

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուջյան, Հ. Գ. Բաբա-
յան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան,
Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբ-
ագր), Տ. Վ. Քրմոյան

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. Манташян, Л. І. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Тате-
восян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),
О. А. Чалтыкян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО
 ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ И СИММЕТРИЗИРОВАННЫЕ
 ФУНКЦИИ РЕГУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
 комплексного электрооборудования

Поступило 24 III 1969

Показано, что молекулярные орбитали (МО) молекул и кристаллов могут быть образованы линейной комбинацией симметризованных функций (МОЛКСФ); наибольшее число членов такой линейной комбинации равно числу подсистем эквивалентных орбиталей (ЭО). В любой системе в общем случае часть СФ тождественна МО. Регулярные системы, содержащие n подсистем ЭО с одинаковым числом (N_a) АО описываются системой из N_a МО, образованных линейной комбинацией n СФ. Энергия МО таких систем образует энергетические зоны. Если число подсистем ЭО n равно единице, то все МО системы тождественны СФ. Получены СФ для одно-, двух- и трехмерных регулярных систем.

Библ. ссылок 3.

Под термином «регулярные системы» мы будем понимать одно-, двух- и трехмерные молекулярные и кристаллические системы, состоящие из ограниченного или неограниченного числа периодически чередующихся одинаковых атомов или одинаковых групп атомов. К числу их относятся все кристаллы, поверхности кристаллов, многие линейные и циклические молекулы, полимеры и т. д.

Все эти системы очень удобно изучать с помощью симметризованных функций (СФ) [1] непосредственно или их линейных комбинаций, которые, как мы увидим дальше, представляют собой молекулярные орбитали.

1. *Молекулярная орбиталь (МО) как линейная комбинация СФ.* Симметризованные функции замечательны тем, что во многих случаях все или часть их являются МО. А в общем случае МО образуется линейной комбинацией СФ с предельно ограниченным числом вариационных параметров.

Пусть молекулярная система состоит из N атомов с валентными атомными орбиталями (АО) ψ_l ($l = 1, 2, \dots, N$). Согласно методу МОЛКАО, молекулярная орбиталь этой системы может быть представлена в виде

$$\varphi = \sum_{l=1}^N C_l \psi_l. \quad (1)$$

Как известно, определение коэффициентов C_l и собственных значений электронной энергии производится по вариационному принципу.

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \int \left(\sum_{l=1}^N C_l^* \psi_l^* \right) H \left(\sum_{l=1}^N C_l \psi_l \right) d\tau \geq \varepsilon_0. \quad (2)$$

где ε_0 — истинная энергия МО (φ нормирована). В результате минимизации (2) мы получаем систему уравнений

$$\sum_{l=1}^N C_l (H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) = 0, \quad p = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Соответствующее ей вековое уравнение, определяющее корни ε и коэффициенты C_l ,

$$\text{Det}(H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) \equiv |N \times N| = 0 \quad (4)$$

имеет порядок N , равный числу АО. Картина этих расчетов ε и C_l изменится, если МО представить в виде линейной комбинации СФ, т. е.

$$\varphi = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{s=0}^{N_{\alpha}-1} \Phi_{\alpha s}, \quad (5)$$

где

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}}} \sum_{l=0}^{N_{\alpha}-1} e^{\frac{2\pi i}{N_{\alpha}} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (6)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad S = 0, 1, \dots, (N_{\alpha} - 1)$$

представляет собой систему СФ; N_{α} — число ЭО в подсистеме α [1].

В работе [2] было показано, что если атомные орбитали молекулы или кристалла распределяются по n подсистемам ЭО, то вековое уравнение (4) распадается на субопределители

$$\begin{aligned} \text{Det}(H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) &\equiv |N \times N| = \\ &= q_n |n \times n| q_{n-1} |(n-1) \times (n-1)| \dots q_1 |1 \times 1| = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где наибольший их порядок, n , равен числу подсистем ЭО. Число же субопределителей максимального порядка q_n равно наименьшему общему делителю (н. о. д.) чисел АО в подсистемах ЭО, т. е.

$$q_n = (N_1, N_2, \dots, N_n) \equiv \text{н. о. д.}$$

Величины $q_{n-1}, q_{n-2}, \dots, q_1$ могут иметь значения > 0 .

Из выражения (7) следует, что теперь МО, соответствующие различным энергетическим уровням, распределяются по группам с ограниченным числом составляющих АО; возможные числа АО, входящие в эти МО, будут равны $n, n-1, n-2, \dots, 1$.

Согласно правилам распределения СФ по неприводимым представлениям и теореме подбора матричных элементов [1], первая группа МО, соответствующая субопределителям наибольшего порядка n , будет собой представлять систему

$$\varphi_{ns'} = \sum_{\alpha=1}^n C_{\alpha s'} \Phi_{\alpha s'}, \quad s' = 0, 1, \dots, (q_n - 1), \quad (8)$$

где s' — условные номера, к которым относятся СФ с кратными коэффициентами АО — $e^{\frac{2\pi i s'}{N_n}}$; (s' фактически являются номерами части реализованных неприводимых представлений).

В общем случае

$$\varphi_{ms'} = \sum_{\alpha=1}^m C_{\alpha s'} \Phi_{\alpha s'}, \quad (8a)$$

$$m = 1, \dots, n; \quad s' = 0, 1, \dots, (q_m - 1).$$

Здесь $m=n$ — число подсистем ЭО, оно же равно наибольшему порядку квазидиагональных субопределителей.

МО типа $\varphi_{1s'}$, которые отвечают субопределителям первого порядка (их число q_1), должны быть тождественными соответствующей СФ.

Далее, согласно приведенным положениям, если в α подсистемах ЭО имеются одинаковые числа АО, т. е., $N_1 = \dots = N_\alpha = \dots = N_n$, то

$$|N \times N| = N_\alpha |n \times n| = 0,$$

где

$$N = \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha = n N_\alpha;$$

или

$$\begin{aligned} \text{Det}(H_{lp} - S_{lp} \varepsilon) &= \text{Det}(H_{s\alpha\beta} - S_{s\alpha\beta} \varepsilon_s) \equiv \\ &\equiv \begin{vmatrix} H_{s11} - S_{s11} \varepsilon_s & \dots & H_{s1n} - S_{s1n} \varepsilon_s \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{sn1} - S_{sn1} \varepsilon_s & \dots & H_{snn} - S_{snn} \varepsilon_s \end{vmatrix} = 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1),$$

где

$$H_{s\alpha\beta} = \int \Phi_{\alpha s}^* H \Phi_{\beta s} d\tau, \quad S_{s\alpha\beta} = \int \Phi_{\alpha s}^* \Phi_{\beta s} d\tau. \quad (10)$$

Эти условия отвечают регулярным системам. Очевидно, что система МО, соответствующих определителям (9), будет иметь вид:

$$z_s = \sum_{s=1}^n C_{zs} \Phi_{zs}, \quad s = 0, 1, \dots, (N_z - 1). \quad (11)$$

Таким образом, регулярные системы, состоящие из n подсистем с одинаковыми числами (N_z) ЭО, всегда могут быть описаны системой из N_z МО, каждая из которых будет представлять собой линейную комбинацию из n СФ.

Из системы вековых уравнений (9) видно, что каждой подсистеме ЭО отвечает определенный корень z_s , который в свою очередь распадается на N_z энергетических уровней—энергий МО. Это значит, что мы получаем n наборов энергетических уровней; число их в каждом наборе будет равно числу ЭО.

Если мы имеем совокупность N изолированных атомов, то для одного из энергетических уровней изолированного атома мы будем иметь N кратно вырожденных атомных орбиталей. Таким образом, каждому уровню изолированного атома будет соответствовать определенная подсистема эквивалентных орбиталей. Таких подсистем можно набрать столько, сколько имеется энергетических уровней. Тогда систему вековых уравнений (9) можно рассматривать с точки зрения теории возмущений в случае вырождения. Действительно, при образовании кристалла из атомов появляются возмущения, в результате чего вырождение снимается; происходит расщепление энергетических уровней и их распределение по определенным группам—зонам. Как мы увидим в следующих сообщениях, эти положения будут лежать в основе рассмотрения энергетических уровней регулярных систем.

Из уравнений (11) следует, что если регулярная система состоит (или рассматривать ее как состоящую) из одной системы ЭО ($\alpha=1$), то МО становятся тождественными СФ:

$$\varphi_s \equiv \Phi_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i}{N} sl} \psi_l, \quad s = 0, 1, \dots, (N-1). \quad (12)$$

Такая система МО должна быть справедливой для многих молекул и кристаллов, в том числе для циклических и линейных молекул, состоящих из одинаковых атомов или радикалов (например, для π -электронов в сопряженных молекулах), если, конечно, принимать граничное условие Борна-Кармана [3].

В приведенном обсуждении мы не принимали во внимание наличие в системах СФ комплексно сопряженных функций. Как было показано [1], если в системе СФ числа N_z делятся на 2 или 3, то все пары функций типа $\Phi_{\alpha 1} - \Phi_{\alpha N_z}$, $\Phi_{\alpha 2} - \Phi_{\alpha(N_z-1)}$, $\Phi_{\alpha 3} - \Phi_{\alpha(N_z-2)}$, ... являются комплексно сопряженными; и каждая пара относится к двукратно вырожденному неприводимому представлению; следовательно, они обра-

зуют базис субопределителей второго порядка. Из этого следует, что для таких систем СФ мы будем иметь систему МО типа

$$\varphi_1 = C_{z1}\Phi_{z1} + C_{z2N_z}\Phi_{z2N_z}, \quad \varphi_2 = C_{z2}\Phi_{z2} + C_{z(N_z-1)}\Phi_{z(N_z-1)} \dots \quad (13)$$

Согласно этому положению, казалось бы, что система уравнений (12) при указанных условиях несправедлива. Однако нетрудно показать, что для регулярных систем, состоящих из большого числа частиц, выражение (12) практически всегда правильно. Действительно, МО и собственные значения электронной энергии практически не изменятся, если вместо числа N АО (которое делится на 2 и 3) взять одно из чисел $N+1$ или $N-1$, которое не делится на 2 и 3. Таким образом, для большого числа ЭО молекулярные орбитали (12) и (13) и, следовательно, соответствующие субопределители первого и второго порядков должны привести к одинаковым результатам расчета электронной энергии.

Это же положение справедливо по отношению к вековым определителям (9); при необходимости их можно привести к системе субопределителей второго порядка (разумеется, за исключением определителя номером $s = 0$).

2. *Симметризованные функции регулярных систем.* СФ типа (6) принципиально могут быть применены для любых регулярных систем. Однако при вычислении энергетических уровней двух- и трехмерных систем возникают огромные трудности, связанные с отсутствием в этих уравнениях координат, составляющих систему частиц. Поэтому в дальнейшем в СФ мы будем вводить координаты, соответствующие данной регулярной системе.

а. Одномерная решетка. Для простоты рассмотрим кристалл с одним валентным электроном в каждом атоме. Пусть этот кристалл расположен в направлении оси x . Считаем, что его длина — L_x и постоянная решетка — a_x . Далее будем считать, что конечные атомы также эквивалентны остальным атомам, что соответствует отмеченному граничному условию Борна-Кармана.

Согласно уравнениям (6), ортонормированные СФ кристалла мы можем представить в виде

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_x}} \sum_{l_x=0}^{N_x} e^{\frac{2\pi i}{N_x} s l_x} \psi_{\alpha l_x}, \quad (14)$$

$$s = 0, 1, \dots, N_x; \quad \alpha = 1, 2, \dots,$$

где l_x относится также к номерам атомов. В (14) вследствие большого числа атомов принято, что $N_{\alpha x} \cong N_x - 1$. Формулы (14) удобно представить еще в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ak_x} &= \frac{1}{\sqrt{N_{ax}}} \sum_{l_x=0}^{N_{ax}} e^{ik_x a_x l_x} \psi_{al_x}(x), \\ \text{где} \quad k &= \frac{2\pi s}{L_x} = \frac{2\pi}{L_x} \quad (0, 1, \dots, N_{ax}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

и, как отмечалось, $L_x = a_x N_{ax}$ — длина одномерного кристалла.

В системе СФ (15) значение коэффициента нормировки $1/\sqrt{N_{ax}}$ справедливо только для случая ортонормированных АО $\psi_{al_x}(x)$. Если же принять, что взаимно ортогональны только орбитали несоседних атомов (что практически соответствует действительности), то коэффициент нормировки будет иметь другое значение.

Его мы можем определить обычным способом, исходя из уравнения

$$\int \Phi_{ax}^* \Phi_{ax} d\tau = C_N^2 \int \sum_{l=0}^{N_a} e^{-\frac{2\pi i l l'}{N_a}} \psi_{al}^* \sum_{l'=0}^{N_a} e^{\frac{2\pi i l' l}{N_a}} \psi_{al'} d\tau = 1. \quad (16)$$

Нетрудно проверить, что в выражение (16) входят три типа интегралов, отличных от нуля, а именно,

$$\left. \begin{aligned} e^{ikal} \cdot e^{-lka} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{al} d\tau &= 1, \\ e^{ikal} \cdot e^{-lka(l+1)} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{a(l+1)} d\tau &= e^{-ika} \cdot \delta_a', \\ e^{ikal} \cdot e^{-lka(l-1)} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{a(l-1)} d\tau &= e^{ika} \cdot \delta_a'. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Числа этих интегралов соответственно составляют N_a , $N_a - 1$, $N_a - 1$. Однако учитывая, что в системе имеется большое количество атомов, принимаем $N_a - 1 \cong N_a$. Таким образом, согласно (16) и (17), мы имеем

$$C_N^2 \cdot N [1 + (e^{ika} + e^{-ika}) \delta_a'] = C_N^2 \cdot N [1 + 2\delta_a' \cdot \cos ka] = 1,$$

откуда коэффициент нормировки будет равен

$$C_N = \frac{1}{\sqrt{N_a (1 + 2\delta_{ak})}}, \quad (18)$$

где

$$\delta_{ak} = \delta_a' \cdot \cos ka = \cos ka \int \psi_{al}^* \psi_{a(l\pm 1)} d\tau. \quad (19)$$

б. Двухмерная и простая кубическая решетка. Записывая систему уравнений (15) в виде

$$\Phi_{zk} = C_N \sum_{l_x=0}^{N_x} C_{al_x}(x) \psi_{al_x}(x), \quad (20)$$

мы видим, что коэффициенты $C_{al_x}(x)$ отличаются друг от друга множителем $e^{ik_x a_x l_x}$; таким образом

$$C_{al_x}(x_0 + a_x l_x) = e^{ik_x a_x l_x} C_{a0}(x_0), \quad (21)$$

где x_0 — координата начального атома с номером $l_x = 0$.

Так как в уравнении (15) $C_{a0}(x_0) = 1$, то

$$C_{al_x}(x_0 + a_x l_x) = \exp ik_x a_x l_x. \quad (22)$$

Точно так же мы можем поступить в случае многомерных систем. Подобно выражению (22) для двухмерной и простой кубической решеток соответственно мы имеем

$$C_{al_x l_y}[(x_0 + a_x l_x), (y_0 + a_y l_y)] = \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y)], \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C_{al_x l_y l_z}[(x_0 + a_x l_x), (y_0 + a_y l_y), (z_0 + a_z l_z)] = \\ = \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Отсюда, согласно (20), соответствующие СФ для этих систем могут быть представлены в виде

$$\Phi_{zk_x k_y} = C_{N_{xy}} \sum_{l_x, l_y=0}^{N_{xy}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y)] \psi_{al_x k_y}(x, y), \quad (25)$$

$$z = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y = \frac{2\pi}{L_{xy}} (0, 1, \dots, N_{xy}),$$

$$\begin{aligned} \Phi_{zk_x k_y k_z} = C_{N_{xyz}} \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{xyz}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + \\ + k_z a_z l_z)] \psi_{al_x l_y l_z}(x, y, z); \end{aligned} \quad (26)$$

$$z = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y, k_z = \frac{2\pi}{L_{xyz}} (0, 1, \dots, N_{xyz}).$$

Для ортонормированных АО коэффициенты нормировки имеют значения

$$C_{N_{xy}} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay}}} \quad \text{и} \quad C_{N_{xyz}} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay} \cdot N_{az}}}. \quad (27)$$

Уравнения (25) и (26) можно записать также в векторной форме, например,

$$\Phi_{z k_x k_y k_z} \equiv \Phi_{\alpha k} = C_{N_r} \sum_{l_r}^{N_{ar}} e^{i \bar{k} \bar{r}} \psi_{\alpha l_r}(\bar{r}), \quad (28)$$

где

$$\bar{k} \bar{r} = k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z \equiv k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z \quad (29)$$

представляет собой скалярное произведение векторов \bar{k} и \bar{r} . Нетрудно показать, что вектор \bar{k} представляет собой волновой вектор, перпендикулярный поверхности распространения дебройлевских волн. По абсолютной величине \bar{k} пропорционален волновому числу. Действительно, согласно теории де Бройля, состояние электрона в рассматриваемых условиях в зависимости от времени должно описываться системой волновых функций

$$\Phi_{\alpha k}(x, y, z, t) = \Phi_{\alpha k}(x, y, z) e^{-i\omega t}, \quad (30)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота колебаний, или, согласно (28),

$$\Phi_{\alpha k}(x, y, z, t) = C_{N_{xyz}} \sum_{l_r}^{N_{ar}} e^{i(\bar{k} \bar{r} - \omega t)} \psi_{\alpha l_r}(\bar{r}). \quad (31)$$

Это — уравнение плоской волны с периодически изменяющейся амплитудой. В самом деле, для заданного момента времени поверхность равных фаз определяется как

$$k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z = \bar{k} \bar{r} = \text{const.}$$

Последнее выражение представляет собой уравнение плоскости, характеризуемой радиусом вектором $\bar{r}(x, y, z)$; перпендикулярно к этой плоскости направлен вектор \bar{k} . Таким образом, вектор \bar{k} имеет направление распространения плоской волны. Так как длина волны λ представляет собой расстояние между точками (по направлению движения волны), фазы которых отличаются на 2π , то, согласно (31),

$$[k(r + \lambda) - \omega t] - (kr - \omega t) = 2\pi,$$

откуда

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (32)$$

в. Объемноцентрированная кубическая решетка. Объемноцентрированную кубическую систему можно рассматривать как совмещение двух простых кубических решеток с параллельным переносом осей координат; причем, если за координаты узловых точек одной решетки принять (x, y, z) , то соответствующие координаты для другой решетки должны быть

$$\left[\left(x + \frac{1}{2} a_x \right), \quad \left(y + \frac{1}{2} a_y \right), \quad \left(z + \frac{1}{2} a_z \right) \right].$$

Соответственно этому,

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha k} &= \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha x} \cdot N_{\alpha y} \cdot N_{\alpha z}}} \left[\sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z)] \times \right. \\ &\quad \times \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[k_x a_x \left(l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + k_y a_y \left(l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z \left(l_z + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} \Big] \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha r}}} \left[\sum_{l_{r_1}=0}^{N_{\alpha r_1}} e^{i \bar{k} \bar{r}_1} \psi_{\alpha r_1} + \sum_{l_{r_2}=0}^{N_{\alpha r_2}} e^{i \bar{k} \bar{r}_2} \psi_{\alpha r_2} \right], \quad (33) \end{aligned}$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad |\bar{k}| = \frac{2\pi s}{L_{xyz}}, \quad \bar{r}_1 = a_x l_x + a_y l_y + a_z l_z$$

$$\bar{r}_2 = \left(a_x l_x + \frac{1}{2} a_x \right) + \left(a_y l_y + \frac{1}{2} a_y \right) + \left(a_z l_z + \frac{1}{2} a_z \right).$$

г. Гранецентрированная кубическая решетка. Подобно объемно-центрированной кубической решетке, гранецентрированную кубическую решетку можно представить как систему четырех совместных простых кубических решеток с параллельным переносом осей координат. Если координаты узловых точек одной из решеток принять как (x, y, z) , то соседние узлы трех остальных решеток будут иметь координаты:

$$\begin{aligned} &\left[x, \left(y + \frac{1}{2} a_y \right), \left(z + \frac{1}{2} a_z \right) \right], \quad \left[\left(x + \frac{1}{2} a_x \right), y, \left(z + \frac{1}{2} a_z \right) \right]; \\ &\left[\left(x + \frac{1}{2} a_x \right), \left(y + \frac{1}{2} a_y \right), z \right]. \end{aligned}$$

Симметризованные функции, соответствующие этим координатам, будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha k} &= \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha x} \cdot N_{\alpha y} \cdot N_{\alpha z}}} \left[\sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\{i [k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z]\} \times \right. \\ &\quad \times \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[k_x a_x l_x + k_y a_y \left(l_y + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + k_z a_z \left(l_z + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[k_x a_x \left(l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + k_y a_y \left(l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z l_z \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} \Big] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + k_y a_y l_y + k_z a_z \left(l_z + \frac{1}{2} \right) \Big] \Big\} \psi_{a l_x l_y l_z} + \\
 & + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{xyz}} \exp \left\{ l \left| k_x a_x \left(l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + k_y a_y \left(l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z l_z \right| \right\} \psi_{a l_x l_y l_z}; \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y, k_z = \frac{2\pi}{L_{xyz}} (0, 1, \dots, N_{xyz});$$

или

$$\Phi_{\alpha k} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay} \cdot N_{az}}} \sum_{j=1}^4 \sum_{r_j=0}^{N_{ar_j}} e^{i \bar{k} \bar{r}_j} \psi_{a r_j}; \quad (35)$$

$$k_j = \frac{2\pi}{L_{r_j}} (0, 1, \dots, N_{ar_j}); \quad \bar{k}_1 \bar{r}_1 = k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z;$$

$$\bar{k}_2 \bar{r}_2 = k_x r_x + k_y \left(r_y + \frac{1}{2} a_y \right) + k_z \left(r_z + \frac{1}{2} a_z \right)$$

и т. д.

В заключение отметим, что нахождение СФ и МО для любых других регулярных систем описанным здесь способом не представляет трудности.

ՀԱՄԱԶԱՓՎԱԾ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ, ՆՐԱ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՄՈՒԵԿՈՒՎԱՅԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

III. ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՄՈՒԱՅԻՆ ՕՐԲԻՏԱԿՆԵՐԸ ԵՎ ՀԱՄԱԶԱՓՎԱԾ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆՆԵՐԸ

Ն. Կ. ԴՍՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլների և բյուրեղների մոլեկուլային օրբիտալները կարող են կազմվել համաչափված ֆունկցիաների գծային համակցությամբ: Այդպիսի գծային համակցության անդամների առավելագույն քանակը հավասար է էկվիվալենտ օրբիտալների ենթասիստեմների քանակին:

Ընդհանրապես ցանկացած սիստեմում համաչափված ֆունկցիաների մի մասը նույնական է մոլեկուլային օրբիտալներին: Եթե ենթասիստեմների քանակը հավասար է մեկի, ապա բոլոր համաչափված ֆունկցիաները նույնական են մոլեկուլային օրբիտալներին:

Այն կանոնավոր սիստեմները, որոնք պարունակում են համարժեք օրբիտալների հավասար քանակով (N_a) n ենթասիստեմներ, միշտ նկարագրվում

են N_2 մոլեկուլային օրբիտալների սիստեմով: Այդ մոլեկուլային օրբիտալները կազմված են n թվով համաչափված ֆունկցիաների գծային համակցությամբ: Այդպիսի սիստեմաների մոլեկուլային օրբիտալների էներգիաները կազմում են էներգետիկ գոտիներ:

Ստացված են համաչափված ֆունկցիաներ միաչափ, երկչափ և եռաչափ կանոնավոր սիստեմաների համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Օ. Կ. Դավթյան*, *Արմ. քիմ. շ.*, **23**, 871 (1970).
2. *Օ. Կ. Դավթյան, Վ. Ե. Կլիմենկո Փ. Վ. Մակորդեյ*, *Արմ. քիմ. շ.*, **23**, 775 (1970).
3. *Մ. Բորն, Թ. Կարման*, *Phys. Z.*, **13**, 297 (1912); **14**, 15 (1913).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IX 1968

Иодометрически и колориметрически изучены кинетика и механизм реакции дифениламина с персульфатом калия в водноэтанольных растворах. Скорость реакции выражается уравнением $W = k(A)(P)$; на нее не влияют кислород воздуха и добавки виниловых мономеров.

