. А. Костянян</i> — Вязкость и электропроводность стекол в широком интервале температур	1013
<i>Г. Г. Костянян, А. А. Дадян, Г. Е. Сифарян</i> — Полярографическое определение акриловой кислоты в товарной пропионовой кислоте	1044
<i>А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, А. К. Погосян, М. А. Осипова</i> — О растворимости диацетилена в солянокислых растворах хлористой меди	1045

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>A. A. Margarian, A. L. Grlgorian, A. M. Kurajian</i> — Absorption, Luminescent and FPR Spectra of Fluoroberyllum Glasses Activated by Bivalent Manganese	969
<i>A. H. Alchujian, N. Z. Yedigarian, M. H. Mantikian</i> — Studies on Mixed Rh—Ag and Rh—Au Catalysts for Hydrogenation of Benzene	986

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>D. S. Galbaktan</i> — Chromatography of Rare Elements. VII. Rhenium Sorption on Strong-Basic Anionites	981
<i>D. S. Galbaktan, A. S. Karaguezian</i> — Chromatography of Rare Elements. VIII. Comparative Study on the Sorption of Rhenium and Molybdenum on Strong-Basic Anionites	986
<i>V. M. Tarayan, E. N. Houseplan, V. Zh. Artsruni</i> — Extractive-Photometric Determination of Thallium (III) by Means of „Nile Blue“	992

Organic Chemistry

<i>S. H. Vartanian, Sh. H. Badanian, E. A. Harutyunian, E. A. Abgarian</i> — Vinylacetylene Chemistry. LXXXVI. Acetylene—Allene—Cumulene Rearrangement During Chlorine Substitution by Amines in Vinylacetylene Halids	998
<i>H. L. Mnjoyan, Ts. E. Aghajanian</i> — Preparation of N-Dialkylaminoethyl Esters of α -Amino Acids	1003
<i>M. A. Iradian, H. A. Haroyan</i> — Tetrasubstituted Ethylenediamines with 2-Alkoxychlorobenzyl Groups	1008
<i>A. I. Mnjoyan, A. S. Hajibekian</i> — Studies on the Derivatives of Substituted Acetic Acids. XXVII. Aminoesters of α -Phenyl- α -Hetaryl Acetic Acids	1014

Chemical Technology

<i>M. A. Safarian, R. S. Gabriellian</i> — Calcium Metasilicate Carbonization in Foam Apparatus. I. Hydrodynamics of Foam Layer	1018
<i>G. T. Gulfayan, A. G. Sayadlan, N. T. Vahramian</i> — Study on Hazma Rock Baking Process	1024

<i>H. E. Hakobian, M. B. Ordian, L. H. Sarkissian</i> — Production of Polyvinyl Formal. IV. Precipitation of Polyvinyl Formal from the Reaction Mixture . .	1028
<i>R. V. Baghdassarian, A. J. Barseghian, L. G. Melkonian</i> — Effect of Oil-Soluble Initiator Concentration on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polychloroprene	1034

Letters to the Editor

<i>G. A. Chukhajian, Zh. I. Abramian, E. L. Markossian, L. M. Davtian, G. A. Gevorgian</i> — Transformations of Acetylene and Its Derivatives on ble(π-allyl)Ni Systems	1039
<i>Sh. H. Badanian, M. G. Voskanian, G. G. Khudoyan, A. A. Gevorgian</i> — Nucleophilic Substitution of Halogen in Allenyl Halides by Hydrazine, its Derivatives and Secondary Amines	1041

Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information

<i>R. S. Saringyullian, K. A. Kostanian</i> — Viscosity and Conductivity of Glasses in Wide Temperature Intervals	1043
<i>G. G. Kostanian, A. A. Dadayan, G. E. Safarian</i> — Polarographic Determination of Acrylic Acid in Technical Proplonic Acid	1044
<i>A. N. Lyubimova, H. S. Tarkhantian, A. K. Poghosian, M. A. Ossipova</i> — Solubility of Diacetylene in Cuprous Chloride Acidic Solutions	1045