Зависимость константы скорости реакции по расходу персульфата от температуры описывается уравнением

$$k = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Показано, что дифениламин окисляется в дифенилбензидин и дифенилбензидин-виолет через промежуточное образование тетрафенилгидразина.

Проведением реакции в среде NO показано, что реакция протекает через стадию образования дифенилазотных радикалов.

На основании экспериментальных данных предполагается, что изучаемая реакция последовательная, радикальная, но не цепная, скорость которой определяется стадией радикалообразования.

Рис. 2, библиографические ссылки 18.

Исследование кинетики окисления дифениламина перекисью бензоила в органических средах, проведенное различными авторами [1—5], показало, что реакция имеет свободно-радикальный характер и главным конечным продуктом ее является N-бензоил-о-оксидифениламин.

В литературе есть данные препаративного характера относительно окисления дифениламина персульфатом калия в водной среде в присутствии серной кислоты [6], берущейся для растворения амина, а также в щелочной среде [7] в водноацетоновых растворах. В первом случае продуктом реакции является хингидросульфат дифениламина, который избытком персульфата или хромовой, а также серной кислотами окисляется в хиноидную соль. В щелочной среде продуктом окисления дифениламина является сернокислый эфир, при действии соляной кислоты гидролизующийся в 2-оксидифениламин. Система, состоящая из персульфата калия и дифениламина, в случае радикального течения процесса должна генерировать во времени активные (перекисные) и пассивные (аминные) радикалы. Такая система будет представлять определенный интерес при изучении процессов полимеризации, так как позволит управлять не только актом иницирования, но также актами роста и обрыва цепей.

Изучение кинетики указанной реакции целесообразно было проводить в бинарных водноорганических средах (персульфат не растворим в органических растворителях, а растворимость дифениламина в воде не-

значительна). Применение серной кислоты для растворения амина исключалось, так как в ее присутствии персульфат подвергается гидролизу, меняя механизм окисления [8]; кроме того, свободная молекула амина и соответствующая ему сопряженная кислота по разному относятся к перекисям.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для кинетических измерений применялись перекристаллизованный и сублимированный дифениламин и пятикратно перекристаллизованный персульфат калия (99,9% чистоты по йодометрическому анализу).

За скоростью реакции следили йодометрическим определением количества непрореагировавшего персульфата в пробах после 40-кратного разбавления.

В результате реакции между персульфатом калия (Р) и дифениламином (А) образуется вещество с интенсивной фиолетовой окраской, дающее возможность применения также колориметрического метода определения временного хода реакции (применялся фотоэлектрический микроколориметр ФЭК-М). Опыт проводился следующим образом. Из реакционной смеси, помещенной в термостат, в определенные моменты времени брались пробы, которые после прекратного разбавления подвергались колориметрированию при $\lambda = 415 \text{ м}\mu$.

С увеличением относительного количества этанола в реакционной смеси скорость реакции уменьшается. Чтобы в дальнейшем исключить влияние состава бинарной смеси (и диэлектрической проницаемости) на скорость изучаемой реакции, работали при постоянном составе водно-этанольной смеси (1:1 по объему).

Определение скорости расхода персульфата, а также скорости образования окрашенного продукта реакции при ее проведении на воздухе и в инертной среде показало, что кислород воздуха не влияет на скорость непосредственного взаимодействия между А и Р.

Йодометрически показано, что при длительном стоянии реакционной смеси на 1 моль амина расходуются 2 моля персульфата.

Изучение природы конечных стабильных продуктов реакции показало, что персульфат количественно превращается в ион HSO_4^- . Природа продукта окисления дифениламина установлена методом тонкослойной хроматографии* [10]. Хроматограмма продукта имеет 2 пятна со значениями $R_f = 0,6$ и $0,9$. По литературным данным [10], вещество с $R_f = 0,64$ является симметричным дифенилбензидином. Для установления природы вещества с $R_f = 0,9$ получен дифенилбензидинвиолет [6], значение R_f которого оказалось равным $0,9$. Из хроматографических данных заключаем, что продуктами окисления дифениламина ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$) являются дифенилбензидин и дифенилбензидинвиолет.

* За проведение хроматографического анализа продукта реакции выражаем благодарность Д. Г. Сукнасян—Гукасян.

При длительном стоянии реакционной смеси (порядка 1 месяца) из нее выпадает в небольшом количестве черный осадок, не растворимый в обычных растворителях (растворяется только в диметилформамиде). Выпадение осадка наблюдается также в том случае, когда в реакционной смеси имеется десятикратный избыток персульфата по сравнению с амином.

Добавки свежеперегнанного винилацетата и акрилонитрила, вызывая помутнение реакционной смеси, не влияют на скорость расхода персульфата в растворах дифениламина, т. е. эта реакция не является цепной.

Барьируя начальные концентрации персульфата в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 18,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрации амина [в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, колориметрически и йодометрически установлено, что скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(A)(P). \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости реакции по расходу персульфата во времени определялась в интервале температур 17—32° при $[A]_0 = [P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 1).

Скорость расхода персульфата (до 35% превращения) описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_y(P-x) \left(A - \frac{x}{2} \right), \quad (2)$$

после интегрирования которого при $[P]_0 = [A]_0$ получается:

$$k_y = \frac{2,3 \cdot 2}{P_0 \cdot t} \lg \frac{2P_0 - x}{2(P_0 - x)} = \frac{2,3 \cdot 2}{P_0} \lg \varphi_y, \quad (3)$$

где

$$\lg \varphi_y = \frac{\lg \frac{2P_0 - x}{2(P_0 - x)}}{t}.$$

Экспериментальные данные в координатах уравнения (3) дают прямые (рис. 1), из тангенса угла наклона которых определены константы скорости реакции по расходу персульфата при различных температурах. Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением:

$$k_y = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ моль} \cdot \text{мин}.$$

Скорость накопления окрашенного продукта реакции описывается уравнением:

$$\frac{d(D_t)}{dt} = k_k(P-x) \left(A - \frac{x}{2} \right). \quad (4)$$

Выражая x через оптическую плотность раствора (D_t) и после интегрирования (4) при $[A]_0 = [P]_0$, получаем:

$$k_k = \frac{2,3}{2 \cdot P_0 \cdot t} \lg \frac{2D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)} = \frac{2,3}{2 \cdot P_0} \lg \varphi_k, \quad (5)$$

где

$$\lg \varphi_k = \frac{\lg \frac{D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)}}{t},$$

где D_t и D_∞ — оптические плотности раствора соответственно в данный момент времени и после завершения реакции. Из уравнений (3) и (5) следует, что отношение констант

$$\frac{k_y}{k_k} = 4 \frac{\lg \varphi_y}{\lg \varphi_k}.$$

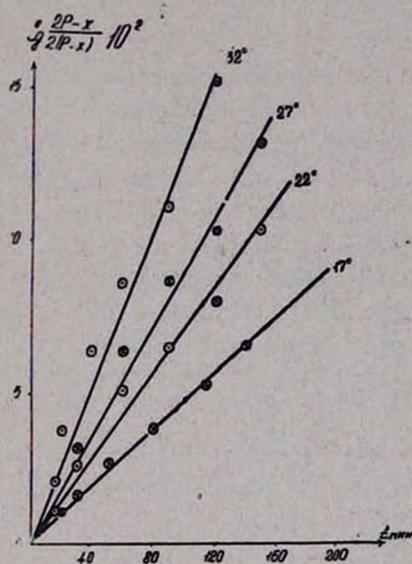


Рис. 1. Определение константы скорости расхода персульфата в водно-этанольных растворах дифениламина при различных температурах ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005$ моль/л, $t = 17, 22, 27$ и 32°).

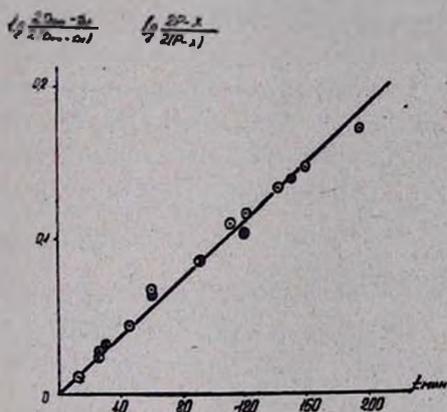


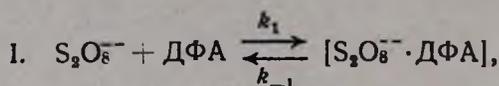
Рис. 2. Определение константы скорости расхода персульфата — ⊕ ($t = 22^\circ$) и накопления окрашенного продукта реакции — ⊖ ($t = 25^\circ$) в растворах дифениламина ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005$ моль/л).

Поскольку значения тангенсов $\lg \varphi_y$ и $\lg \varphi_k$ по всему ходу процесса равны (см. рис. 2), то отношение $\frac{k_y}{k_k}$ должно быть равно 4. Действи-

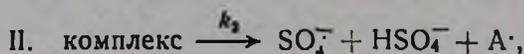
тельно, экспериментально найденное отношение констант по расходу персульфата ($k_y = 0,80$) и по накоплению продукта реакции ($k_k = 0,22$ при 25°) оказывается почти равным 4.

Такое соотношение констант находится в соответствии со стехиометрией реакции $1 P : 0,5 A : 0,25 V$ (V — дифенилбензидинвиолет, 1 моль которого образуется из 2 молей амина).

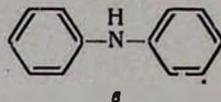
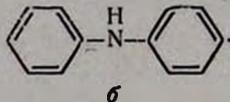
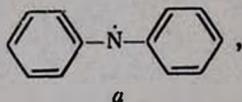
Механизм изучаемой реакции можно представить следующим образом. В первичном акте реакции образуется комплекс персульфат—дифениламин:



который распадается с образованием радикалов SO_4^- и A^{\cdot} , т. е.



где A^{\cdot} , может быть:]



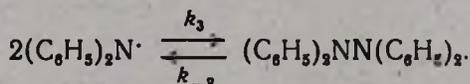
Чтобы выяснить, какой из трех возможных изомерных дифенилазотных радикалов образуется, реакция между Р и А нами проводилась в атмосфере NO . Полярнографически установлено, что при этом количественно образуется N -нитрозодифениламин (т. е. реакция почти целиком протекает через образование дифенилазотных радикалов а [11]).

Спектрофотометрически (на приборе СФ-4а) определена скорость образования N -нитрозодифениламина в реакционной среде, насыщенной NO при различных начальных концентрациях А и Р. Показано, что скорость образования N -нитрозодифениламина выражается уравнением

$$W = k_{\text{NO}} (A) (P),$$

причем константа скорости k_{NO} равна $1+1,1 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ (при 20°).

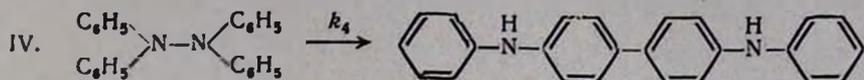
III. Известно [5], что дифенилазотные радикалы находятся в равновесии с тетрафенилгидразином [ТФГ]:



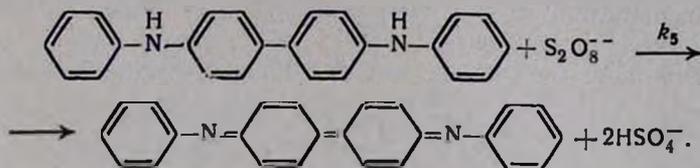
Наличие ТФГ в качестве промежуточного вещества в изучаемой реакции нами доказано оптическими методами: наличием в пробе из реакционной смеси поглощения в УФ области при $\lambda = 360 - 380 \text{ м}\mu$ и наличием полосы поглощения в ИК спектрах при частоте 1250 см^{-1} характерной для ТФГ в смеси с дифениламином [12]. Интенсивность поглощения при соответствующих длинах волн в начале реакции увеличивается, а примерно через 30 минут уменьшается, что указывает на образование и израсходование промежуточного соединения. В продуктах реакции ТФГ не обнаруживается.

По данным Виланда [13], ТФГ в присутствии серной кислоты превращается в дифенилбензидин, который под влиянием окислителей превращается в дифенилбензидинвиолет. Возможность такого превращения ТФГ в наших условиях изучалась следующим образом. Согласно

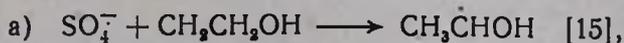
прописи [14] синтезировался ТФГ, воднодиоксидный раствор которого имеет характерное поглощение при $\lambda = 380 \text{ м}\mu$. В присутствии персульфата оптическая плотность раствора быстро понижается (в присутствии и отсутствии кислорода); при этом раствор постепенно приобретает фиолетовую окраску, характерную для реакционной смеси ДФА+Р.



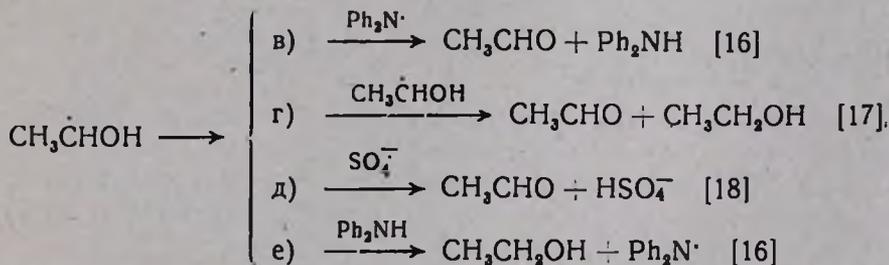
V. Образовавшийся дифенилбензидин дальнейшим окислением персульфатом превращается в дифенилбензидинвиолет [6].



Методом тонкослойной хроматографии показано, что продуктами реакции ТФГ+Р являются дифенилбензидин и дифенилбензидинвиолет. Образовавшиеся в акте II ион-радикалы SO_4^- могут расходоваться на 2 процесса:



Образовавшиеся α -этанольные радикалы в отсутствии кислорода могут подвергаться в реакционной среде следующим превращениям:



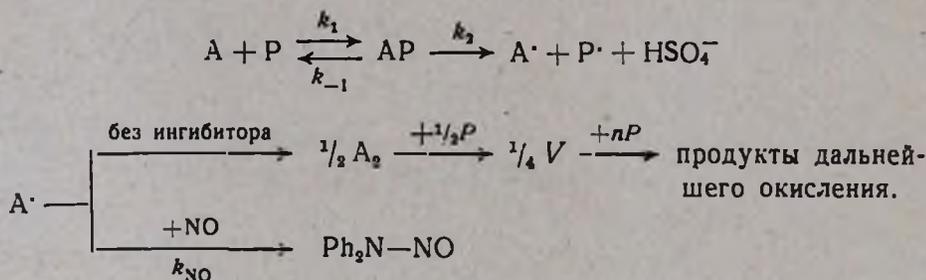
Поскольку непосредственная реакция между Р и А не является цепной, то протекание в реакционной среде взаимодействия между SO_4^- и этанолом не должно сказаться на скорости основной реакции. Если бы акт (б) протекал с ощутимой скоростью, то экспериментально найденное отношение констант по расходу персульфата и образованию продукта реакции не удовлетворяло бы стехиометрии реакции (см. уравнения (3) и (5)). Наличие такого соответствия говорит о том, что доля реакции (б) в общем процессе незначительна.

По той же причине можно утверждать, что протекание реакций (в) и (е) в реакционной среде возможно, но, очевидно, их доля невелика.

Согласно приведенному механизму реакции, персульфат расходуется в двух актах: I и V. Кинетический же закон расхода персульфата простой, причем он совпадает с кинетическим законом образования продукта реакции. Это возможно только в том случае, если скорость одного из двух процессов, протекающих с расходом персульфата и определяемых константами k_{NO} и k_5 , является лимитирующей весь процесс расхода персульфата, определяемого константой k_y .

Отношение экспериментально определенных констант $\frac{k_{NO}}{k_y} = 2$. Константа k_y представляет собой эффективную константу скорости сложной реакции, протекающей через акт I, II и V. Нетрудно убедиться, что соотношение $\frac{k_{NO}}{k_5} = \frac{1,1}{0,55} = 2$ может быть в силе только в том случае, если суммарная скорость процесса определяется скоростью элементарного акта II, т. е. этот акт является наиболее медленным по сравнению с последующими актами, приводящими к образованию дифенилбензидинвиолета.

Таким образом, механизм реакции ДФА+Р в водноэтанольной среде можно представить следующей схемой:



При этом скорость всего процесса определяется скоростью образования и распада амин—перекисного комплекса.

Такое заключение находится в соответствии с данными работы [19] о том, что первый продукт окисления ароматических аминов взаимодействует с перекисями быстрее, чем исходный амин.

ՋՐԱ-ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ
ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ Ե Զ. Զ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Յողաչափական և գոնաչափական եղանակներով ուսումնասիրված է ջրա-սպիրտային միջավայրում դիֆենիլամինի և կալիումի պերսուլֆատի

ոնակցիայի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ խառնուրդում սպիրտի քանակն ավելացնելիս ոնակցիայի արագությունը նվազում է և թթվածինն ու վինիլա-
յին մոնոմերները նրա վրա չեն ազդում:

Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right),$$

որտեղ

$$k = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ 1/մոլ} \cdot \text{րոպե}:$$

Ցույց է տրված, որ պերսուլֆատ իոները քանակապես վերածվում են սուլֆատ իոների, դիֆենիլամինը՝ դիֆենիլթենդիդինվիոլետի: Լուծիչի բաղա-
դրիչներից մեկը՝ էթանոլը թթվածնազուրկ պայմաններում ենթարկվելով օք-
սիդացման, վերածվում է քացախալդեհիդի, իսկ դիֆենիլամինի օքսիդացման
ժամանակ, որպես միջանկյալ նյութ, գոյանում է տետրաֆենիլհիդրազինը:

Նդրակացված է, որ ուսումնասիրվող ոնակցիայի ընթացքում գոյանում
են ազատ ռադիկալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Gambarian, Ber., 42, 4003 (1909).
2. О. Чалтыкян, Е. Атанасян, Г. Мармарян, Н. Бейлерян, ЖФХ, 33, 36 (1959).
3. Е. Атанасян, Г. Мармарян, Науч. тр. ЕГУ 53 105 (19566).
4. X. Багдасарьян, Р. Милютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
5. Р. Милютинская, X. Багдасарьян ЖФХ, 34, 405 (1960).
6. F. Kehrman, St. Micewicz, Ber., 45, 2641 (1912).
7. E. Boyland, P. Sims, J. Chem. Soc., 1958, 4198.
8. J. Kolthoff, J. Miller J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
9. С. Глестон, К. Лейдлер, Т. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Госино-
издат, Москва, 1948.
10. J. Jan, J. Kolsék, M. Perper, Chem. Z., 81, 353 (1957).
11. Н. Бейлерян, М. Геворкян, О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 47, 49 (1969).
12. М. Салимов, Вестник МГУ, № 5, 205 (1958).
13. H. Wieland, Ber., 46, 3296 (1913).
14. Л. Гаттерман, X. Виланд, Практические работы по органической химии, Химтехиз-
дат, Москва—Ленинград, 1948.
15. Н. Бейлерян, А. Хачатрян, О. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).
16. В. Харитонов, Е. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2764.
17. P. Bartlett, J. Cotmann, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
18. B. Stehlik, F. Fiala, Chemicka Zvest., 20, 97 (1966).
19. E. Berman, J. Am. Chem. Soc., 89, 2424 (1967).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$
 ПРИ 0 и 25°С

Г. Г. БАБАЯН, Э. А. САЯМЯН и Г. М. ДАРБИНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 3 X 1969

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 25°. Установлено, что в данной системе кристаллизуются следующие твердые фазы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, занимающая незначительную часть концентрационного треугольника, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и твердые растворы, образованные между кристаллогидратами силиката и фосфата натрия. Составы твердых фаз подтверждены термографическими, рентгенографическими и кристаллооптическими исследованиями.

Рис. 4, библиографических ссылок 3.

Относительно добавок в моющие порошки соединений фосфора известны работы советских и зарубежных авторов [1, 2]. Существует много рецептов, в которых основным составляющим является метасиликат натрия.

В связи с отсутствием данных по исследованию системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ представляет интерес ее изучение с целью выявления возможных полей кристаллизации двойных солей или твердых растворов, которые могут образоваться между компонентами.

В качестве исходных продуктов были использованы химически чистый фосфат натрия и метасиликат натрия «ч. д. а.». После установления равновесия (3 суток) жидкая фаза отделялась от твердой фильтрацией и проводился анализ обеих фаз: SiO_2 определяли весовым методом—осаждением соляной кислотой в виде H_2SiO_3 с последующим прокаливанием при 1000°, PO_4^{3-} —объемным методом; фосфат-ион—осаждением в кислом растворе молибдатом аммония в виде комплексного фосформолибдата аммония, который растворяется в титрованном растворе едкой щелочи, а избыток последней оттитровывается раствором кислоты.

Состав твердой фазы устанавливался методом остатков Шрейнемаккера.

Изотерма 0° характеризуется наличием трех полей кристаллизации (рис. 1).

Поле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ограничено содержанием Na_2SiO_3 9,83—10,6 вес. %, Na_3PO_4 0—0,78 вес. % в жидкой фазе. Начиная от Na_3PO_4 1,04 и Na_2SiO_3 10,7—11,13 вес. % идет осаждение твердых растворов, образованных между девятиводным метасиликатом натрия и двенадцативодным фосфатом натрия.

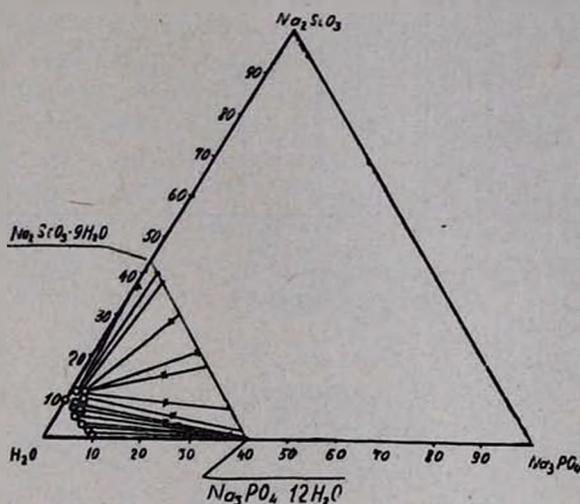


Рис. 1. Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Изотерма 0° .

Поле $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ограничено содержанием Na_2SiO_3 8,75—1,04 вес. % и Na_3PO_4 2,39—9,2 вес. %.

С целью подтверждения составов твердых фаз, установленных анализом и методом „остатков“, были сняты их термограммы и рентгенограммы.

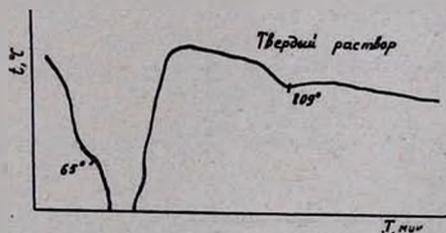


Рис. 2. Термограмма осадка из поля твердых растворов.

На рисунке 2 приведена кривая напревания твердого раствора. Термограммы метасиликата и фосфата натрия показывают, что эффекты при 65° и 809° присущи именно твердому раствору.

Результаты расчета рентгенограммы твердого раствора на рисунке 3 показывают, что в основном твердый раствор сохраняет структуру фосфата натрия, только несколько увеличены межплоскостные расстояния, что дает основание предполагать об образовании твердого раствора типа внедрения.

Изотерма 25°. Как видно из диаграммы растворимости (рис. 4), в системе кристаллизуются следующие твердые фазы: 1. Девятиводный метасиликат натрия, поле кристаллизации которого ограничивается содержанием Na_2SiO_3 от 22,2 до 22,3 вес. % и Na_3PO_4 от 0 до 1,02 %.

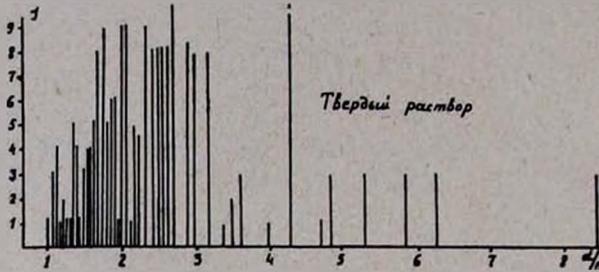


Рис. 3. График рентгенограммы осадка из поля твердых растворов.

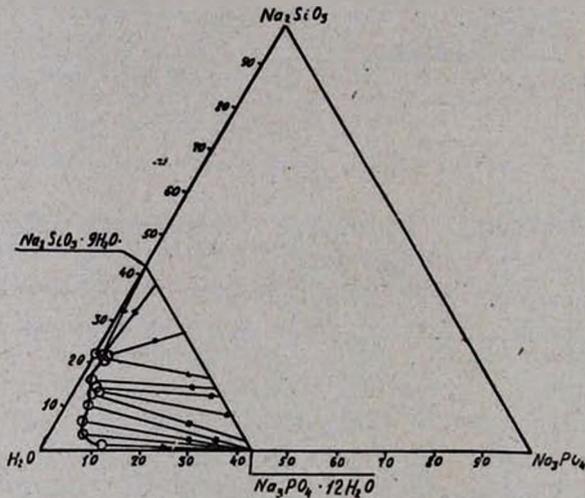


Рис. 4. Система Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O . Изотерма 25°.

2. Двадцативодный тринатрийфосфат, поле которого ограничивается содержанием Na_2SiO_3 1,44—10,02 вес. % и Na_3PO_4 4,67—11,8 вес. %. Здесь так же, как при 0°, наблюдается образование твердых растворов между кристаллогидратами метасиликата натрия и фосфата натрия, поле которых ограничено содержанием Na_2SiO_3 13,45—23,1 вес. % и Na_3PO_4 3,68—1,1 вес. %.

Были определены показатели преломления твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $N_{\text{ср}} = 1,46$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $N_{\text{ср}} = 1,428$ (согласуются с литературными данными).

Подтверждением образования твердых растворов является показатель преломления $N_{\text{ср}} = 1,467$.

Օ և 25°C -ով $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմի ռիսոնանսային հետազոտություններ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ և Գ. Մ. ԴԱՐՔԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիությունը 0 և 25° -ում: Պարզված է, որ 0 և 25° -ի իզոթերմերը բնութագրվում են բյուրեղացման երեք դաշտերով՝ ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղացման դաշտ, պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ, հիմնված ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և նատրիումի ֆոսֆատի վրա, և տասներկու ջրով նատրիումի ֆոսֆատի բյուրեղացման դաշտ $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Ստացված նստվածքների բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրամներով և ռենտգենագրամներով: Կատարված է նստվածքների բյուրեղաօպտիկական անալիզը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Неволин, В. Г. Барыльник, Авт. свид. № 193659 (948825/23—4 от 8 марта 1965 года).
2. А. Corin, Sch., 5—11, 478—85 (1954).
3. О. Morgan, Can. J. Research, 8, 583 (1933).

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМАХ

А. Д. АКОПЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Поступило 14 V 1970

Исследована область стеклообразования шести бинарных и пяти трехкомпонентных германатных систем. Обнаружена связь между ионным радиусом модификатора и областью стеклообразования исследованных систем. Приведены сравнительные данные областей стеклообразования соответствующих боратных, силикатных и германатных систем.

Рис. 6 табл. 4, библиограф. ссылки 4.

В связи со специфическими свойствами германатных стекол, вносимыми самим стеклообразователем, в последнее время наблюдается повышенный интерес к этим стеклам.

В настоящей работе приведены результаты исследования области стеклообразования в бинарных $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{RO}-\text{GeO}_2$ и трехкомпонентных $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}$, CaO , BaO , ZnO , PbO) системах.

Для установления области стеклообразования мы исходим из 10 г стекломассы. В качестве сырьевых материалов использовались Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , ZnO , Pb_2O_4 марки „х. ч.“ и особо чистый GeO_2 . Составы стекол изменялись в молекулярных процентах. Максимальная температура варки — 1350° .

Стекла варились в корундовых тиглях емкостью 10 мл. Тигли со стеклом охлаждались на воздухе. Охлажденные расплавы осматривались невооруженным глазом. Проведение варок в корундовых тиглях приводит к некоторому растворению глинозема, который может повлиять на стеклообразование. Контрольные опыты, проведенные в платиновом тигле, показали, что изменения области стеклообразования незначительны и выбранная нами методика удовлетворительна для тех выводов, которые вытекают из настоящей работы. Для определения области стеклообразования, в особенности сравнения полученных результатов с данными других исследователей, важны количество взятого стекла и способ его охлаждения [1].

На рисунках 1—5 приведены области стеклообразования исследованных систем, на которых черными кружками обозначены составы, полученные в стеклообразном состоянии, а светлыми — закристаллизованные.

MgO с GeO_2 в бинарной системе не образуют стекла, а в трехкомпонентной существует узкая область стеклообразования (рис. 1), которая уже области в соответствующей силикатной системе.

В бинарной системе $BaO-GeO_2$ (рис. 2), область стеклообразования разделяется на две части: от 100 до 80 и от 50 до 40 мол. % GeO_2 . Подобная картина наблюдается и в системах $Na_2O-B_2O_3$ и $BaO-TeO_2$ [1]. В то же время, как показали наши опыты, в трехкомпонентной системе $Na_2O-BaO-GeO_2$ область стеклообразования не разделяется.

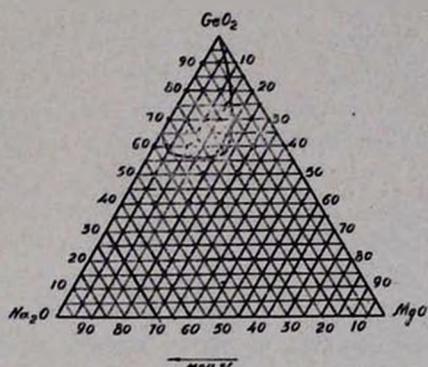


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $Na_2O-MgO-GeO_2$.

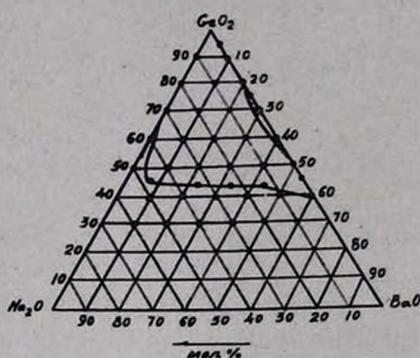


Рис. 2. Область стеклообразования в системе $Na_2O-BaO-GeO_2$.

В двухкомпонентной системе $ZnO-GeO_2$ область стеклообразных составов находится в пределах от 100 до 55%, причем от 80 до 65% получают непрозрачные заглуженные стекла.

Области стеклообразных составов в системах $Na_2O-ZnO-GeO_2$ и $Na_2O-CaO-GeO_2$ представлены на рисунках 3 и 4.

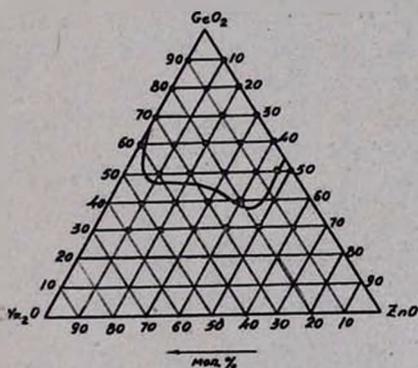


Рис. 3. Область стеклообразования в системе $Na_2O-ZnO-GeO_2$.

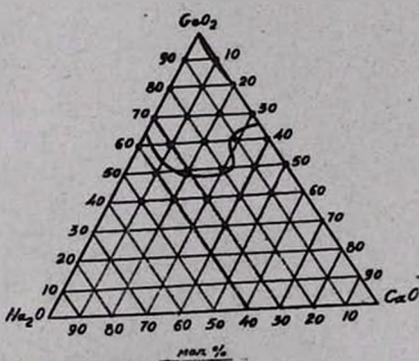


Рис. 4. Область стеклообразования в системе $Na_2O-CaO-GeO_2$.

Самую широкую область стеклообразования из изученных нами систем имеет система $Na_2O-PbO-GeO_2$ (рис. 5). Область стеклообразных составов находится в пределах 55 мол. % PbO и 35 мол. % Na_2O . Соответствующие силикатные и боратные системы тоже обладают широкой областью стеклообразования [2].

В таблице 1 приведены данные исследованных двухкомпонентных систем. Необходимо указать, что полученные результаты согласуются с [3].

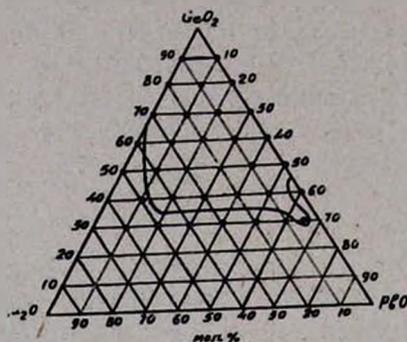


Рис. 5. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{GeO}_2$.

Вопросы связи между областью стеклообразования и различными физико-химическими показателями обсуждались в ряде работ; при этом в качестве критерия стеклообразования выдвигались различные показатели: прочность однородной связи, электроотрицательность [1], ион-кислородное притяжение [4], ионный потенциал [1] и т. д.

Таблица 1

Окислы	Область стек- лообразования GeO_2 , мол. %	Ионный радиус модифи- катора, Å	Ион-кисло- родное при- тяжение, $J=2z/r^2$
Li_2O	100—76,2*	0,78	0,5
Na_2O	100—65,0	0,98	0,36
K_2O	100—40,5*	1,33	0,24
MgO	100	0,78	0,95
CaO	85—65	1,06	0,70
BaO	100—80	1,43	0,53
	50—40	0,83	0,80
ZnO	100—55	1,32	0,55
PbO	100—45		

* По данным работы [3].

Для качественных выводов мы ограничились в настоящей работе ионными радиусами модификаторов и ион-кислородным притяжением (табл. 1). С повышением ионного радиуса иона-модификатора расширяется и область стеклообразования. Так, для щелочно-германатных систем самая большая область стеклообразования имеется в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, для щелочноземельно-германатных—в системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2$.

Наблюдается также связь между J и областью стеклообразования двухкомпонентных систем. При этом $J = 2z/r^2$, где z — число элементарных положительных зарядов, r — сумма радиусов катиона и кислородного иона в Å. С понижением значения J , увеличивается область образования. Аналогичная зависимость для силикатных систем была получена Дитцелем [4], который объясняет ее тем, что меньшие значения J соответствуют более рыхлым и менее упорядоченным структурам.

Область стеклообразования изученных систем уменьшается в ряду $K-Na-Li$; $Ba-Ca-Mg$ так же, как и увеличивается в этом ряду ион-кислородное притяжение.

Указанной общей закономерности не подчиняются системы $ZnO-GeO_2$ и $PbO-GeO_2$, в которых электронные оболочки ионов модификаторов отличаются от щелочных и щелочноземельных. Однако и здесь наблюдается зависимость величины области стеклообразования от ионного радиуса и ион-кислородного притяжения.

Зависимость области стеклообразования от ионного радиуса щелочного иона или ион-кислородного притяжения наблюдается также и в трехкомпонентных щелочно-германатных системах, в которых третьим компонентом служит окисел двухвалентного металла. В таблице 2 приведены сравнительные области стеклообразования в исследованных германатных трехкомпонентных системах, где за единицу области стеклообразования принята система $Na_2O-MgO-GeO_2$.

В этой же таблице для удобства повторно приведены ионные радиусы двухвалентных ионов.

Таблица 2

Система	Соотношение областей стеклообразования $Na_2O-RO-Ge_2O$	Радиус двухвалент- ного иона, Å
	$Na_2O-MgO-GeO_2$	
$Na_2O-MgO-GeO_2$	1	0,78
$Na_2O-CaO-GeO_2$	1,80	1,06
$Na_2O-BaO-GeO_2$	2,80	1,43
$Na_2O-ZnO-GeO_2$	2,70	0,83
$Na_2O-PbO-GeO_2$	4,10	1,32

По данным этой таблицы, в трехкомпонентных германатных стеклах при одинаковом щелочном окисле величина области стеклообразования, так же как и в двухкомпонентных системах, зависит от ионного радиуса и ион-кислородного притяжения двухвалентного иона.

Таким образом, можно утверждать, что величина области стеклообразования в трехкомпонентных щелочно-германатных системах зависит от ионного радиуса или ион-кислородного притяжения ионов модификатора. Для подтверждения этого вывода в таблице 3 приведены об-

ласти стеклообразования в германатных системах при разных щелочных оксидах и одинаковом третьем компоненте. В каждом случае, как это видно из таблицы, с ростом ионного радиуса щелочного иона увеличивается область стеклообразования и это, по-видимому, не зависит от валентности третьего оксида.

Таблица 3

Система	Соотношение областей стеклообразования	Система	Соотношения областей стеклообразования
	$\frac{Me_2O-RO-GeO_2}{Li_2O-RO-GeO_2}$		$\frac{Me_2O-RO_2-GeO_2}{Li_2O-RO_2-GeO_2}$
$Li_2O-MgO-GeO_2$	1	$Li_2O-TiO_2-GeO_2$	1
$Na_2O-MgO-GeO_2$	1,50	$Na_2O-TiO_2-GeO_2$	2,10
$K_2O-MgO-GeO_2$	2,10	$K_2O-TiO_2-GeO_2$	3,30
$Li_2O-BeO-GeO_2$	1	$Li_2O-ZrO_2-GeO_2$	1
$Na_2O-BeO-GeO_2$	2,20	$Na_2O-ZrO_2-GeO_2$	1,30
$K_2O-BeO-GeO_2$	2,70	$K_2O-ZrO_2-GeO_2$	2,20

В связи с изложенным интересно сравнение областей стеклообразования соответствующих германатных, силикатных и боратных трехкомпонентных систем (рис. 6), дающее возможность проследить за влиянием на величину области стеклообразования самого стеклообразующего иона. Такие данные приведены в таблице 4.

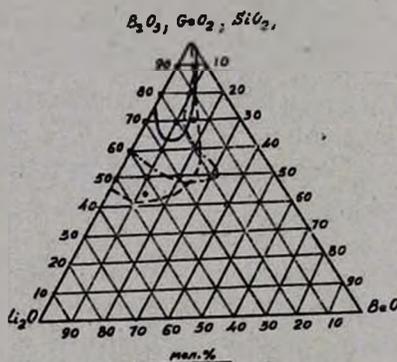


Рис. 6. Область стеклообразования в системе Li_2O-BeO — стеклообразователь.
 - - - - - $Li_2O-BeO-B_2O_3$ } [3].
 - · - · - $Li_2O-BeO-SiO_2$ } [3].
 ——— $Li_2O-BeO-GeO_2$ [2].

Эти данные показывают, что при одинаковых модифицирующих ионах величина области стеклообразования растет в ряду германаты—силикаты—бораты, что соответствует уменьшению ионного радиуса стеклообразующего иона или росту ион-кислородного притяжения.

Таблица 4

С и с т е м а	Соотношение областей стеклообразования	Ионный радиус стеклооб- разователя $r, \text{Å}$
	$\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}-\text{стеклооб.}$ $\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2^*$	1	0,53
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2^{**}$	1,60	0,41
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3^{**}$	2,80	0,20
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$	1	
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2^{**}$	1,32	
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3^{**}$	2,38	

* Данные работы [3].

** Данные работы [2].

Приведенные сравнения показывают, что величина области стеклообразования в оксидных стеклах зависит не только от ионного радиуса модификаторов, но и от ионного радиуса стеклообразующего иона.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

Ա. Դ. ՇԱԿՈՐՅԱՆ Լ Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են երկկոմպոնենտ $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{RO}-\text{GeO}_2$ և երկոմպոնենտ $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (որտեղ $\text{RO}=\text{MgO}$, CaO , BaO , ZnO , PbO) սիստեմներում ապակեգոյացման տիրույթները:

Հաստատված է, որ ապակեգոյացման տիրույթը բինար և երկոմպոնենտ գերմանատային սիստեմներում կախված է մոդիֆիկատորի իոնական շառավիղից և իոն-թթվածնային ձգողական ուժից:

Գերմանատային, բորատային և սիլիկատային համապատասխան սիստեմների ապակեգոյացման տիրույթների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ապակեգոյացման տիրույթը կախված է ապակի գոյացնող իոնի իոնական շառավիղից: Գերմանատային սիստեմներում ապակեգոյացման տիրույթը փոքր է համապատասխան բորատային և սիլիկատային սիստեմների ապակեգոյացման տիրույթից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Роусон, «Неорганические стеклообразующие системы», Изд. «Мир», Москва, 1970.
2. М. А. Безбородов, Н. М. Бобкова, Диаграммы стеклообразных систем, Изд. БПИ им. И. В. Сталина, Минск, 1959.
3. Imaoka M. T. Jamazaki, J. Ceram. Ass. Japan, 72, 827, 182—191 (1964)
4. A. Dietzel, Electrochem., 48, 9 (1942).

ЭКСТРАКЦИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОНИНА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1970

Исследована экстракция галогенгаллатов с основными красителями тиазинового ряда: диметилтионином, триметилтионином и тетраметилтионином. Найдены оптимальные условия образования и экстракции соответствующих тройных соединений: кислотность водной фазы, экстрагент, концентрация реагента и т. д.

Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии и рассчитаны средние значения мольных коэффициентов светопоглощения экстрактов образующихся ионных ассоциатов ($\epsilon = 3,2 \cdot 10^4$, $5,5 \cdot 10^4$ и $8,5 \cdot 10^4$). Различными спектрофотометрическими методами определено мольное отношение анионного комплекса галлия к катиону реагента.

Рис. 5. табл. 3, библ. ссылок 3.

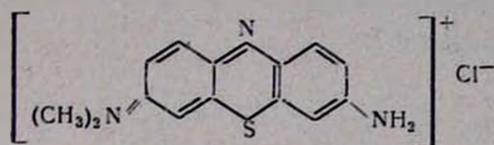
Общеизвестно применение основных красителей для целей экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств некоторых элементов. В отличие от трифенилметановых и ксантеновых красителей, тиазиновые красители для указанной цели достаточного распространения еще не получили.

Наиболее изученным из них является тетраметилтионин (метиленовый голубой), который образует с хлоргаллат-анионом соединение, экстрагируемое различными органическими растворителями. Извлечение этого тройного соединения из солянокислой среды позволяет определять галлий в широком интервале концентраций, но экстракционное равновесие в системе создается в течение 40 минут, а подготовка проб к определению весьма трудоемка [1].

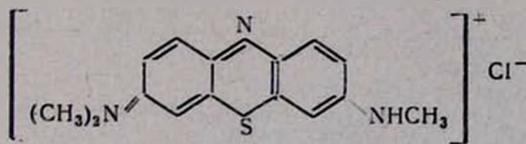
Довольно обстоятельно процесс экстракции хлоргаллата тетраметилтионина изучен и другими авторами [2]. При всей полноте этого исследования обращает на себя внимание значение оптической плотности экстрактов холостных проб. Последнее обстоятельство сужает возможности применения метода для массовых анализов при определении гаммовых количеств галлия.

Настоящее исследование посвящено поиску новых возможностей практического применения тетраметилтионина (МГ) к определению микроколичеств галлия, что, по-видимому, требует установления более оптимальных условий для экстракции хлоргаллата исследуемым основным красителем. Одновременно было проведено и сравнительное изу-

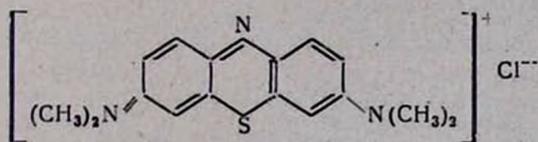
чение реакционной способности двух других аналогов тетраметилтионина: диметилтионина (азур I) и триметилтионина (азур II).



диметилтионин



триметилтионин



тетраметилтионин

Перечисленные красители далее будут называться: диметилтионин—АЗ I, триметилтионин—АЗ II и тетраметилтионин—МГ. Извлечение образующихся соединений проводили как из солянокислой, так и из сернокислой и бромистоводородной водной фазы.

Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили растворением точной навески безводного сернокислого галлия, марки «х. ч.» в нескольких каплях концентрированной серной кислоты и разбавляли *бн* соляной кислотой до соответствующего объема. Титр полученного раствора был проверен косвенно по стандартным алюмосиликатным образцам контрольно-эталонной лаборатории опытного завода ИОНХП АН УССР. Растворы красителей готовили растворением соответствующей навески в *бн* соляной кислоте.

Экстракция хлоргаллата АЗ I, АЗ II и МГ из солянокислой среды. Из использованных органических растворителей дибромэтан, хлороформ, бромоформ, бензол и его гомологи, трихлорэтилен, эфир, четыреххлористый углерод, хлорбензол и сложные эфиры уксусной кислоты не экстрагируют тройные соединения галлия и простую соль красителя-реагента. Дихлорэтан хорошо извлекает соединение, но оптическая плотность экстракта простой соли реагента оказалась недопустимо высокой. Более применимыми оказались бинарные смеси 1,2-дихлорэтана с некоторыми из названных растворителей (табл. 1).

Сопоставление данных, приведенных в таблице 1, говорит в пользу бинарной смеси дихлорэтан-трихлорэтилен. Для АЗ I эта смесь была применена с отношением компонентов 2:1, в случае же с АЗ II и МГ—та же смесь с отношением 3:2.

Таблица 1

Выбор экстрагента для извлечения хлоргаллата АЗ I, АЗ II и МГ из солянокислой среды

Система	Экстрагент	$D_{\text{хол.}}$	$D_{\text{диф.}}$	
6 н НСl [Ca] = $7,15 \cdot 10^{-6}$	АЗ I ($\lambda_{\text{макс.}} = 645 \text{ нм}$)	дихлорэтан	0,67	0,39
		дихлорэтан : дибромэтан 1 : 1	0,18	0,30
		дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 1	0,14	0,26
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,24	0,30
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,06	0,19
		дихлорэтан : бензол 3 : 1	0,20	0,27
		дихлорэтан : хлорбензол 3 : 1	0,29	0,19
дихлорэтан : трихлорэтилен 2 : 1	0,09	0,24		
АЗ II ($\lambda_{\text{макс.}} = 655 \text{ нм}$)	дихлорэтан	0,57	1,1	
	дихлорэтан : трихлорэтилен 7 : 3	0,16	0,45	
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,07	0,30	
	дихлорэтан : дибромэтан 1 : 1	0,10	0,41	
	дихлорэтан : хлороформ 1 : 1	0,12	0,39	
	дихлорэтан : бромоформ 1 : 1	0,16	0,38	
	дихлорэтан : бутилацетат 5 : 1	0,21	0,41	
дихлорэтан : бензол 7 : 3	0,12	0,35		
МГ ($\lambda_{\text{макс.}} = 655 \text{ нм}$)	дихлорэтан	0,53	0,77	
	дихлорэтан : трихлорэтилен 1 : 1	0,06	0,25	
	дихлорэтан : трихлорэтилен 2 : 1	0,24	0,55	
	дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,12	0,61	
	дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 1	0,28	0,61	
	дихлорэтан : четыреххлористый углерод 3 : 2	0,04	0,29	
дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,64	0,60		

С повышением кислотности извлечение соединения в органическую фазу увеличивается при одновременном снижении оптической плотности экстракта «холостого». Наибольшие дифференциальные значения оптической плотности для экстрактов хлоргаллатов исследуемых красителей наблюдаются при экстракции из 5,5—6,5 н по соляной кислоте водной фазы (рис. 1, 2, 3). Максимумы на полученных спектрах поглощения наблюдаются при 645 нм для соединения АЗ I и при 655 нм для соединений с АЗ II и МГ. Оптическая плотность экстрактов «холостых» для АЗ I, АЗ II и МГ равна 0,09; 0,13; 0,12.

Оптимальную концентрацию реагентов в водной фазе определяли методом насыщения. Для АЗ I и АЗ II она оказалась равной $6,4 \cdot 10^{-4}$ М, а для МГ— $1,2 \cdot 10^{-3}$ М. Равновесие при экстракции для систем, содержащих АЗ I и АЗ II, достигается в течение 1 минуты. Воспроизводимые данные для системы, содержащей МГ, получаются при встряхивании в течение 5 минут. Практически количественное, однократное извлечение образующегося тройного соединения имеет место при отношении фаз 1:1. Объем каждой из них 10 мл.

Прямолинейная зависимость между концентрацией галлия в водной фазе и оптической плотностью экстрактов, содержащих образующиеся ионные ассоциаты, наблюдается в интервале 0,02—1,0 мкг для АЗ I, 0,02—4,0 для АЗ II и 0,1—5,0 мкг Ga/мл для МГ.

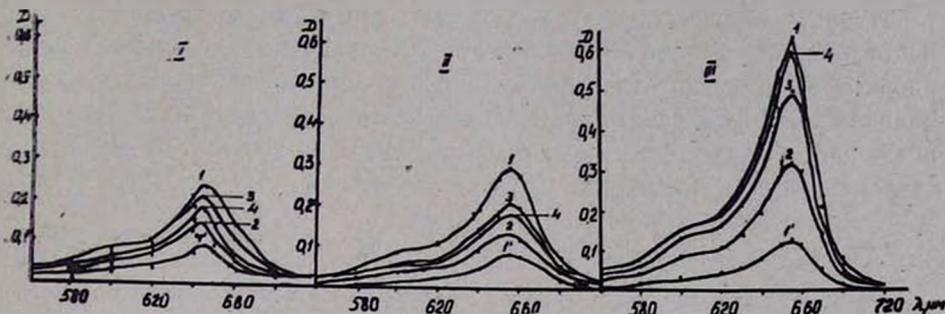


Рис. 1. Спектры поглощения дихлортан-трихлорэтиленовых экстрактов хлоргаллата I — АЗ I: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5 и 7 н HCl; 1' — тоже для экстракта красителя при 6 н HCl; [Ga] = $7,15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $6,4 \cdot 10^{-4}$ М. II — спектры поглощения экстрактов хлоргаллата АЗ II: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5, 7 н HCl; 1' — тоже для экстракта красителя при 6 н HCl; [Ga] = $7,15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $3,2 \cdot 10^{-4}$ М. III — спектры поглощения экстрактов хлоргаллата МГ: 1, 2, 3, 4—6, 4, 5, 7 н HCl; 1' — тоже для экстракта красителя при 6 н HCl; [Ga] = $7,15 \cdot 10^{-6}$ М, [Кр] = $1,2 \cdot 10^{-3}$ М.

Средние значения кажущихся коэффициентов молярного погашения экстрактов образующихся ассоциатов галлия, рассчитанные на основании данных калибровочного графика, равны: $3,2 \cdot 10^4$, $5,5 \cdot 10^4$ и $8,5 \cdot 10^4$ для АЗ I, АЗ II и МГ, соответственно.

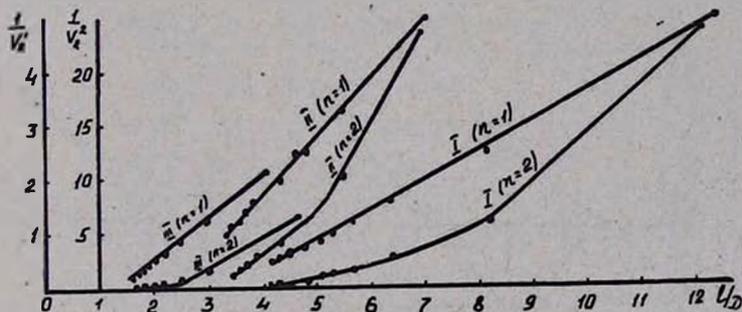


Рис. 2. Определение молярного отношения ацидокомплекса галлия к катиону красителя методом прямой линии Асмуса: I — АЗ I; II — АЗ II; III — МГ, при $n = 1$ функция прямолинейная.

По-видимому, отмеченную разницу в чувствительности исследованных реагентов следует объяснить различной степенью метилирования этих производных тионина. Последовательное замещение атома водорода в аминных группах на метильный радикал повышает молекулярный вес органического катиона и способствует увеличению его гидрофобности.

Молярное отношение катиона реагента к хлоргаллат-аниону в экстрагируемом соединении устанавливали тремя различными спектро-

фотометрическими методами. На изомольной диаграмме состав—оптическая плотность экстремальной точке соответствует отношение компонентов, равное 1:1 (рис. 2). Аналогичные данные были получены методом Асмуса (рис. 3) и методом сдвига равновесия (рис. 4). Согласно литературным данным, более целесообразно при подборе условий, кислотность раствора регулировать кислотой с кислородным анионом, не реакционноспособным по отношению к катиону красителя, а концентрацию аниона-адденда создавать нейтральной солью. Этот прием даст возможность найти наилучшие для данного определения условия и откроет новые возможности повышения избирательности [3].

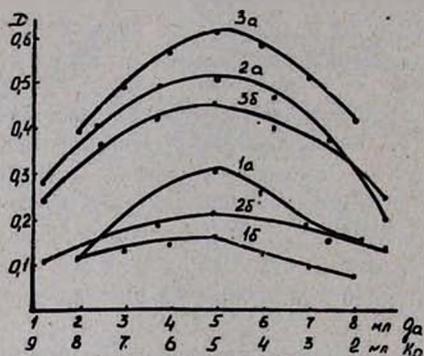


Рис. 3. Определение мольного отношения анионного комплекса галлия к катиону красителя методом изомольных серий: 1а, 16—АЗ I, суммарная мольная концентрация $1,43 \cdot 10^{-4}$, $7,15 \cdot 10^{-5}$; 2а, 26—АЗ II, суммарная мольная концентрация $1,14 \cdot 10^{-4}$, $5,72 \cdot 10^{-5}$; 3а, 36—МГ, суммарная мольная концентрация $1,14 \cdot 10^{-4}$, $1,43 \cdot 10^{-4}$ М.

Поэтому были изучены возможности экстракции галлия из сернокислой среды в присутствии хлорид- или бромид-ионов, а также из бромистоводородной среды.

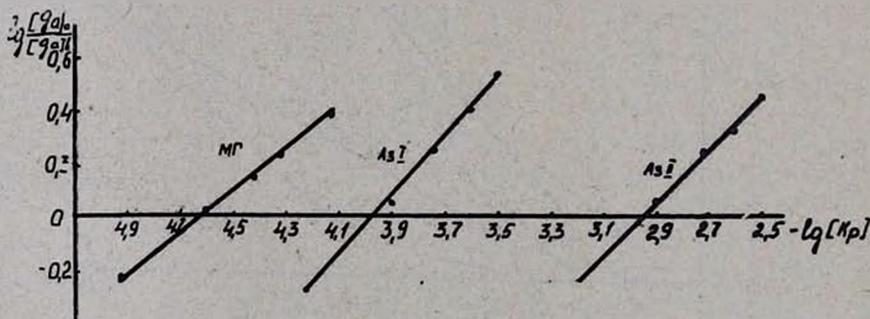


Рис. 4. Определение мольного отношения анионного комплекса галлия к катиону красителя методом сдвига равновесия.

Экстракция галогенгаллата АЗ I, АЗ II и МГ из сернокислой и бромистоводородной среды. Необходимую кислотность создавали добавлением соответствующего количества серной кислоты. Хлор- или бромгаллат-анионы получали добавлением в водную фазу хлорида натрия или бромидка калия. При выборе оптимальной концентрации кислоты или лиганда концентрация одного из них поддерживалась постоянной. Наибольшее извлечение соединений хлоргаллата и бромгаллата с МГ наблюдалось при кислотности 6—7 М (рис. 5). Спектры поглощения эк-

страктов аналогичны ранее полученным (рис. 1). Экспериментальные данные, касающиеся выбора наиболее эффективного экстрагента, приведены в таблице 2.

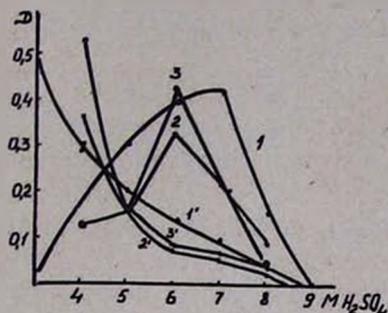


Рис. 5. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов галогенгаллатов метиленового голубого (среда сернистая) от кислотности водной фазы: 1 — хлоргаллата $[NaCl] = 0,6 M$; 1' — красителя $[NaCl] = 0,6 M$; 2 — бромгаллата $[HBr] = 0,35 M$; 2' — красителя $[HBr] = 0,35 M$; 3 — бромгаллата: $[KBr] = 0,5 M$; 3' — красителя $[KBr] = 0,5 M$ $[Ga] = 7,15 \cdot 10^{-6} M$.

Из данных таблицы 2 следует, что наиболее пригодным экстрагентом для тройного соединения галлия с МГ является дихлорэтан. Однако он извлекает заметное количество простой соли красителя. Использование соответствующих бинарных смесей дихлорэтана с бензолом и некоторыми хлорсодержащими растворителями, как-то: трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом и хлороформом снижает оптическую плотность экстрактов как «холостого» опыта, так и соединения. Поэтому предпочтение было отдано бинарной смеси дихлорэтан—трихлорэтилен (5:1).

Таблица 2

Выбор экстрагентов для извлечения галогенгаллатов МГ из сернистой и бромистоводородной среды $[Ga] = 7,15 \cdot 10^{-6} M$

Ре-агент	Система	Э к с т р а г е н т	$D_{хол.}$	$D_{диф.}$
Метиленовый голубой	NaCl 3,0 M H ₂ SO ₄ 7,0 M	дихлорэтан	0,30	0,60
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,07	0,37
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 2	0,04	0,15
		дихлорэтан : трихлорэтилен 5 : 1	0,10	0,44
		дихлорэтан : бензол 5 : 1	0,10	0,40
		дихлорэтан : четыреххлористый углерод 5 : 1	0,07	0,35
	KBr 0,5 M H ₂ SO ₄ 6,0 M	дихлорэтан	0,09	0,44
		дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,05	0,19
		дихлорэтан : трихлорэтилен 3 : 1	0,03	0,11
	HBr 6,0 M	дихлорэтилен	0,54	0,40
		дихлорэтан : дибромэтан 3 : 1	0,19	0,15
		дихлорэтан : хлороформ 3 : 1	0,30	0,20

Для извлечения бромгаллата метиленового голубого из сернистой среды был применен дихлорэтан, обладающий явными преимущест-

вами по сравнению с бинарными смесями: дихлорэтан—хлороформ и дихлорэтан—трихлорэтилен.

Данные по экстракции из бромистоводородной водной фазы говорят о том, что этот вариант вряд ли может быть рекомендован как в виду высокого значения холостых, так и по причине низкой оптической плотности экстрактов тройного соединения.

Исследование экстракции хлор- и бромгаллата с АЗ II и АЗ I из сернокислрой и бромистоводородной среды показало, что при извлечении соответствующих соединений с АЗ II получают недопустимо высокие значения для «холостых» опытов, а оптическая плотность тройного соединения экстрактов АЗ I в указанных условиях настолько низка, что не может обеспечить достаточную чувствительность определения. Поэтому для полноты исследования была изучена избирательность экстракции ионных ассоциатов МГ из солянокислой и сернокислой среды (табл. 3).

Таблица 3
Избирательность экстракции хлоргаллата
с МГ [Ga] = $1,43 \cdot 10^{-6}$ М

Элемент	Солянокислая среда	Сернокислая среда
	$K = (\text{ион})^* / [\text{GaCl}_4^-]$, мг	$K = (\text{ион}) / [\text{GaCl}_4^-]$, мг
Al	5200	600
Zn	7000	12000
Ca	87000	3000
Mg	14000	3000
Mn	1200	2500
As(V)	4600	1000
As(III)	4600	100
Sb(V)	80	мешает
Sb(III)	3500	мешает
Cu	300	110
Ni	3000	265
Sc	3100	30
Zn	3300	30
Tl(III)	35	мешает
Te(IV)	15	мешает
Se(IV)	800	150
Y	80	мешает
Co	3000	110
Cd	15000	620
Be	1500	30
Ge	200	мешает
SO ₄	4000	—
Au(III)	мешает	мешает
Fe(III)	мешает	мешает

* Концентрация постороннего иона, не мешающая определению.

В отличие от существующего в литературе мнения, избирательность экстракции хлоргаллата метиленового голубого из солянокислой среды значительно выше избирательности извлечения хлоргаллата МГ из сернокислой водной фазы. Экстракция из солянокислой среды имеет и дру-

гие преимущества: сравнительно низкое значение оптической плотности экстрактов «холостых» опытов, легкая и быстрая разделяемость фаз и более высокое дифференциальное значение оптической плотности экстракта соединения благодаря чему чувствительность определения галлия МГ в разработанных условиях не уступает ранее описанным.

Из всего вышеизложенного следует, что из исследованных тиазино-вых красителей наибольший практический интерес представляет экстракционно-фотометрическое определение галлия МГ (тетраметилтионинном) в солянокислой среде.

**ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԱՑԻԴԱԿՈՄՊԼեՔՍԵՆՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱ
ԹԻՈՆԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐՈՎ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ն. ԳՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է հալոգենազայատների էքստրակցիան թիազինային շարքի հիմնային ներկերով՝ դիմեթիլթիոնինով, տրիմեթիլթիոնինով, տետրամեթիլթիոնինով, Գտնված են համապատասխան հոսակի միացությունների գոյացման և էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, էքստրագենտը, ռեագենտի կոնցենտրացիան և այլն:

Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքի ենթարկվելու սահմանները և հաշված են գոյացող իոնական ասոցիատների էքստրակտների լուսակլանման մոլային գործակիցների միջին արժեքները $\Sigma = 3,2 \cdot 10^4$, $5,5 \cdot 10^4$, $8,5 \cdot 10^4$,

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ տարբեր եղանակներով որոշված է գալիումի անիոնային կոմպլեքսի մոլային հարաբերությունը ռեագենտի կատիոնին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хуа-Узюй-жу, Хуасюе тунбао, 1963, № 3, 183; РЖХ 1964, 22 Г 103.
2. П. П. Киш, А. М. Букович, ЖАХ, 24, 1653 (1969).
3. И. А. Блюм, И. Т. Соловьян, Г. Н. Шебалкова, Зав. лаб., 27, 950 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+542.952.6+547.495.1

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
 СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

III. СИНТЕЗ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Л. А. АКОПЯН, С. В. ГЕВОРКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

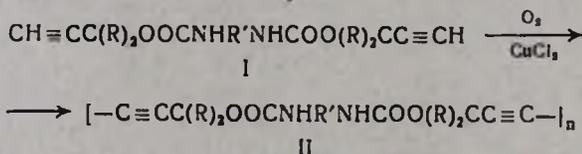
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 24 X 1969

Окислительным сочетанием ацетиленовых *бис*-уретанов и реакцией миграционной сополимеризации синтезированы полиуретаны, содержащие диацетиленовые группировки. Показано, что окислительная дегидрополиконденсация *бис*-уретанов пропаргилового спирта, в отличие от остальных известных *бис*-пропаргиловых производных, приводит к растворимым полимерам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что диацетиленовые соединения с концевыми третичными ацетиленовыми группами (формали и α,γ -диэферы третичных ацетиленовых спиртов), в отличие от дипропаргиловых производных, при окислительном сочетании образуют исключительно растворимые плавкие полимеры. Было сделано предположение, что нерастворимость полимеров, полученных из диацетиленов с первичными концевыми ацетиленовыми группами, связана с побочной окислительной реакцией за счет активного водорода, находящегося в α -положении к тройной связи [1]. В связи с этим представлялось интересным изучить окислительное сочетание *бис*-уретанов ацетиленовых спиртов, приводящее к новому типу полиуретанов, содержащих диацетиленовые группировки.



Окислительную дегидрополиконденсацию проводили методом Хей [2] в пиридиновом растворе в присутствии однохлористой меди при 30°. Окислителем, как и в предыдущих работах, служил кислород. Очистка полимеров включала осаждение разбавленной соляной кислотой, обеспечивающее полное удаление следов катализатора; отсутствие меди во всех случаях установлено аналитически.

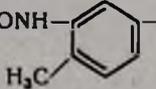
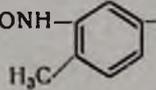
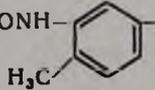
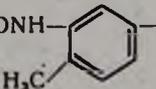
Таблица 1

Некоторые свойства диацетиленовых полиуретанов, синтезированных методом окислительной дегидрополиконденсации

Полиуретаны	Выход, %	Внешний вид	$[\eta]$ в ДМФ	Т. разл., °С	Содержание азота, %	
					найдено	вычислено
$[\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOCOCCH}_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	95,0	Розовый, хлопьевидный	0,49	160	10,20	10,00
$[-\text{C} \equiv \text{CCCH}_2\text{OCONH} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{NHOCOCCH}_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	75,0	Светло-серый, порошкообразный	0,08	116–120	9,85	9,77
$[-\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	37,5	Белый, порошкообразный	0,10	156–162	8,63	8,38
$[-\text{C} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCONH} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{NHOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{C} -]_n$	42,5	Белый, порошкообразный	0,01	85	8,36	8,23

Таблица 2

Некоторые свойства диацетиленовых и ацетиленовых полиуретанов, синтезированных миграционной сополимеризацией диизоцианатов с диацетиленовыми и ацетиленовыми гликолями

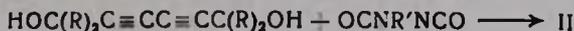
Полиуретаны	Количество			Условия реакции		Выход, %	Т. пл., °С	[η] в ДМФ при 20°
	гликоль, г	изоцианат, г	ДМФ, мл	температура, °С	время, час			
$[-OCH_2C \equiv CC \equiv CCH_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	0,687 0,693	1,049 1,059	2 2	80 80	9,0 25,0	38,0 85,6	130–140* выше 150*	0,14 0,82
$[-OCH_2C \equiv CC \equiv CCH_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	0,763 0,567	1,208 0,897	2 2	80 24	0,5 18,0	сшитый сшитый	— —	— —
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC \equiv CC(CH_3)_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1 1 1	1,01 1,01 1,01	— 2 2	160 130 115	1,0 12,0 12,0	сшитый сшитый 65,8	— — 75–87	— — 0,16
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC \equiv CC(CH_3)_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	1,04 1,04 1,04	2 2 2	125 80 60	3,0 3,5 13,0	68,2 71,9 72,0	216–230 227–235 210–225	— 0,11 —
$[-OCH_2C \equiv CCH_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1 1	1,95 1,95	2 2	80 80	1,5 8,0	34,4 81,8	108–110 116–120	— 0,17
$[-OCH_2C \equiv CCH_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	2,02 2,02 2,02	2 2 2	18 20–80 20–80	2,0 3,0 3,5	64,1 93,6 сшитый	142–148 126–140 —	0,14 0,15 —
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OCONH(CH_2)_6NHOC-]_n$	1	1,18	—	100–130	11,0	35,0	195–205	0,17
$[-OC(CH_3)_2C \equiv CC(CH_3)_2OCONH-$  $-NHOC-]_n$	1 1 1	1,22 1,22 1,22	— 2 2	90 80 80–140	8,0 5,0 10,0	84,4 51,1 сшитый	160–162 185–187 —	0,05 0,08 —

* Температура разложения.

Как и следовало ожидать, окислительное сочетание *бис*-уретанов, полученных из диметилэтилкарбинола и гексаметилен- или 2,4-толуилендиизоцианата (I , $R=CH_3$, $R'=(CH_2)_6$, $C_6H_3CH_3$) приводит к растворимым полимерам II , однако было весьма неожиданным образование растворимых полимеров на основе соответствующих *бис*-уретанов пропаргилового спирта (I , $R=H$, $R'=(CH_2)_6$, $C_6H_3CH_3$); в этом отношении последние резко отличаются от остальных известных *бис*-производных пропаргилового спирта (простые и сложные эфиры, ацетали, амины) [3].

В таблице 1 приведены выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных диацетиленовых полиуретанов, представляющих собой порошкообразные или хлопьевидные вещества, разлагающиеся без плавления.

С целью сравнения свойств, аналогичные диацетиленовые полиуретаны были получены также реакцией миграционной сополимеризации, исходя из диацетиленовых гликолей и диизоцианатов:



В некоторых случаях в зависимости от условий реакции, в частности при повышенной температуре, имела место желатинизация с образованием нерастворимого полимера (табл. 2). Полученные этим путем растворимые полиуретаны, в отличие от полиуретанов, синтезированных методом окислительного сочетания, имеют определенный температурный интервал размягчения и не разлагаются при плавлении. Это обусловлено, по-видимому, образованием при миграционной сополимеризации полимеров исключительно линейного строения, тогда как продукты окислительного сочетания содержат частично макроциклические структуры, придающие полимерам термическую неустойчивость.

В ИК спектрах диацетиленовых полиуретанов, полученных разными методами четко обнаруживаются характеристические частоты поглощения следующих групп: амидной $C=O$ ($1670-1700\text{ см}^{-1}$), $N-H$ ($3300-3330\text{ см}^{-1}$), $C-O-C$ ($1135, 1250-1260\text{ см}^{-1}$), $C\equiv C-C\equiv C$ (2160 см^{-1}).

В таблице 2 приведены результаты синтеза полиуретанов на основе ацетиленовых гликолей—2-бутиндиола-1,4 и 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5. Полученные ацетиленовые полиуретаны термостойки; их температуры плавления лежат выше 100° ; они, в отличие от диацетиленовых полиуретанов плавятся без разложения. Марвелу и сотрудникам [4], судя по вязкостям, удалось получить более высокомолекулярные полимеры из бутиндиола-1,4 с гексаметилен- и толуилендиизоцианатами.

Экспериментальная часть

бис-Уретаны I , $R=H$, $R'(CH_2)_6$, т. пл. 81° и I , $R=CH_3$, $R'=(CH_2)_6$, т. пл. 103° получали по известным прописям [5].

бис-Уретан пропаргилового спирта и 2,4-толуилендиизоцианата. Смесь 4,4 г (0,025 моля) толуилендиизоцианата и 8,4 г (0,15 моля) про-

паргилового спирта нагревали 2 часа при 100° . После отгонки избытка пропагилового спирта получено 6,9 г (95,4%) кристаллического бис-уретана I, $R=H$, $R'=C_6H_5CH_3$ с т. пл. 115° (из CCl_4). Найдено %: N 9,60. $C_{15}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,77.

бис-Уретан диметилэтинилкарбинола и 2,4-толуилендиизоцианата. Смесь 2,4 г (0,014 моля) толуилендиизоцианата и 11,45 г (0,14 моля) диметилэтинилкарбинола кипятили в присутствии 1 капли пиридина 40 часов при $130-135^{\circ}$. После отгонки избытка диметилэтинилкарбинола получено 4,6 г (97,8%) бис-уретана I, $R=CH_3$, $R'=C_6H_5CH_3$ с т. пл. $122-123^{\circ}$ (из CCl_4). Найдено %: N 8,18. $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,22.

Окислительная дегидрополиконденсация бис-уретанов. К раствору 0,2 г однохлористой меди в 20 мл сухого пиридина добавляли 2 г бис-уретана и при интенсивном перемешивании в течение 3 часов через реакционную смесь пропускали сухой кислород со скоростью 45 мл/мин. Полимеры тщательно очищали последовательным осаждением из реакционной смеси водой, из раствора в диметилформамиде разбавленной (1:10) соляной кислотой, и из того же раствора эфиром. Полученные полиуретаны сушили до постоянного веса в вакууме (12 мм) при 54° (табл. 1)

Миграционная сополимеризация диизоцианатов с ацетиленовыми и диацетиленовыми гликолями. Диизоцианат и гликоль в растворе диметилформамида или без растворителя помещали в стеклянные ампулы, продували азотом и запаивали в вакууме. Количества компонентов, температура и время реакции, а также выходы и некоторые физико-химические характеристики полученных полиуретанов приведены в таблице 2. Полимеры очищались двукратным осаждением из растворов в диметилформамиде эфиром, сушились в вакууме (12 мм) при 54° .

ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻԶ ԿՐԿԵԱՊԱՏԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

III. ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

I. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Բ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Երկու եղանակներով՝ պրոպարգիլալկոհոլից, դիմեթիլէթինիլկարբինոլից և հեքսամեթիլեն- ու 2,4-տոլուիլենդիիզոցիանատներից ստացված ացետիլենային բիս-ուրեթանների օքսիդացուցիչ կրկնապատկմամբ, ինչպես նաև նրշված ալկոհոլներից ստացված դիացետիլենային գլիկոլների և նույն դիիզոցիանատների միգրացիոն համատեղ պոլիմերացմամբ, սինթեզված և բնութագրված են դիացետիլենային խմբավորումներ պարունակող պոլիուրեթաններ:

Յույց է տրված, որ ի տարբերություն մնացած հայտնի բիս-պրոպարգիլային ածանցյալների, պրոպարգիլալկոհոլի բիս-ուրեթանների օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսումը հանգեցնում է լուծելի պոլիմերների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
2. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, изд. «Наука», Новосибирск, 1967, стр. 193.
3. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, ОХН, (1963), 1343; В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Изв. АН СССР, ОХН, (1963), 1852; В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Высокомолекуляр. соед., 6, 1570 (1964).
4. C. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
5. S. Peterson, Lieb. Ann., 562, 205 (1949).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ.

LXXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗИНИЙ-ИЛИДОВ С АЛКЕН-2-ИЛЬНОЙ
 И АЛКИН-2-ИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 XII 1969

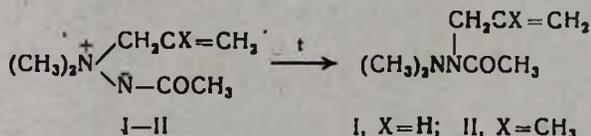
Показано, что гидразиний-илиды, содержащие β,γ -непредельную группу, при нагревании перегруппировываются либо по трехчленному, либо по пятичленному механизму. Установлено, что перегруппировка илидов, содержащих группы с β,γ -тройной связью, сопровождается прототропной изомеризацией.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

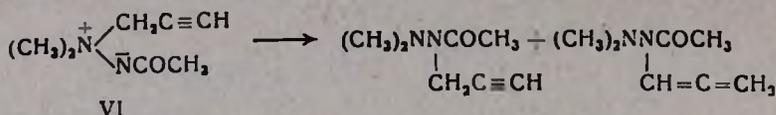
Ранее нами было показано, что гидразиниевые соли, содержащие группы аллильного типа, под действием водной щелочи перегруппировываются по пятичленному циклическому механизму, т. е. с обращением аллильной группы [1].

Вавцонек с сотрудниками установили, что *N,N*-диметил-*N*-бензил-*N'*-ацетил- и *N,N*-диметил-*N*-(*p*-нитробензил)-*N'*-ацетилгидразиний-илиды при нагревании подвергаются перегруппировке с образованием *N,N*-диметил-*N'*-бензил-*N'*-ацетил- и *N,N*-диметил-*N'*-(*p*-нитробензил)-*N'*-ацетилгидразинаов [2].

Исходя из сказанного, нам казалось интересным изучить поведение гидразиний-илидов, содержащих группу аллильного типа. Были подвергнуты нагреванию илиды I—IV. Естественно, что из илидов I и II с симметричной аллильной группой получено только по одному продукту перегруппировки.



Нагревание илида III, содержащего кротильную группу, согласно данным ИК спектра, привело к образованию двух продуктов перегруппировки, один из которых образовался, по-видимому, по механизму, аналогичному предложенному Дженни и Драйем для перегруппировки Стивенса (а) [3], второй—по пятичленному циклическому механизму (б).



Полученные данные свидетельствуют о том, что в этом случае произошла частичная прототропная изомеризация. Не исключена и возможность того, что пропаргильная группа, в отличие от бутин-2-ильной, вовлекается в перегруппировку и по пятичленному циклическому механизму.

Строение всех полученных в работе соединений установлено с помощью данных ИК спектра.

Экспериментальная часть

Четвертичные гидразиниевые соли получены взаимодействием эквимолекулярных количеств *N,N*-диметил-*N'*-ацетилгидразина и соответствующего галоидного соединения в растворе сухого бензола. В случае солей с группами аллильного типа требовалось нагревание при 85—90° в течение 3—5 часов.

Гидразиний-илиды получены по прописи [2]. Выходы и данные элементарного анализа гидразиниевых солей и илидов приведены в таблице.

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-аллил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (I). 10,1 г илида нагревалось при 9 мм. При 93—101° перегналось 8,8 г вещества. Повторной перегонкой получено 8,5 г (85%) *N,N*-диметил-*N'*-аллил-*N'*-ацетилгидразина с т. кип. 77°/5 мм; d_4^{20} 0,9377; n_D^{20} 1,4600; M_{RD} 41,47, вычислено 41,62. Найдено %: С 58,37; Н 9,76; N 20,23. $C_7H_{14}N_2O$. Вычислено %: С 59,15; Н 8,85; N 19,71. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и амидную группы (1672, 3080 cm^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-металлил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (II). 2,2 г илида нагревалось при 15 мм. При 100—133° отогналось 2 г вещества. Повторной перегонкой получено 1,8 (81,8%) *N,N*-диметил-*N'*-металлил-*N'*-ацетилгидразина с т. кип. 69—72°/3,5 мм; d_4^{20} 0,9258; n_D^{20} 1,4606; M_{RD} 44,96; вычислено 46,23. Найдено %: С 61,64; Н 10,31; N 18,35. $C_8H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 61,53; Н 10,25; N 18,95. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и амидную группы (1660, 3085 cm^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-кротил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (III). 7,3 г илида нагревалось при 7 мм. При 88—128° отогналось 6,4 г вещества. Повторной перегонкой получено 6,2 г (84,9%) смеси *N,N*-диметил-*N'*-кротил-*N'*-ацетилгидразина и *N,N*-диметил-*N'*-(метилаллил)-*N'*-ацетилгидразина, перегнавшейся при 80—90°/5 мм. Найдено %: С 61,35; Н 10,71; N 17,89. $C_8H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 61,54; Н 10,25; N 17,94. По данным ГЖХ, смесь состоит из двух веществ. Фракционированием смеси получено 2,6 г фракции 80—83°/5 мм, содержащей, по

Четвертичные гидразиниевые соли и соли

Таблица

Четвертичные гидразиниевые соли $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{NHCOCH}_3 \\ \text{R} = \end{matrix}$	Выход, %	% Cl ⁻ (Br)		% N		Гидразиний-соли $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{NCOCH}_3 \\ \text{R} = \end{matrix}$	Выход, %	% C		% H		% N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	90,0	(35,31)	(35,87)	12,92	12,55	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	92,9	59,52	59,15	9,32	9,85	20,29	19,71
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$	47,4	18,82	18,40	15,02	14,54	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	89,6	61,23	61,53	10,08	10,25	18,36	17,94
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	79,2	18,90	18,44	14,09	14,54	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	92	61,86	61,53	9,57	10,25	17,05	17,94
$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95,0	17,48	17,19	13,75	13,55	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	83,5	63,12	63,52	10,91	10,58	16,32	16,47
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	96,1	(34,83)	(34,04)	12,00	11,91	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	81,8	61,57	62,32	8,55	9,09	17,56	18,18
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	85,6	(36,60)	(36,19)	12,85	12,66	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	84,4	59,27	60,00	8,71	8,57	20,00	20,00

данным ИК спектра, незамещенную винильную группу ($1640, 3080 \text{ см}^{-1}$) и $3,2 \text{ г}$ фракции $83-90^\circ/5 \text{ мм}$, содержащей лишь следы незамещенной винильной группы.

Перегруппировка N,N-диметил-N-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразиний-илида (IV). $8,5 \text{ г}$ илида нагревалось при 10 мм . При $90-115^\circ$ отогналось $7,8 \text{ г}$ вещества. Повторной перегонкой получено $0,4 \text{ г}$ N,N-диметилацетилгидразина с т. кип. $80-81^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4495, идентифицированного с помощью ГЖХ с заводским образцом, и $2,8 \text{ г}$ N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-ацетилгидразина с т. кип. $108^\circ/12 \text{ мм}$, d_4^{20} 0,9289; n_D^{20} 1,4660; MR_D 50,68; вычислено 50,50. Найдено %: С 63,12; Н 10,91; N 16,32. $C_9H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 63,52; Н 10,58; N 16,47. По данным ИК спектра, вещество содержит амидную группу и не содержит незамещенной винильной группы (1670 см^{-1}). Получено также $4,3 \text{ г}$ вещества, перегнавшегося при $100-108^\circ/12 \text{ мм}$, состоящего, по данным ГЖХ, из $0,6 \text{ г}$ ацетилгидразина и $3,7 \text{ г}$ N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразина. Суммарный выход ацетилгидразина $19,6\%$. Суммарный выход N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразина $76,5\%$.

Перегруппировка N,N-диметил-N-(бутин-2-ил)-N'-ацетилгидразиний-илида (V). $8,4 \text{ г}$ илида нагревалось при 8 мм . При $88-98^\circ$ отогналось $7,3 \text{ г}$ вещества. Повторной перегонкой получено 7 г ($83,3\%$) N,N-диметил-N'-(бутадиен-1,2-ил)-N'-ацетилгидразина с т. кип. $88-89^\circ/8 \text{ мм}$; d_4^{20} 0,9598; n_D^{20} 1,4850; MR_D 45,98; вычислено 45,76. Найдено %: С 61,72; Н 9,79; N 17,8. $C_8H_{14}N_2O$. Вычислено %: С 62,33 Н 9,09; N 18,18. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и алленовую группы ($1670, 1690$ и 3080 см^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-N-пропаргил-N'-ацетилгидразиний-илида (VI). $7,6 \text{ г}$ илида нагревалось при 8 мм . При $88-91^\circ$ отогналось 6 г ($78,9\%$) смеси N,N-диметил-N'-пропаргил-N'-ацетилгидразина и N,N-диметил-N'-пропадиен-1,2-ил-N'-ацетилгидразина. При стоянии смесь закристаллизовалась. Найдено %: С 59,65; Н 8,82; N 20,58. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,57; N 20,00. По данным ИК спектра вещество содержит алленовую и ацетиленовую группы ($1965, 2135, 3290-3300 \text{ см}^{-1}$). По данным ГЖХ, вещества находятся в смеси в соотношении 1:1.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՍԱՅԻՆ

ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXII. ԱՎԿԵՆ-2-ԻՎ ԵՎ ԱՎԿԻՆ-2-ԻՎ ԽՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ

ՀԻԲԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԻՆԿՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄ

Ժ. Գ. ԳԵԳԵԼՅԱՆ, Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻԶՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Յույց է տրված, որ β,γ -չհագեցած խումբ պարունակող հիդրազինիումային իլիդները ենթարկվում են վերախմբավորման եռանդամանի կամ հինգանդամանի մեխանիզմով:

Հաստատված է, որ β,γ -նուակի կապեր պարունակող իլիդների վերախմբ-
րավորմանն ուղեկցում է պրոտոտրոպ իզոմերացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. S. Wawzonek, E. Yeakey, J. Am. Chem. Soc., 82, 5718 (1960).
3. E. F. Jeppey, J. Drucey, Ang. Chem., 74, 152 (1962).

ВЛИЯНИЕ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА
 ЭПИХЛОРИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННОГО
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОБУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 V 1969

Исследование влияния сокатализаторов (воды, *n*-пропилхлорметилового эфира, изобутилового спирта, уксусного ангидрида, хлористого ацетила) на состав сополимера эпихлоридрина с ацетонитрилом, полученного под действием изобутилата алюминия, показало, что оно находится почти в пределах ошибок опыта.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Влияние посторонних веществ, присутствующих в малых количествах, в том числе и сокатализаторов, на состав сополимеров почти не исследовано. Согласно данным канадских исследователей [1], пропандиол-1,2, пропандиол-1,3 и бутандиол-1,4 очень мало влияют на состав сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена, полученного под действием эфирата фтористого бора. Присутствующие в реакционной смеси сокатализаторы могут влиять на состав сополимера путем образования нового противоиона при катионной сополимеризации.

Нами исследовано влияние воды, *n*-пропилхлорметилового эфира, изобутилового спирта, уксусного ангидрида и хлористого ацетила на состав сополимера эпихлоридрина и ацетонитрила, полученного под действием изобутилата алюминия.

Эти исследования были интересны и тем, что некоторые из указанных веществ (хлористый ацетил, вода, уксусный ангидрид, пропилхлорметиловый эфир) могут реагировать с изобутилатам алюминия с образованием новых алюминиевых соединений [2], которые могли бы иметь каталитическую активность.

Реакции проведены при 70° под действием 1,5 мол. % изобутилата алюминия и 0,75 мол. % сокатализатора, из расчета на сумму мономеров. Полученные данные приведены в таблице. Количество нитрила в сополимере определено микроанализом азота по методу Дюма и ацидиметрическим титрованием в неводной среде [3] продукта омыления сополимера.

Согласно уравнению реакции омыления сополимера едким кали, получается равное количество амина и ацетата калия:



Таблица

Влияние сокатализаторов на состав сополимера, полученного при сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием изобутилата алюминия при 70°

Сокатализатор	Глубина полимеризации, %	% N в сополимере (метод Дюма)	Мол. % АЦН в сополимере	
			по % N	по данным ацидиметрического титрования
—	—	—	8	—
H ₂ O	22,5	1,07—1,16	7	—
n-C ₃ H ₇ -OCH ₂ Cl	33,0	0,9—0,9	5	4,0
изо-C ₄ H ₉ OH	22,0	1,44—1,41	8	6,0
(CH ₃ CO) ₂ O	31,5	1,42—1,35	8	4,0
(CH ₃ CO) ₂ O	36,5	—	—	3,5
CH ₃ COSCl	20,7	1,19—1,17	7	6,0
CH ₃ COSCl	40,3	—	—	6,0

Типичная кривая титрования дана на рисунке. Как следует из рисунка, до pH 7 происходит нейтрализация свободной щелочи, а до pH 4 титруются соль уксусной кислоты и свободный амин.

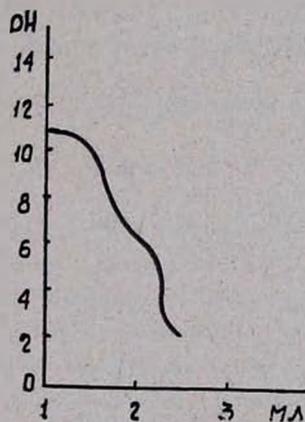


Рис.

С целью проверки, действительно ли получается равное количество амина и соли уксусной кислоты, спиртовый раствор после омыления разделен на две части. Часть (а) оттитрована обычным образом, а часть (б) подкислена серной кислотой; выделенная уксусная кислота перегнана с водяным паром и количество ее определено титрованием [3]. В общем количестве гидролизата определено 0,00049 г экв. уксусной кислоты и 0,0009 г экв. смеси, состоящей из уксуснокислого калия и амина.

Следовательно, получается почти равное количество амина и соли уксусной кислоты.

Как видно из таблицы, количество нитрила, определенного титрованием, немного ниже количества, определенного анализом азота, что, возможно, связано с расходом амина на реакцию образования четвертичных солей вследствие реакции амина с хлорметильной группой элихлоргидрина. Кроме того, в данном случае сокатализаторы очень мало влияют на состав сополимера. Это влияние так мало, что использованные нами методы не дают возможность четко проявить это влияние.

Нам не удалось обнаружить различия в ИК спектрах (в области 700—1800 см^{-1}) сополимеров, полученных с различными сокатализаторами (т. е. изменение концевых групп под влиянием различных катализаторов).

Экспериментальная часть

Реакции проведены ранее описанным методом [2]. Для анализа навеску сополимера около 0,3 г нагревали в колбе с обратным холодильником, закрытым трубкой с натронной известью, в присутствии 1 м метанольного раствора едкого кали в течение 13 часов. Раствор доведен до 100 мл бутанол-гликолевой смесью и проба огтитрована 0,1 м гликоль-бутанольным раствором хлористого водорода потенциометрическим методом.

ՀԱՐԱԿԻՑ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԼՅՈՒՄԻՆՆՈՒՄԻ ԻԶՈՐՈՒՄԻ ԱՍԵՆՏԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴՄԱՄԲ ՍՍԱՅՎԱԾ ԱՅԵՏՈՒՆՏՐԻԼԻ
ԵՎ ԷՊԻՔԼՈՐԻՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՐԴՂԱՐՅԱՆ Լ Ռ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ջրի, ն-պրոպիլբրոմիդի, իզոբուտիլակրոնի, քալանհիդրիդի, ացետիլ բրոմիդի ազդեցությունը զանգվածում 70°-ում ալյումինիումի իզոբուտիլատի ազդամբ ստացված էպիբրոհիդրինի և ացետոնիտրիլի համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա:

Համատեղ պոլիմերների բաղադրությունը հաշվել ենք ազոտի քանակական որոշման (Դյումալի մեթոդով) և համատեղ պոլիմերի օձառացման արգասիքները անշուր միջավայրում թթվով տիտրելով ստացված տվյալների հիման վրա:

Ստացված տվյալներից հետևում է, որ համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա հարակից կատալիզատորների ազդեցությունը շատ փոքր է և համարյա գտնվում է փորձի սխալների սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. P. Blandhard, J. Singh, M. D. Baijal *Cancl.*, J. Chem., 44, (22) 2672 (1966).
2. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 648 (1968).
3. Шанги Р. Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Сомаяджулу, Неводное титрование, Гос. науч. тех. изд. хим. лит. Москва, 1958, стр. 79.

УДК 678.7444.422+678.741.532

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛ- β -N,N-ДИМЕТИЛАМИНОБУТИРАЛЯ
 ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ МЕЖДУ β -N,N-ДИМЕТИЛАМИНО-
 ДИМЕТИЛБУТИРАЛЕМ И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ

Л. З. КАЗАРЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Ц. Х. ВАРДАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 V 1969

Показано, что при взаимодействии β -N,N-диметиламинодиметилбутираля (АБ) с поливинилацетатом (ПВА) в присутствии хлористого водорода (в качестве катализатора) в среде метанола имеют место реакции переацеталирования и перезтерификации с образованием поливиниламинобутиралей. Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции (температурный режим, концентрация катализатора, продолжительность реакции) образуются поливиниламинобутиралы с разным содержанием в них азота (0,2—6%).

Синтезированы β -N,N-диметиламино-, β -пирролидинс- и β -морфолинодиметилбутиралы.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 21.

Известно, что волокна на основе поливинилового спирта, содержащие 0,2—0,7% азота, по свойствам близки к натуральной шерсти и способны окрашиваться [1—7]. Волокна с указанными свойствами получают либо добавлением к исходному поливиниловому спирту заранее синтезированных поливиниламиноацеталей [8—12], либо введением во взаимодействие с аминокеталами готового волокна из поливинилового спирта [13—17]. Показано [18], что при взаимодействии поливинилацетата с ацеталами алифатических альдегидов в присутствии каталитического количества диметилоульфата имеет место обменная реакция, в результате которой получают поливинилацеталы с хорошими выходами.

Интересно было выяснить возможность протекания аналогичной реакции между поливинилацетатом и диалкиламинодиалкилацеталами.

Настоящее сообщение посвящено синтезу поливинил- β -N,N-диметиламинобутираля обменной реакцией между АБ и ПВА в присутствии хлористого водорода. Изучалась скорость реакции в зависимости от продолжительности реакции при различных концентрациях катализатора и температуры. Скорость реакции определялась содержанием аминобутиральных групп (рис. 1, 2).

Строение полимера доказано данными ИК спектрального анализа. В полимере имеются гидроксильные—ОН (3400 см^{-1}) и ацетальные—СОС—($1055—1100 \text{ см}^{-1}$) [21] группы. В спектре отсутствуют частоты, характерные для ацетатных групп.

На рисунке 1 приведено изменение скорости аминоацетилирования в зависимости от продолжительности реакции при различных концентрациях хлористого водорода (соотношение ПВА к АБ 2:1, температура реакции $62 \pm 0,1^\circ$). Полученные данные указывают, что при увеличении продолжительности реакции содержание аминобутиральных групп в полимере возрастает. С целью установления зависимости скорости реакции от концентрации катализатора были поставлены опыты при концентрациях хлористого водорода: 10, 20, 35, 45 и 55 мол. % последнего относительного АБ. Из полученных результатов следует, что скорость реакции возрастает с увеличением концентрации катализатора. Значительное увеличение скорости наблюдается при концентрации катализатора до 45 мол. %, дальнейшее ее повышение не оказывает существенного влияния на увеличение скорости. Так, при 12-часовой продолжительности при концентрации катализатора 10 мол. % содержание аминобутиральных групп составляет 28,27 мол. %; при 20 мол. % — 43,14 мол. %; при 35 мол. % — 54,4 мол. %; при 45 мол. % — 59,19 мол. %; а при 55 мол. % лишь 60,11 мол. %.

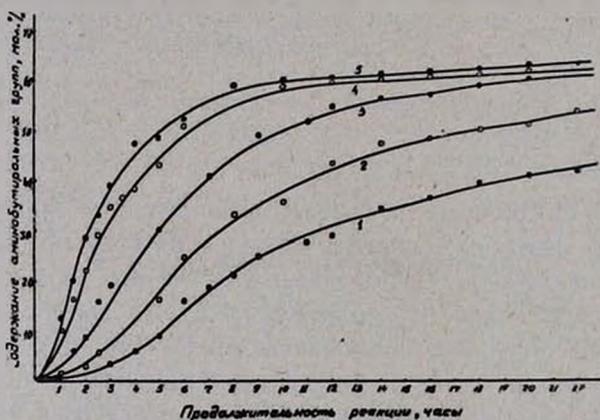
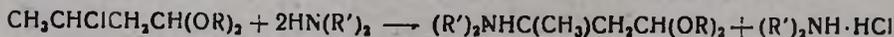


Рис. 1. Зависимость глубины аминоацетилирования от продолжительности реакции: соотношение ПВА к АБ 1:1; $t=62^\circ$, $\text{HCl}/\text{АБ}$: 1—10 мол. %; 2—20 мол. %; 3—35 мол. %; 4—45 мол. %; 5—55 мол. %.

Как следует из рисунка 1 (кр. 3, 4, 5), содержание аминобутиральных групп (в зависимости от концентрации катализатора и продолжительности) вначале увеличивается быстро, достигая 58 мол. % и далее до 63—64 мол. % медленно.

Кинетические кривые (рис. 2) показывают, что повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции.

Синтез β -N,N-диалкиламинодиметилбутиралей осуществлен по рецептуре [19—20] с той разницей, что выделение аминобутиралей из реакционной смеси производится осаждением ледяной уксусной кислотой.



В таблице приведены характеристики синтезированных нами аминоацеталей. Их строение подтверждено данными ИК спектра. В спектрах получено интенсивное поглощение в области $1030-1170 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о наличии характерных ацетальных СОС-групп [21].

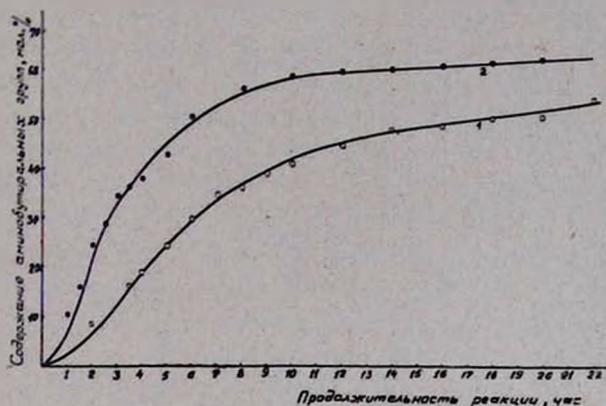


Рис. 2. Зависимость глубины аминоацеталирования от продолжительности реакции: соотношение ПВА к АБ 2:1; HCl: АБ 45 мол. %, температура: 1 — 52°; 2 — 62°.

Экспериментальная часть

18,763 г (0,12 моля) заводского поливинилацетатного лака (сухой остаток 55, содержание мономера 1,3, кислотность 0,053%, вязкость 8,42 *сп*) растворяют в 70 мл метанола, добавляют 9,66 г (0,06 моля) свежеперегнанного АБ и 30 мл метанола, содержащего 2,409 г (0,066 моля) хлористого водорода. Смесь нагревается при постоянном перемешивании и с того момента, когда температура достигает 62°, через определенные промежутки времени в течение 22 часов отбираются пробы для определения в них содержания азота. Отобранная проба взвешивается, нейтрализуется рассчитанным количеством едкого кали, растворенного в метаноле. Фильтрацией отделяется осадок (хлористый калий), выпавший из нейтрализованной пробы после 10-минутного кипячения. Полимер из фильтрата выделяется осаждением эфиром и высушивается в вакууме до постоянного веса. Бесцветный хлопьевидный полимер гигроскопичен, хорошо растворяется при комнатной температуре в воде, в низших спиртах (C_1-C_6), гликоле, диметилформамиде.

Содержание аминобутиральных групп определяется по содержанию азота: титрованием водного раствора полимера кислотой в присутствии метилоранжа.

Остальные опыты проводились в аналогичном порядке с той разницей, что изменялись концентрация катализатора и температура реакции.

Аминоацетали	Выход, %	Т. кип., °С/мм
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	45,2	61/10
 $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	47,4	84/5
 $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	45,4	99/3

* М найдено по содержанию азота.

Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR_D		M^*	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4080	0,9013	$C_8H_{13}O_2N$	45,60	46,30	161,87	161,21
1,4500	0,9636	$C_{10}H_{21}O_2N$	52,80	53,40	187,82	187,385
1,4540	1,0138	$C_{10}H_{21}O_3N$	55,70	55,04	204,4	203,389

Синтез β -N,N-диметиламинодиметилбутирала. Смесь 45 г (1 моля) диметиламина, растворенного на холоду в 100 мл метанола, 76 г (0,5 моля) свежеперегнанного β -Cl-диметилбутирала и 75 г (0,5 моля) безводного йодистого натрия нагревается в металлической бомбе при 90—95°. По истечении 30 часов из реакционной смеси отгоняется метанол. К остатку прибавляется 60 г (1 моля) ледяной уксусной кислоты. Выпавшая соль отделяется отсасыванием, промывается абсолютным эфиром, и при охлаждении растворяется в концентрированном растворе водной щелочи. Выделившийся аминобутираль экстрагируется эфиром. После сушки и удаления эфира получено 34,8 г (43%) β -N,N-диметиламинодиметилбутирала с т. кип. 61°/10 мм; d_4^{20} 0,9013; n_D^{20} 1,4080; M_{RD} 45,60, вычислено 46,30; M 161,87, вычислено 161,21. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1030—1160 cm^{-1}) группы.

Синтез β -пирролидинодиметилбутирала. Опыт проводился аналогично предыдущему с той разницей, что реакция осуществлялась при перемешивании при атмосферном давлении. Описанным путем синтезированы также β -морфолинодиметилбутираль.

**ՊՈԼԻՎԻՆԻԼ- β -N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԴԻՄԵԹԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ԵՎ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԻՋԵՎ
ՐԵԹԱՑՈՂ ՓՈՒԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՎ**

Լ. Չ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ և Ծ. Խ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ մեթանոլի միջավայրում թրորաշրածնի ներկայությամբ β -N,N-դիմեթիլամինադիմեթիլբուտիրալի և պոլիվինիլացետատի փոխադրմամբ տեղի է ունենում վերացնողման և վերաէսթերացման ռեակցիա, որի հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են պոլիվինիլամինաբուտիրալներ: Հաստատված է, որ նայած ռեակցիայի պայմանների, ստացվում են տարբեր պարունակությամբ՝ 0,2—6% ազոտ պարունակող պոլիվինիլամինաբուտիրալներ:

Վերոհիշյալ ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրության համար սինթեզվել ենք β -N,N-դիմեթիլամինա-, β -պիրոլիդինա- և β -մորֆոլինադիմեթիլբուտիրալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат., J., 7910 ('55) 26/X [С. А., 52, 740с (1958)].
2. Пат. США, 2890927, 16/V1 1959 [С. А., 54, P 11503i (1960)].
3. Пат. ФРГ, 1006384, 18/IV 1957 [С. А., 54, 2775a (1960)].
4. Англ. пат. 893833, 27/V 1959 [С. А., 54, P 916g (1960)].
5. Яп. пат., J. 8116 (60) 29/VI [С. А., 57, P 7485d (1962)].

6. Англ. пат., 896244, 16/V 1962 [С. А., 57, 100691 (1962)].
7. Пат. США, 3142532, 28/VII 1964 [С. А., 62, 5378h (1965)].
8. *M. Matsumoto*, J. Pol. Sci., 23, 617, 634 (1957).
9. Яп. пат., J. 3319¹ ('56), 7/V [С. А., 51, P 10921g (1957)].
10. *E. Taeotsu, M. Hasaka*, Chem. High. Pol., 1958, 15, 155, 186—190.
11. Яп. пат., J. 1665 ('58), 11/III [С. А., 52, P 21144b (1958)].
12. *T. Eguchi, M. Matsumoto*, Kobunshi Kagari, 15, 1865, 1957 [С. А., 54, 954c (1960)].
13. Яп. пат., J. 10368 ('57), 12/XII [С. А., 52, 21143d (1958)].
14. Яп. пат., J. 7363 ('55), 14/X [С. А., 52, P 740a (1958)].
15. Яп. пат., J. 10889 ('60), 10/VIII [С. А., 55, 8881c (1961)].
16. Пат. США. 2960384, 15/XI 1960 [С. А., 55, 12873n (1961)].
17. Яп. пат., J. 15390 ('60), 14/X [С. А., 55, 4002a (1961)].
18. *Л. З. Казарян, Т. О. Запросян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 37 (1960).
19. *C. Mannich, Ph. Horkhelmer*, Agr. Parm., 1926, 167.
20. *Bellsteins Handbuch, Der Organische Chemie*, 1, 663 (1918).
21. *K. Fujiki, M. Dalgaku, Nogakubu Kenkyu Hokoku*, No/5. 67 [С. А., 61, 3820c (1963)].

НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ
 3-ХЛОР-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

А. А. АРОЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и В. В. ЛЕДЯЕВ

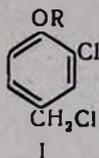
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XI 1969

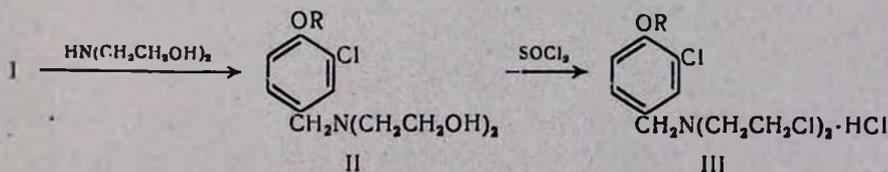
Изучена реакция хлорметилирования *o*-хлоралкоксибензолов в уксусноуксислой среде. Полученные 3-хлор-4-алкоксибензилхлориды использованы для синтеза некоторых производных бис-(β-хлорэтил)амин и ряда третичных аминов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 2

В предыдущей работе сообщалось о хлорметилировании *o*-хлоралкоксибензолов в безводном хлороформе с применением параформа и хлористого цинка [1]. Этот метод обеспечивал хорошие выходы 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов (1) (65—70%) для первых двух представителей: метокси- и этоксипроизводных.

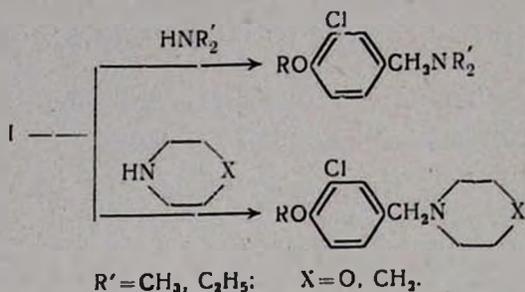


С увеличением алкоксильного радикала выходы резко снижались до 30—20%. С целью обеспечения хороших выходов и для остальных 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов реакция хлорметилирования проводилась в среде ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре с последующим нагреванием при 100° [2]. Согласно этой методике, были получены 3-хлор-4-алкоксибензилхлориды (1), из которых в настоящем сообщении впервые описываются производные с R = *изо*-C₃H₇, *изо*-C₄H₉, *изо*-C₅H₁₁. При взаимодействии последних с диэтаноломином получены соответствующие производные бис-(β-оксиэтил)амин (II), которые далее обработкой хлористым тионилем были переведены в гидрохлориды N-(3-хлор-4-алкоксибензил)-N-бис-(β-хлорэтил)аминов (III).



Синтез этих соединений преследовал цель испытания их канцерогенных свойств.

3-Хлор-4-алкоксибензилхлориды были использованы также для получения ряда других третичных аминов и их гидрохлоридов. С этой целью они были введены в реакцию с диметил- и диэтиламинами, пиперидином и морфолином:



С целью испытания биологических свойств обработкой аминов насыщенным эфирным раствором хлористого водорода получены их кристаллические гидрохлориды.

Экспериментальная часть

3-Хлор-4-изопропоксibenзилхлорид. Через перемешиваемую смесь 77,3 г (0,5 моля) 2-изопропоксхлорбензола, 67,5 г (0,9 моля) формалина и 200 мл ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Перемешивание продолжают еще 4 часа с нагреванием при 100—110°. По охлаждении смесь выливают в ледяную воду, экстрагируют бензолом и экстракт высушивают над сернистым натрием. После отгонки растворителя 3-хлор-4-изопропоксibenзилхлорид перегоняют в вакууме. Выход 94,5 г (71,9%); т. кип. 135—137°/2 мм; d_4^{20} 1,1918; n_D^{20} 1,5402; M_{R_D} 57,70, вычислено 56,16. Найдено %: С 55,11; Н 5,24; Cl 32,53. $C_{10}H_{13}Cl_2O$. Вычислено %: С 54,72; Н 5,52; Cl 32,30.

3-Хлор-4-изобутоксibenзилхлорид. Получен аналогично из 92 г (0,5 моля) 2-изобутоксхлорбензола, 67,5 г (0,9 моля) формалина и 200 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 85,4 г (73,3%); т. кип. 145—147°/1 мм; d_4^{20} 1,1519; n_D^{20} 1,5321; M_{R_D} 62,73, вычислено 60,77. Найдено %: С 57,40; Н 5,82; Cl 30,61. $C_{11}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: С 57,22; Н 5,93; Cl 30,32.

3-Хлор-4-изоамилоксibenзилхлорид. Получен вышеописанным методом из 99 г (0,5 моля) 2-изоамилоксхлорбензола и 67,5 г (0,9 моля) формалина в 200 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 79,3 г (64,2%); т. кип. 153—155°/1 мм; d_4^{20} 1,1188; n_D^{20} 1,5262; M_{R_D} 67,84, вычислено 65,39. Найдено %: С 58,09; Н 6,81; Cl 28,45. $C_{12}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: С 58,02; Н 6,52; Cl 28,68.

N-(3-Хлор-4-изопропоксибензил)-*N*-бис-(β-оксиэтил)амин. Смесь 10,9 г (0,05 моля) 3-хлор-4-изопропоксибензилхлорида, 10,5 г (0,1 моля) диэтанолamina и 50 мл диоксана нагревают при 90—100° в течение 3 часов. Раствор диоксана сливают с образовавшегося гидрохлорида диэтанолamina, отгоняют диоксан и остаток перегоняют в вакууме. Выход 25,8 г (75,7%); т. кип. 216—218°/1 мм; т. пл. 76—77°. Найдено %: N 4,56; Cl 12,11. C₁₄H₂₂ClNO₃. Вычислено %: N 4,87; Cl 12,32.

N-(3-Хлор-4-изобутоксибензил)-*N*-бис-(β-оксиэтил)амин. Получен аналогично из 11,6 г (0,05 моля) 3-хлор-4-изобутоксибензилхлорида и 10,5 г (0,1 моля) диэтанолamina в 50 мл диоксана. Выход 9,7 г (64,2%); т. кип. 224—226°/1 мм; d_4^{20} 1,1680; n_D^{20} 1,5340; M_{rD} 80,27, вычислено 81,37. Найдено %: N 4,91; Cl 11,85. C₁₅H₂₄ClNO₃. Вычислено %: N 4,64; Cl 11,75.

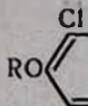
N-(3-Хлор-4-изоамилоксибензил)-*N*-бис-(β-оксиэтил)амин. Получен вышеописанным способом из 12,4 г (0,05 моля) 3-хлор-4-изоамилоксибензилхлорида и 10,5 г (0,1 моля) диэтанолamina в 50 мл диоксана. Выход 12,5 г (79,1%); т. кип. 228—230°/1 мм; d_4^{20} 1,1215; n_D^{20} 1,5282; M_{rD} 86,75, вычислено 85,98. Найдено %: N 4,28; Cl 11,31. C₁₆H₂₆ClNO₃. Вычислено %: N 4,44; Cl 11,23.

Гидрохлорид *N*-(3-хлор-4-изопропоксибензил)-*N*-бис-(β-хлорэтил)-аминa. К раствору 7,2 г (0,025 моля) II (R=изо-C₃H₇) в 100 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении прикапывают 37,6 г (0,32 моля) хлористого тионила. Продолжая перемешивание, смесь нагревают при 70—80° в течение 12 часов. После остывания до комнатной температуры из смеси при растирании выпадает обильный осадок. Его фильтруют, промывают безводным эфиром и перекристаллизовывают из этанола. Выход 6,2 г (70,4%); т. пл. 126—128°. Найдено %: N 4,11; Cl 40,62. C₁₄H₂₁Cl₄NO. Вычислено %: N 3,99; Cl 40,38.

Гидрохлорид *N*-(3-хлор-4-изобутоксибензил)-*N*-бис-(β-хлорэтил)-аминa. Получен аналогично из 7,7 г (0,025 моля) II (R=изо-C₄H₉) и 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила в 50 мл безводного бензола. Выход 6,5 г (68,4%); т. пл. 106—107°. Найдено %: N 3,58; Cl 38,63. C₁₅H₂₃Cl₄NO. Вычислено %: N 3,84; Cl 38,84.

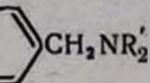
Гидрохлорид *N*-(3-хлор-4-изоамилоксибензил)-*N*-бис-(β-хлорэтил)-аминa. Получен вышеописанным методом из 7,9 г (0,025 моля) II (R=изо-C₅H₁₁) и 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила в 50 мл бензола. Выход 8,3 г (87,6%); т. пл. 137—138°. Найдено %: N 3,54; Cl 37,29. C₁₆H₂₅Cl₄NO. Вычислено %: N 3,69; Cl 37,41.

N-(3-хлор-4-алкоксибензил)-*N,N*-диалкиламины. В колбу помещают 0,1 моля 3-хлор-4-алкоксибензилхлорида, 30 мл безводного бензола и при охлаждении приливают 0,25 моля вторичного амина. Смесь оставляют на ночь, затем нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов, обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго и отделяют бензольный слой. К водному слою при перемешивании и охлаждении приливают концентрированный раствор едкого натра до ще-



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	CH ₃	73,4	107—108/3	C ₁₀ H ₁₄ ClNO	1,1174
C ₂ H ₅	CH ₃	74,6	103—105/1	C ₁₁ H ₁₆ ClNO	1,0705
C ₃ H ₇	CH ₃	73,1	128—130/1	C ₁₃ H ₁₈ ClNO	1,0502
<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	78,0	130—131/1	C ₁₃ H ₁₈ ClNO	1,0420
C ₄ H ₉	CH ₃	80,5	134—136/1	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	1,0689
C ₅ H ₁₁	CH ₃	71,6	148—150/1	C ₁₄ H ₂₂ ClNO	1,0244
CH ₃	C ₂ H ₅	84,2	130—131/2	C ₁₂ H ₁₆ ClNO	1,0577
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67,8	120—121/1	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	1,0393
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	66,5	141—142/1	C ₁₄ H ₂₂ ClNO	1,0205
<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	72,5	142—144/1	C ₁₄ H ₂₂ ClNO	1,0176
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	67,1	170—172/3	C ₁₅ H ₂₄ ClNO	1,0114
<i>н.зо.</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	87,2	134—135/0,5	C ₁₅ H ₂₄ ClNO	1,0043
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	63,4	165—167/1	C ₁₆ H ₂₆ ClNO	1,0138

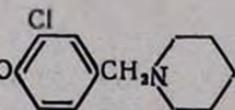
Таблица 1



d_4^{20}	M_{RD}		А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлорида, °С
	найде-но	вычис-лено	С		Н		N		
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
1,5348	55,62	55,23	60,20	60,12	7,25	7,06	7,32	7,01	197—198
1,5731	65,79	59,85	61,53	61,82	7,80	7,54	6,74	6,54	184—185
1,5172	65,63	64,46	63,25	63,29	7,85	7,97	6,28	6,15	156—158
1,5161	66,03	64,46	62,97	63,29	7,61	7,97	5,88	6,15	182—184
1,5208	68,85	69,08	64,81	64,58	8,46	8,34	5,85	5,79	154—156
1,5148	75,27	73,70	65,84	65,75	8,89	8,67	5,41	5,48	169—170
1,5228	64,82	64,47	63,15	63,28	8,01	7,96	6,33	6,15	206—207
1,5451	73,55	69,08	64,86	64,58	8,07	8,34	5,65	5,70	189—190
1,5112	74,39	73,70	65,42	65,75	8,36	8,66	5,33	5,47	167—168
1,5108	75,29	73,70	66,11	65,75	8,91	8,66	5,79	5,47	177—179
1,5098	79,76	78,32	66,72	66,79	8,77	8,96	4,98	5,19	136—138
1,5072	79,98	78,32	67,13	66,79	9,29	8,96	5,45	5,19	175—176
1,5082	83,49	82,94	67,98	67,72	9,28	9,23	4,82	4,93	163—165

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
CH ₃	73,5	133—135/1	C ₁₃ H ₁₈ CINO	1,1283
C ₂ H ₅	78,2	140—141/1	C ₁₄ H ₂₀ ClHO	1,0861
C ₃ H ₇	75,6	152—153/1	C ₁₅ H ₂₂ CINO	1,0722
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	79,1	148—152,1	C ₁₅ H ₂₂ CINO	1,0656
C ₄ H ₉	80,3	163—165/1	C ₁₆ H ₂₄ CINO	1,0389
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	83,3	167—169/1	C ₁₆ H ₂₄ CINO	1,0498
C ₅ H ₁₁	84,8	175—177/1	C ₁₇ H ₂₆ CINO	1,0455

Таблица 2

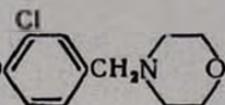


n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, °С
	найде- но	вычис- лено	С		Н		N		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1,5481	67,51	66,88	65,24	65,09	7,48	7,56	5,49	5,84	232—233
1,5642	75,10	71,50	66,60	66,27	7,90	7,94	5,33	5,52	198—199
1,5311	77,29	76,12	66,99	67,30	7,96	8,28	4,92	5,23	178—180
1,5310	77,76	76,12	67,35	67,30	8,11	8,28	5,53	5,23	199—201
1,5002	79,82	80,74	68,13	68,21	8,50	8,58	4,69	4,97	172—174
1,5258	82,38	80,74	68,38	68,21	9,06	8,58	4,94	4,97	203—205
1,5236	86,52	85,36	69,17	69,01	9,00	8,86	4,42	4,73	166—167

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
C_1H_3	77,8	*	$C_{12}H_{16}ClNO_2$	—
C_2H_5	67,5	153—155/1	$C_{13}H_{18}ClNO_2$	**
C_3H_7	74,5	161—162/1	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	1,1243
<i>изо</i> - C_3H_7	77,8	163—165/1	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	1,1212
C_4H_9	80,8	168—170/1	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	1,1121
<i>изо</i> - C_4H_9	83,9	176—177/1	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	1,0995
C_5H_{11}	89,7	178—180/1	$C_{16}H_{24}ClNO_2$	1,0886

* Т. пл. 75—76°; ** Т. пл. 45—46°.

Таблица 3



№	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. гидрoхлoидa, °С
	найдеho	вычислено	С		Н		N		
			найдеho	вычислено	найдеho	вычислено	найдеho	вычислено	
—	—	—	59,49	59,64	6,79	6,67	5,44	5,79	241—242
—	—	—	61,06	61,02	7,28	7,09	5,40	5,47	215—216
1,5330	74,47	73,14	62,65	62,33	7,90	7,47	5,42	5,19	193—195
1,5317	74,53	73,14	62,49	62,33	7,17	7,47	5,31	5,19	220—221
1,5262	78,36	77,76	63,40	63,51	7,60	7,81	4,58	4,94	173—175
1,5278	79,46	77,76	63,34	63,51	7,91	7,81	5,02	4,94	212—214
1,5249	83,83	82,38	64,81	64,52	7,87	8,12	4,63	4,70	185—186

лочной реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сернохлоридом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

N-(3-Хлор-4-алкоксибензил)пиперидины и N-(3-хлор-4-алкоксибензил)морфолины получены аналогичным образом (табл. 2,3).

ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ, Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԼԵՂՏԱՆՎ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Ուսումնասիրված է 0-քլորալկոքսիբենզոլների քլորմեթիլման ռեակցիան քացախաթթվային միջավայրում: Ստացված 3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլքլորիդներն օգտագործված են բիս-(β-քլորէթիլ)ամինի մի քանի ածանցյալների, ինչպես նաև մի շարք ուրիշ երրորդային ամինների սինթեզի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
2. N. P. Buu-Hoi, G. Gillet, M. Gautler, J. Thriaux, G. Lambell, G. Mees, Chim. Ther., 2, 39 (1967) [C. A., 67, 3054, 32435 (1967)].

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XVII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛ-4'-АЛКОКСИДИФЕНИЛМЕТАНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, А. Т. МКРТЧЯН, Л. М. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

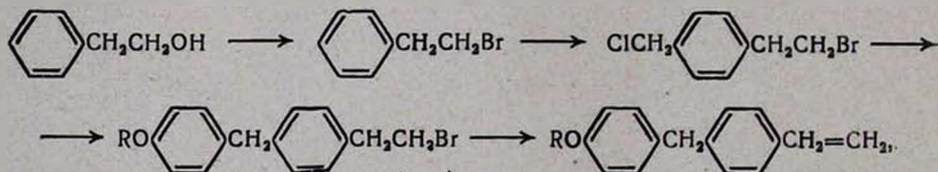
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило I VIII 1969

Синтезирован и охарактеризован ряд 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Изучена их радикальная полимеризация; показано, что с удлинением углеводородного остатка алкокси группы повышается скорость полимеризации мономеров. Определены характеристическая вязкость и температура стеклования полученных полимеров.

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

До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о получении и полимеризации алкоксисбензильных производных стирола. Из этого ряда описан лишь 4-бензилстирол, который под действием ультрафиолетовых лучей образует полимер с температурой размягчения 105—110° [1]. Продолжая изучение влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов и свойства полимеров, в настоящей работе исследованы синтез и полимеризация некоторых 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Синтез мономеров осуществляли по следующей схеме:



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

Хлорметилированием β-фенилэтилбромида, приготовленного действием 40%-ной бромистоводородной кислоты на β-фенилэтиловый спирт, получен 4-β-бромэтилбензилхлорид, который при взаимодействии с алкоксисбензолами в присутствии каталитических количеств треххлористого железа образует соответствующие 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифениламетаны. Дегидробромированием полученных 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметанов с помощью спиртового раствора едкого кали синтезированы 4-винил-4'-алкоксидифенилметаны.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в одинаковых условиях — в массе при 80° в присутствии 0,5 мол. % динитрила азо-

изомасляной кислоты (рис. 1). Для сравнения способности к полимеризации и свойств полученных полимеров в тех же условиях изучена полимеризация 4-бензилстирола. Как видно из полученных данных, наибольший выход и наивысшее значение характеристической вязкости $[\eta]$ и температуры стеклования (T_g) имеет поли-4-бензилстирол; вопреки ожиданию, в ряду алкоксизамещенных бензилстиролов по мере увеличения длины цепи алкоксильной группы повышается их способность к полимеризации. Аналогичная закономерность имеет место и при полимеризации алкоксипроизводных 4-бензилстирола в растворе; 4-винил-4'-амилоксидифенилметан в растворе толуола полимеризуется значительно быстрее по сравнению с его метоксианалогом (рис. 1б). Таким

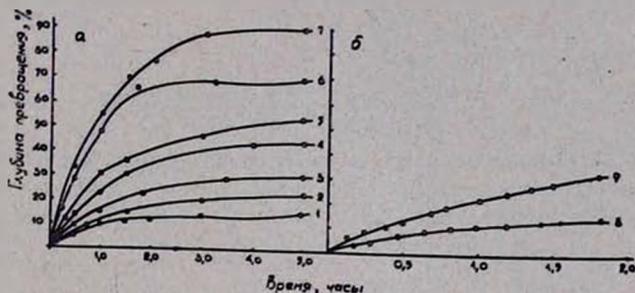


Рис. 1. а) Зависимость глубины превращения 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов от продолжительности реакции в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°. 1 — 4-винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 4-винил-4'-изобутоксидифенилметан; 3 — 4-винил-4'-этоксидифенилметан; 4 — 4-винил-4'-пропоксидифенилметан; 5 — 4-винил-4'-бутоксидифенилметан; 6 — 4-винил-4'-амилоксидифенилметан; 7 — 4-бензилстирол.

б) Зависимость глубины превращения в толуоле dilatометрическим методом при 80°, концентрация мономера 1 моль/л; концентрация ДАК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 8 — 4-винил-4'-метоксидифенилметан; 9 — 4-винил-4'-амилоксидифенилметан.

образом, в ряду изученных 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов по реакционной способности наблюдается аномальный порядок: $C_6H_{11}O > C_4H_9O > C_3H_7O > C_2H_5O > CH_3O$; способность к полимеризации тем больше, чем сильнее стерические препятствия алкоксильных групп мономеров. Аномальное поведение 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов объясняется, по-видимому, внутримолекулярным взаимодействием заместителей фенильных групп мономера, что приводит к искажению углов плоскостей между ароматическими кольцами [2]. Вполне вероятно, что с утяжелением алкоксильных остатков из-за повышения пространственного эффекта угол между фенильными кольцами увеличивается и тем самым доступность винильной группы для атаки растет.

При изучении термомеханических свойств (рис. 2) и вязкостей полученных полимеров найдено, что увеличение углеводородного остатка

алкокси группы приводит к понижению T_c и $[\eta]$ поли-4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Таким образом, введение алкоксильной группы в пара-положение поли-4-бензилстирола уменьшает как T_c , так и $[\eta]$ его алкоксипроизводных.

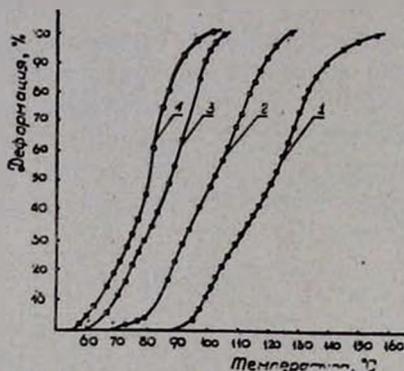


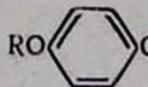
Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов: 1 — 4-бензилстирол; 2 — 4-винил-4'-метокси-дифенилметан; 3 — 4-винил-4'-этоксидифенилметан; 4 — 4-винил-4'-бутоксидифенилметан.

Очищенные образцы полученных полимеров, за исключением полимеров 4-винил-4'-пропокси- и 4-винил-4'-амилоксидифенилметанов, представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире.

Экспериментальная часть

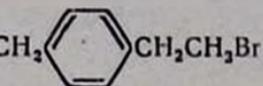
4-(β-Бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. 23,4 г (0,1 моля) 4-β-бромэтилбензилхлорида, 0,5 моля соответствующего алкоксибензола и 0,06 г хлорного железа, растворенного в 0,6 мл сухого нитробензола перемешивали на масляной бане при 110° в течение 1 часа; при этом наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. Затем содержимое колбы охлаждали и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт промывали 12,5%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой, сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 1.

4-Винил-4'-алкоксидифенилметаны. К перемешиваемой смеси 0,1 моля 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметана в 100 мл метанола и 50 мг 4-трет-бутилпирокатехина по каплям добавляли раствор 6,7 г (0,12 моля) едкого кали в 50 мл метанола. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 часа, удаляли метанол, выпавшую соль растворяли в небольшом количестве воды, продукт экстрагировали

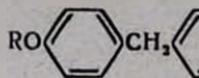


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	73,2	189—91/3	C ₁₆ H ₁₇ BrO	1,5892
C ₂ H ₅	71,7	182—84/1	C ₁₇ H ₁₉ BrO	1,5818
C ₃ H ₇	69,1	187—90/1	C ₁₈ H ₂₁ BrO	1,5730
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	74,2	176—78/1	C ₁₈ H ₂₁ BrO	1,5855
C ₄ H ₉	66,3	193—95/1	C ₁₉ H ₂₃ BrO	1,5691
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	70,0	190—92/1	C ₁₉ H ₂₃ BrO	1,5770
C ₅ H ₁₁	69,1	208—10/2	C ₂₀ H ₂₅ BrO	1,5648
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	73,1	192—93/1	C ₂₀ H ₂₅ BrO	1,5625

Таблица 1

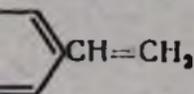


d_4^{20}	MR _D		А н а л и з, %					
	найде- но	вычис- лено	С		Н		Br	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,2689	81,08	78,30	63,46	62,96	5,81	5,56	25,40	26,18
1,2329	86,38	82,91	64,55	63,95	5,98	5,90	25,02	25,03
1,2047	91,15	87,53	64,99	64,87	6,00	6,35	24,29	23,97
1,2193	91,66	87,53	65,25	64,87	6,02	6,35	23,90	23,97
1,1905	93,35	92,15	66,01	65,70	6,57	6,67	23,48	23,01
1,2314	93,46	92,15	65,95	65,70	6,43	6,67	24,00	23,01
1,1729	100,35	96,77	66,93	66,48	6,85	6,97	22,40	22,11
1,1721	100,04	96,77	66,35	66,48	6,87	6,97	22,39	22,11



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	65,0	148—50/1	C ₁₈ H ₁₆ O	1,5903
C ₂ H ₅	68,0	151—53/1	C ₁₇ H ₁₈ O	1,5829
C ₃ H ₇	63,5	158—60/1	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5757
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	64,2	163—65/1	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5812
C ₄ H ₉	70,0	156—57/6	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5690
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	64,5	158—59/1	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5750
C ₅ H ₁₁	63,7	179—81/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5650
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	67,1	172—74/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5617

Таблица 2



d_4^{20}	$M R_D$		А н а л и з, %			
	найде- но	вычис- лено	С		Н	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,0613	71,67	70,06	85,60	85,67	7,46	7,23
1,0538	75,49	75,68	85,40	85,64	7,69	7,74
1,0334	80,77	79,30	85,52	85,67	8,25	7,98
1,0557	79,68	79,30	85,30	85,67	7,52	7,98
1,0165	85,85	83,92	85,34	85,63	7,92	8,32
1,0292	85,44	83,92	95,59	85,63	8,35	8,32
1,0124	90,21	88,53	85,49	85,66	8,60	8,62
1,0050	90,44	88,53	85,42	85,66	9,16	8,62

эфиром и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 4-винил-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 2.

Полимеризация. Свежеперегнанные мономеры полимеризовали в массе в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера и инициатора ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз. Запаивание ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре.

Образовавшиеся полимеры осаждали из бензольных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле (табл. 3).

Таблица 3

Полимеризация 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80° (продолжительность полимеризации 15 час)

М о н о м е р	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	T_g полимера, $^\circ\text{C}$
4-Бензилстирол	92,8	0,91	93
4-Винил-4'-метоксидифенилметан	32,1	0,31	80
4-Винил-4'-этоксидифенилметан	41,9	0,16	66
4-Винил-4'-пропоксидифенилметан	44,6	0,09	каучукоподобный
4-Винил-4'-бутоксидифенилметан	57,5	0,09	61
4-Винил-4'-амилэксидифенилметан	71,8	0,10	каучукоподобный

Определение температуры стеклования полученных полимеров проводили в приборе, сконструированном Цетлиным с сотрудниками [3]. Термомеханические кривые, показывающие деформацию образца полимера в зависимости от температуры, сняты при нагрузке $0,34 \text{ кг/см}^2$. Температуру стеклования определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс.

ՄՏԻՐՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVII. 4-ՎԻՆԻԼ-4'-ԱԼԿՕՔՍԻԴԻՓԵՆԻԼՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Եկատակ ունենալով հետազոտել մի շարք 4-ալկօքսիբենզիլ տեղակալված ստիրոլների պոլիմերանալու ընդունակությունը, իրականացրել ենք 4-վինիլ-

-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզ, ուսումնասիրել պոլիմերացման ռեակցիայի որոշ օրինաչափություններ և ստացված պոլիմերների մի քանի հատկությունները: 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզը 64—70% ելքով իրականացվել է հետևյալ կերպ՝ β-ֆենիլէթանոլ → β-ֆենիլէթիլբրոմիդ → 4-β-բրոմէթիլբենզիլբրոմիդ → 4-β-բրոմէթիլ-4'-ալկոկսիդիֆենիլմեթան → 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթան:

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրվել է զանգվածում և լուծույթում, ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ և ցույց է տրվել, որ 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների ալկոքսի խմբի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում են պոլիմերվելու արագությունը և ըստ ռեակցիոնունակության նվազման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝



Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. S. Marvel, D. W. Hein, J. Am. Chem. Soc., 70, 1895 (1948).
2. P. Bothorel, Ann. chim. [13], 4, 669 (1959).
3. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОДИНЕНИЙ

XXIII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-4-(3'-ХЛОР-2'-ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)ТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3

С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН и Л. М. КОСТОЧКА

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

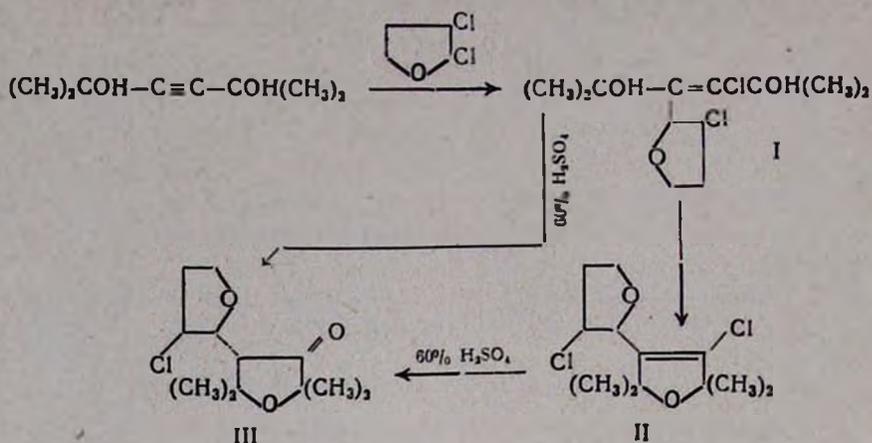
Поступило 27 XII 1969

α, β -Дихлортетрагидрофуран в присутствии безводного хлористого цинка или хлористого алюминия присоединяется к 2,5-диметилбутин-3-диолю-2,5 с образованием 2,5-диметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и продукта его циклизации — 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). При серноокислотном гидролизе из продуктов I и II образуется один и тот же продукт — 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранон-3. Изучены некоторые превращения последнего.

Библ. ссылок 3.

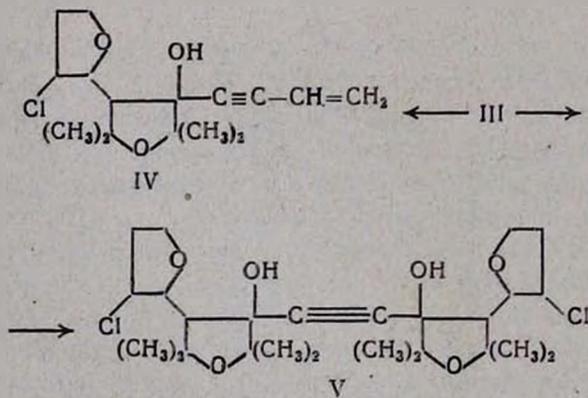
Ранее нами было показано, что α, β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к олефинам [1] и диолефинам [2]. Кроме того, было установлено, что простые алифатические хлорэфиры присоединяются к тетраметилбутиндиолю-1,4 [3]. В настоящей работе приводятся данные о присоединении α, β -дихлортетрагидрофурана к тетраметилбутиндиолю и некоторых превращениях продукта присоединения.

Установлено, что α, β -дихлортетрагидрофуран в присутствии хлористого цинка или безводного хлористого алюминия присоединяется к тетраметилбутиндиолю-1,4 с образованием смеси двух соединений: 2,5-диметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). Оба они подвергаются серноокислотному гидролизу в 60%-ной серной кислоте, причем в случае первого продукта в результате серноокислотного гидролиза и одновременной циклизации при комнатной температуре образуется 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранон-3 (III), получающийся также в результате серноокислотного гидролиза II, но при более высокой температуре — 80—90°.

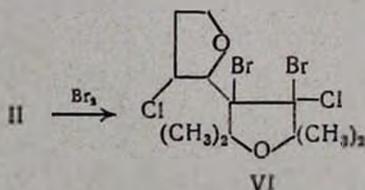


В ИК спектре I найдены характерные полосы колебаний двойной связи при 1625 см^{-1} и гидроксильной группы при 3390 и 3325 см^{-1} . Для продукта II — 1630 см^{-1} (двойная связь) и 1160 см^{-1} (эфирный кислород в цикле). В ИК спектре фуранона III найдена характерная полоса колебаний карбонильной группы — 1718 см^{-1} .

Фуранон III вступает в реакцию конденсации с ацетиленом и броммагнийацетиленом с образованием ожидаемого винилацетиленового спирта IV и ацетиленового гликоля V.



Бромирование продукта II в растворе четыреххлористого углерода получено соответствующее дибромпроизводное — 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуран (VI)



Экспериментальная часть

Присоединение α,β -дихлортетрагидрофурана к тетраметилбутиндиолу-1,4. а) К раствору 75 г (0,53 моля) 1,4-тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 мл сухого эфира добавлено 3 г свежеплавленного хлористого цинка. При перемешивании добавлено по каплям 75 г (0,53 моля) α,β -дихлортетрагидрофурана. Перемешивание при комнатной температуре длилось 10 дней. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 116 г вещества, перегнавшегося в интервале 40—130°/5 мм, смолы 12 г. При фракционировании отгона получено:

I фракция—56,5 г (54,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II), т. кип. 46--48°/5 мм; n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1119; M_{RD} 67,29, вычислено 65,77. Найдено %: С 54,21; Н 7,00; Cl 27,02. $C_{12}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: С 54,34; Н 6,78; Cl 26,79.

II фракция—48 г (45,9%) 2,5-диметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I), т. кип. 115—117°/3 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1552; M_{RD} 70,08, вычислено 69,37. Найдено %: Cl 24,80. $C_{12}H_{20}O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,09.

б) Из 45 г тетраметилбутиндиола-1,4 и 45 г α,β -дихлортетрагидрофурана в растворе 150 мл сухого эфира в присутствии 5 г безводного хлористого алюминия в условиях предыдущего опыта получено:

24,2 г (49,4%) продукта I, т. кип. 54—56°/6 мм; n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1115.

24,8 г (50,6%) продукта II, т. кип. 113—116°/3 мм; n_D^{20} 1,4839; d_4^{20} 1,1500; смолы 5 г.

Сернокислотный гидролиз 2,5-диметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I). Смесь 32 г (0,11 моля) 2,5-диметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и 80 мл 60%-ного водного раствора серной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 суток (при этом выделялся хлористый водород). Реакционная масса разбавлена 150 мл воды, органический слой экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 12 г (43,2%) 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранона-3 (III); т. кип. 44—46°/4 мм; n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 1,0530; M_{RD} 62,40, вычислено 61,28. Найдено %: Cl 14,24. $C_{12}H_{18}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 14,19. Смола 6 г; т. пл. динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Сернокислотный гидролиз 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). В условиях предыдущего опыта из 20 г (0,075 моля) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II) в 70 мл 60%-ной серной кислоты при 80—90° в течение 12 часов получено 4 г 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранона-3 (III), т. кип. 46—47°/5 мм, n_D^{20} 1,4458; т. пл. динитрофенилгидразона 142° (из спирта). Проба смешения динитрофенилгидразона с динитрофенилгидразоном преды-

дущего образца не дала депрессии. Получено обратно 11 г не вошедшего в реакцию продукта II.

4-[2,2',5',5'-Тетраметил-3'-окси-4'-(3''-хлор-2''-тетрагидрофурил)-3'-тетрагидрофурил]-бутен-1-ин-3 (IV). Из 2 г магния и 10 г этилбромид в 25 мл сухого эфира получен этилмагнийбромид, охлажден до -12° , пропущен ток винилацетилена (15 мл). На следующий день смесь перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре, затем была охлаждена до -10° и по каплям добавлено 6,5 г 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-тетрагидрофуранона-3 (III), растворенного в 10 мл сухого эфира. Через 5 часов к смеси добавлено по каплям 15 мл 8%-ной соляной кислоты. Эфирный слой промыт раствором поташа, затем водой до нейтральной реакции, высушен сульфатом магния. Получено 4,9 г карбинола IV (62,0%), т. кип. $95-97^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,0773; MR_D 82,01, вычислено 78,90. Найдено %: С 64,91; Н 7,40; Cl 12,02. $C_{18}H_{23}O_2Cl$. Вычислено %: С 64,32; Н 7,71; Cl 11,89.

бис-[2,2,5,5-Тетраметил-3-окси-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-тетрагидрофурил]ацетилен. К 50 мл сухого эфира добавлено 15 г порошкообразного едкого кали и смесь охлаждена до $-12-15^{\circ}$. Затем при интенсивном перемешивании в течение 1 часа прибавлено по каплям 19 г фуранона III; одновременно пропускался ток ацетилена. На следующий день продукт реакции был гидролизован при 0° с помощью разбавленной соляной кислоты. Эфирный слой нейтрализован поташом, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 8 г ацетиленового гликоля V, т. кип. $165-168^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 1,1011; MR_D 136,74, вычислено 133,01. Найдено %: С 59,68; Н 8,26; Cl 13,10. $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$. Вычислено %: С 59,88; Н 8,26; Cl 13,62.

2,2,5,5-Тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуран (VI). К раствору 5г (0,018 моля) продукта II в 20 мл четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании добавлено по каплям 3,7 г брома. этом температура не превышала 5° . На следующий день после удаления растворителя получено 7 г (87%) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофурана (VI), т. кип. $104-106^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5510. Найдено %: Br 38,02; Cl 15,18. $C_{23}H_{28}O_2Cl_2Br_2$. Вычислено %: Br 37,64, Cl 16,71.

ՉԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIII. 2,2,5,5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-(3'-ՔԼՈՐ-2'-ՏԵՏՐԱԿՏԻՐՈՆՑՈՒՐԻԼ) ՏԵՏՐԱԿՏԻՐՈՆՑՈՒՐԱՆՈՆ-3-ԻՄԵՆԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԵՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ Ե Լ. Մ. ԿՈՍՏՈՉԿԱ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

α, β -Դիբրոմետետրահիդրոֆուրանը ինչպես ցիկլիկ քլորիդի, նույնպես և ալլոմահինոմի քլորիդի ներկայությամբ միանում է տետրամեթիլբրոմաթինոլի-

1,4-ին առաջացնելով 2,5-դիմեթիլ-3-քլոր-4-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-3-հեքսանդիոլ-2,5 (I) և նրա ցիկլացված պրոդուկտը՝ 2,2,5,5-տետրամեթիլ-3-քլոր-4-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)-3,4-դիհիդրոֆուրանոն (II):

I և II պրոդուկտները 60%-անոց ծծմբական թթվում ենթարկվում են ծծմբաթթվական հիդրոլիզի, գոյացնելով միևնույն նյութը՝ 2,2,5,5-տետրամեթիլ-4-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)տետրահիդրոֆուրանոն-3 (III):

Վինիլացետիլենի և ացետիլենի հետ վերջինիս (III) կոնդենսումով ստացել ենք վինիլացետիլենային կարբինոլ (IV) և ացետիլենային գլիկոլ (V), իսկ II միացության բրոմացմամբ սինթեզել ենք համապատասխան դիբրոմիդ (VI):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, С. А. Варгания, Арм. хим. ж., 22, 156 (1969).
2. С. А. Варгания, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1969).
3. С. А. Варгания, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 655 (1964).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИДОНОВ И
 ИХ ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. А. АВЕТИСЯН, Ж. Г. БОЯДЖЯН, О. В. МЕЛИКЯН, М. Т. ДАНГЯН и
 Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1969

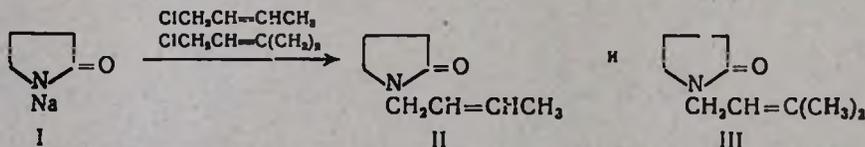
Синтезированы непредельные производные циклических тионамидов и лактамов, содержащие непредельный радикал при атоме азота—N-кротилпирролидон, N-(γ,γ-диметиаллил)пирролидон, N-(γ,γ-диметиаллил)тиопирролидон, N-пропаргилпирролидон и N-(α-метилпропаргил)пирролидон. Изучена их способность к прототропной аллильной перегруппировке в присутствии катализаторов.

Библ. ссылок 5.

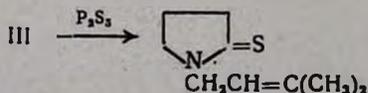
Ранее нами был разработан способ синтеза циклических N-аллил-тионамидов [1] и была изучена прототропная аллильная перегруппировка в их ряду [2].

С целью выявления возможности протекания аналогичной перегруппировки в ряду N-замещенных лактамов и тионамидов нами были синтезированы замещенные аллильные производные, содержащие непредельный радикал при атоме азота. Получены N-кротилпирролидон, N-(γ,γ-диметиаллил)пирролидон, N-(γ,γ-диметиаллил)тиопирролидон, N-пропаргилпирролидон и N-(α-метилпропаргил)пирролидон.

N-Кротилпирролидон и N-(γ,γ-диметиаллил)пирролидон получены взаимодействием натриевой соли пирролидона с хлористым кротилом и хлористым γ,γ-диметиаллилом по схеме:



Замещением кислорода карбонильной группы на серу при нагревании N-(γ,γ-диметиаллил)пирролидона с пятисернистым фосфором в смеси ксилола и пиридина, взятых в соотношении 3:1, получили N-(γ,γ-диметиаллил)тиопирролидон.



чают 13,2 г (63%) N-кротилпирролизона с т. кип. 103—104°/3 мм; n_D^{20} 1,4850; R_f — 0,80 (в системе ацетон—диэтиловый эфир, 1 : 1). Найдено %: N 10,25; 10,13. $C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 10,05.

N-(γ,γ -Диметилаллил)пирролидон. Аналогично из 4,6 г натрия в 40 мл ксилола, 20 г (0,23 моля) пирролидона в 80 мл ксилола и 22 г (0,21 моля) γ,γ -диметилаллилхлорида после 3-часового нагревания при 100—110° и обработкой реакционной смеси получают 20,7 г (53%) N-(γ,γ -диметилаллил)пирролидона с т. кип. 92—93°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4915; R_f — 0,813 (система ацетон—диэтиловый эфир, 1 : 1). Найдено %: N 9,03. $C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 9,15.

N-(γ,γ -Диметилаллил)тиопирролидон. К 10 г (0,16 моля) диметилаллилпирролидона в 45 мл ксилола с 15 мл пиридина прибавляют при перемешивании 12 г (0,05 моля) пентасернистого фосфора. Реакционную массу кипятят в течение часа. Жидкую часть отделяют декантацией от смолы. По удалении растворителя остаток перегоняют в вакууме и получают 6,9 г (63%) N-(γ,γ -диметилаллил)тиопирролидона с т. кип. 132—133,5°/1,5 мм; n_D^{20} 1,5662. Найдено %: N 8,93, 8,15. $C_8H_{13}NS$. Вычислено %: N 8,28.

N-Пропаргилпирролидон. Получают обработкой натриевой соли пирролидона, образовавшейся взаимодействием 4,6 г натрия и 20 г пирролидона в 200 мл ксилола, с 23,8 г (0,2 моля) бромистого пропаргила. Смесь нагревают 2 часа при 130°. После обработки реакционной массы получают 22,92 г (80%) N-пропаргилпирролидона с т. кип. 90—92°/1 мм; n_D^{20} 1,4915; R_f 0,7 (для вышеуказанной системы). Найдено %: N 11,20; 11,15. C_7H_9NO . Вычислено %: N 11,38.

N-(α -Метилпропаргил)пирролидон. Реакцию проводят аналогично вышеописанному. Смесь 4,6 г (0,2 г-ат) натрия в 40 мл ксилола, (0,23 моля) пирролидона в 150 мл ксилола, 27,9 г (0,21 моля) 3-бромбутина-1 нагревают 1,5 часа при 120—130°. После двукратной перегонки продукта реакции в вакууме получают N-(α -метилпропаргил)-пирролидон с т. кип. 96—98°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4920 и вторую высококипящую фракцию с т. кип. 135—145°/1,5 мм; являющуюся продуктом изомеризации с алленовой связью. Общий выход 18,1 г (78,08%).

После второй перегонки получают N-(α -метилпропаргил)пирролидон с т. кип. 102—103°/2 мм; n_D^{20} 1,4920; R_f — 0,7 (для системы ацетон—эфир, 1 : 1). Найдено %: N 10,14; 10,20. $C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 10,21, и вторую фракцию с т. кип. 141—143°/1,5 мм; n_D^{20} 1,5055; R_f — 0,728 (для указанной системы). Найдено %: N 10,07; 10,15. $C_8H_{13}NO$. Вычислено %: N 10,21.

Изомеризация N-пропаргилпирролидона. а) При нагревании до 150° в присутствии ТБК без растворителя и с растворителем перегруппировка не наблюдается. б) Изомеризация в диметиланилине. 3 г N-пропаргилпирролидона в 15 мл диметиланилина кипятят 6 часов. Затем смесь

перегоняют в вакууме и получают часть N-пропаргилпирролидона с т. кип. 93—95°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4915, и II фракцию с предполагаемой алленовой структурой с т. кип. 107—110°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4985.

Наличие алленовой связи доказали гидролизом в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина.

в) Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином. В 30 мл этилового спирта растворяют 1 г 2,4-динитрофенилгидразина и 1 мл разбавленной серной кислоты. Смесь после нагревания и фильтрования приливают к 0,5 г исследуемого вещества. Получают динитрофенилгидразон акролеина с т. пл. 164—165°, литературные данные [3], 165°. Найдено %: R 23,43. $C_9H_8N_4O_4$. Вычислено %: N 23,72.

г) Аналогично проводили гидролиз продукта изомеризации N-(α -метилпропаргил)пирролидона. После перекристаллизации из этилового спирта получают динитрофенилгидразон метилвинилкетона с т. пл. 142°—143°. Найдено %: N 22,20. $C_{10}H_{10}N_4$. Вычислено %: N 22,40.

ՊԻՐՐՈԼԻՏՈՆՆԵՐԻ N-SBՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԻԶՈՄԵՐԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ժ. Գ. ԲՈՑԱԶՅԱՆ, Օ. Վ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ և
Յ. Գ. ՄԻՒԵԼԿՈՎՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մինթեզված են լակտամների ազոտի մոտ չհագեցած խմբեր պարունակող նոր ածանցյալներ՝ N-կրոտիլ-, N-(γ,γ -դիմեթիլալիլ)-, N-(γ,γ -դիմեթիլալիլ)թիո-, N-պրոպարգիլ- և N-(α -մեթիլպրոպարգիլ)պիրոլիդոններ:

Ուսումնասիրված են կատալիզատորների ներկայութամբ նրանց պրոտոտրոպ ալիլալիլ վերախմբավորման ռեակցիաները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, М. Ф. Шестаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 702.
2. Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 2064.
3. T. J. Prosser, J. Am. Chem. Soc., 83, 1701 (1961).
4. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд. ИЛ, Москва, 1959.
5. Т. Н. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Изд. хим. лит., Ленинград, 1962, стр. 526—529.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+546.284

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРЕМНЕГИДРАТОВ—ПРОДУКТОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТОВI. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ
КРЕМНЕГИДРАТА И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В
СОДОВОМ РАСТВОРЕ

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургической институт
Поступило 10 XII 1969

Выщелачиванием сложных силикатов, плавленых базальтов и гранулированных шлаков медных переделов получены кремнегидраты. Изучено их поведение в 5%-ном растворе соды. Исследованы их плотность, показатель светопреломления и другие свойства. Показано, что выщелачиванием силикатных соединений получают кремнегидраты большой чистоты. До 83% кремнегидрат не растворяется в 5%-ном содовом растворе и представляет собой скрытокристаллическое вещество, около 8,4%—растворим. Некоторые из этих кремнегидратов в течение времени, в результате старения, изменяются и приобретают квазикристаллическую структуру наподобие опалов, маршалитов и других природных кремнегидратов.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Кремнегидраты—продукты выщелачивания базальтов и шлаков медеплавильных переделов, в зависимости от условий их получения и химико-минералогического состава исходного материала бывают разные: скелетообразные, губчатые, порошковидные, гелеобразные и т. д. [1, 2, 3].

При медленном выщелачивании кускового ереванского базальта (типичный базальт) соляной кислотой или разбавленными растворами других кислот удалось получить кремнегидраты с порами, соответствующими размерам пор, занятым извлекаемыми катионами. При этом вода так быстро занимает места извлекаемых катионов и связывается освобожденными связями кремнезема, что существующий кремнеземистый скелет не разрушается [1, 2].

Кремнегидраты, полученные в других условиях и не подвергнутые особой обработке, находятся в другом состоянии и имеют другую структуру. Некоторые из этих кремнегидратов в течение времени в результате старения изменяются и приобретают квазикристаллическую структуру наподобие опалов, маршалитов и других природных кремнегидратов.

Настоящая работа посвящена исследованию химико-минералогического состояния кремнегидратов, полученных выщелачиванием базальтов и шлаков и имеющих химический состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов, %

Наименование материала	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	(Na, K) ₂ O
Халаджский (щелочной базальт)	45,50	1,17	16,32	9,88	—	12,86	9,98	3,50
Греванский (менее щелочной базальт)	51,20	1,12	18,32	1,88	6,26	10,12	6,25	4,48
Шлак АМХК* (более щелочное силикатное соединение)	40,04	1,00	10,08	3,07	32,56	8,26	2,75	1,77

* АМХК — Алавердский меднохимический комбинат.

При выщелачивании соблюдались следующие оптимальные условия, разработанные нами [1, 2, 3]. Размер зерен 0,5 мм, температура выщелачивания 80—85°, время выщелачивания или продолжительность обработки 30 минут за каждый цикл, концентрация раствора кислоты 50 г/л HNO₃; всего проводилось до десяти циклов опытов. По окончании каждого цикла выщелачивания остаток отделялся от раствора фильтрованием, промывался дистиллированной водой и подвергался дальнейшему выщелачиванию при тех же условиях.

Химический состав кремнегидратов, полученных десятикратным выщелачиванием плавяных базальтов и шлаков медеплавильных заводов, приведен в таблице 2.

Как показывают приведенные в таблице данные, выщелачиванием базальтов и шлаков удается почти полностью извлечь катионную часть кремнеземистого скелета силиката и получить весьма чистый 99,2—99,5%-ный сухой кремнезем, содержащий не более 0,5—0,7% примесей: окислов алюминия, железа и кальция.

Для характеристики полученных кремнегидратов брали 20 г кремнегидрата следующего состава: SiO₂—81,86, шпп + H₂O—17,60% и неоднократно обрабатывали в 100 мл 5%-ного раствора карбоната натрия при 85—90° в течение 30 минут. После декантации и двукратной промывки осадка 25—30 мл дистиллированной воды цикл обработки повторяли десять раз. В полученных растворах определяли взвешенные, осажденные в виде геля и растворенные части кремнегидратов разделением и разложением осадков смесью фтористоводородной и серной кислот.

Результаты обработки кремнегидрата 5%-ным раствором карбоната натрия приведены в таблице 3 и на рисунке.

Таким образом, из 16,37 г кремнегидрата около 83,0% представляет собой нерастворимую часть, 5,43% — суспензии в растворе, 8,4% — растворимую часть и 3,3% — гель.

№ образца	Химический состав									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	R ₂ O	H ₂ O	ппп
Из плавных базальтов										
13	82,80	0,15	0,29	0,11	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	9,86	5,90
73	82,40	0,20	0,33	0,10	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	10,60	6,10
182	82,40	0,50	н. о.	сл.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,30	6,20
10	64,92	0,35	н. о.	0,22	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	28,13	6,13
183	80,35	0,22	н. о.	0,13	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	12,80	7,00
41—19	79,60	0,18	н. о.	0,25	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	13,70	6,45
184	81,42	0,10	н. о.	сл.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,50	6,90
25	99,28	0,20	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	—	—
41—6	81,58	0,29	сл.	0,09	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,53	6,55
41—17	82,52	0,20	0,20	0,05	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	10,56	6,35

Из шлаков

11	77,24	0,20	0,16	0,14	—	—	—	—	—	22,30
12	79,92	0,12	0,12	0,11	—	—	—	—	—	17,25
14	80,78	—	1,40	0,15	—	0,14	—	—	—	17,32
15	81,92	—	0,92	0,18	—	0,14	—	—	—	16,65
16	81,86	—	0,12	0,14	—	—	—	—	—	17,60

Поскольку растворимость кремнезема в щелочной среде при $N=9$ (в условиях, близких к нашим) равна 0,6—0,7 г/л SiO₂ [4], можно принять, что часть кремнезема перешла в раствор в результате промывки (при промывании было использовано до 2—3 л воды). Следовательно, можно заключить, что лишь незначительная часть полученного кремнезема представляет собой аморфное вещество; его основная часть имеет скрытокристаллическую структуру или, как ее можно назвать, комбинированную аморфнокристаллическую.

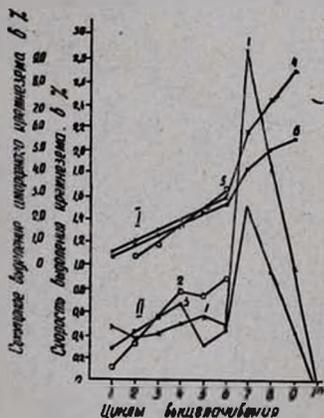


Рис. Распределение аморфного кремнезема по стадиям выщелачивания кремнезема содовым раствором. I—изменение суммарного количества аморфного кремнезема; II—изменение скорости выделения аморфного кремнезема. Кр. 1 и 4—растворенный кремнезем; 2 и 5—гель, осевший из раствора; 3 и 6—оставшаяся в растворе суспензия.

Для подтверждения указанных выводов нами определены также плотности и показатели светопреломления этих же кремнегидратов. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 3

Распределение кремнезема по стадиям выщелачивания, г

№ раствора	Суспензия в растворе	Осаждение в виде геля	Переходящий в раствор или аморфный	Не растворенный в 5%-ном растворе
I	0,05	—	0,074	—
II	0,07	0,057	0,059	—
III	0,08	0,095	0,066	—
IV	0,11	0,130	0,082	—
V	0,05	0,118	0,092	—
VI	0,07	0,143	0,072	—
VII	0,25	—	0,470	—
VIII	0,12	—	0,300	—
IX	0,09	—	0,160	—
Итого в % от исходного состава	0,89	0,543	1,375	13,56
	5,43	3,3	8,4	82,83

Таблица 4

Показатели преломления и степень изотропности кремнегидратов

№ образца	Характеристика образцов	Изотропность	Плотность, г/см ³	Показатели светопреломления
13	Получен при выщелачивании шлака медеплавильных переделов	Слабозотропный	2,35	1,457—1,453 $N_g - N_p = 0,004$
73	Получен при выщелачивании ереванского плавленного типичного базальта	Изотропный	1,86	1,414—1,430 $N_g - N_p = 0,004$
182	Мелкий, очень мягкий порошок (SiO ₂), полученный при выщелачивании более основного базальта	Анизотропный	1,86	1,436—1,447
183	То же, крупнозернистый		1,86	1,457—1,458
184	То же, с последующей доработкой азотной и соляной кислотами		1,86	1,458—1,459
10	То же, очищенный		1,93	1,435—1,453
41—6	Получен из халаджского плавленного базальта		2,14	1,450—1,560
25	Термообработанный до 1000° кремнегидрат		2,21	1,469—1,471
40—6	Термообработанный более 60 часов при 1000° кремнегидрат		2,18	1,439—1,494

Сравнивая эти данные с данными Секриста [5] и Байердорфера [6] для кремнегидратов, полученных разными физическими способами: путем анодного распыления охлажденного расплава или термическим разложением кремнеорганических соединений, а также нейтронной бомбардировкой некоторых силикатных соединений, замечаем, что в зависимо-

сти от химико-минералогического состава исходного материала и условий выщелачивания получают различные кремнегидраты с различными свойствами, соответствующими первоначальному структурному состоянию исходного силикатного соединения, используемого для выщелачивания. Отсюда вытекает, что изменением исходного материала и условий выщелачивания возможно получить кремнегидраты с заданными физико-химическими свойствами и расширить область их применения.

ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՄԲ ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ՑԻՋԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I. ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏԻ ՔԻՄԻԱ-ՄԻՆԵՐԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԱԶՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ՎԱՐՔԸ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԿԱՐՔՈՆԱՏԻ ԼՈՒՑՈՒԹՅՈՒՄ

Ա. Վ. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բարդ սիլիկատների, հալած բազալտների և պղնձի արդյունաբերության խարամների վերամշակմամբ ստացված են սիլիկահիդրատներ: Ուսումնասիրված են նրանց լուծելիությունը նատրիումի կարբոնատի 5%-ոց լուծույթում: Որոշված են լուսաբեկման ցուցիչները և խտությունները: Յուրյց է տրված, որ տարբեր ելանյութերից տարբեր վերամշակման պայմաններում ստացվում են զանազան հատկություններով սիլիկահիդրատներ:

Վերջինների հիմնական մասը, մոտավորապես 83%-ը, չի լուծվում սոդայի 5%-անոց լուծույթում՝ կեղծ բյուրեղական նյութ է ,8—10%-ը լուծույթում հանդես է գալիս որպես կախույթ և դոնդող մնացած աննշան մասը, ոչ ավելի 10%-ից, լուծվում է:

Ուսումնասիրված մյուս հատկությունները ևս համապատասխանաբար փոփոխվում են:

Արված է եղրակացություն, որ նման հատկությունների ուսումնասիրմամբ հնարավոր է կատարել սիլիկահիդրատների դասակարգում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, Авт. свид., класс 12/3803 № 105340, 1957.
2. А. В. Абрамян, Науч. тр. НИГМИ, вып. V, 1966, стр. 197.
3. А. В. Абрамян, Стекло и керамика, № 7, 12, (1963).
4. G. W. Alexander, W. H. Heston, R. K. Iller, J. Phys. Chem., 58, 453 (1954).
5. D. K. Secrist, J. D. Mackenzi, Am. Cer. Soc., 48, 9, 487 (1965); Экспресс информация стекло—керамика—огнеупоры, № 2, 1966.
6. P. Bayerdorffer, Glass—Email—Keram, 13, 1 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНОКАМНЯ

Э. Р. САКЯН

Научно-исследовательский институт камня и силикатов

Поступило 22 VII 1969

Раствор гидрата окиси натрия вступает в химическую реакцию с перлитом с образованием продуктов реакции в гидратированном состоянии. Дегидратация перлит-щелочной смеси в температурном интервале ее размягчения вспенивает массу. В результате стабилизации структуры вспененной стекольной массы образуется затвердевшая стеклянная пена с замкнутыми или сообщающимися ячейками.

Рис. 2, библиограф. ссылок 2.

Технология получения теплоизоляционного и звукопоглощающего декоративного материала—пенокамня, из перлита и гидрата окиси натрия описана ранее [1].

В настоящей работе исследовались физико-химические процессы, протекающие при образовании пенокамня. Применены dilatометрический, а также комплексный тепловой анализ [2], регистрирующий результаты термографического, гравиметрического и электрометрического анализов.

Пробы готовились тщательным перемешиванием и растиранием смеси перлита (91,5%) и раствора NaOH (8,5%). Удельная поверхность применяемого перлита составляла 3600 см²/г.

Для комплексного теплового анализа приготовленная смесь с влажностью 11,5% насыпалась в никелевые тигли, которые помещались в установку теплового анализа Петренко [2].

Dilatометрические измерения производились на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ—1 на образцах-брикетах размером 7×7×50 мм посредством количественного измерения линейных изменений при нагревании до температуры размягчения.

Dифференциально-термический анализ проводился на фоторегистрирующем приборе Курякова. Нагрев осуществлялся со скоростью 5° в минуту. В качестве инертного материала использовалась обожженная окись алюминия.

Как следует из результатов комплексного теплового анализа (рис. 1), при 120° происходят интенсивные потери массы, эндотермический эффект, падение электросопротивления и усадка смеси. Ввиду отсутствия свободной гидроокиси натрия эффект плавления ее при 318° на кривых не фиксируется. Это свидетельствует о том, что все количество ее прореагировало до температуры плавления.

После удаления воды регистрируется экзотермический эффект, связанный, очевидно, с реакциями силикатообразования. Потери массы очень незначительны, электросопротивление постоянно, образец претерпевает небольшое термическое расширение. Очевидно, в этом интервале преобладают реакции в твердой фазе.

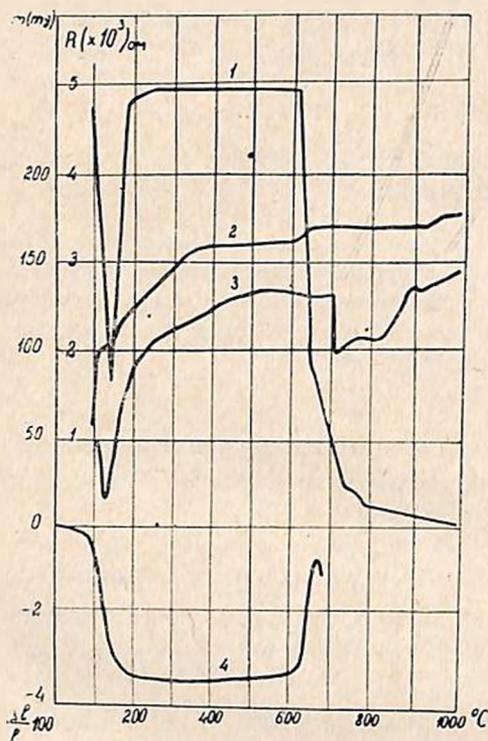


Рис. 1. Комплексный тепловой анализ перлит-щелочной смеси состава: перлит 91,5%, NaOH—8,5%. 1 — кривая электросопротивления; 2 — кривая потеря массы; 3 — термограмма; 4 — кривая термических линейных изменений.

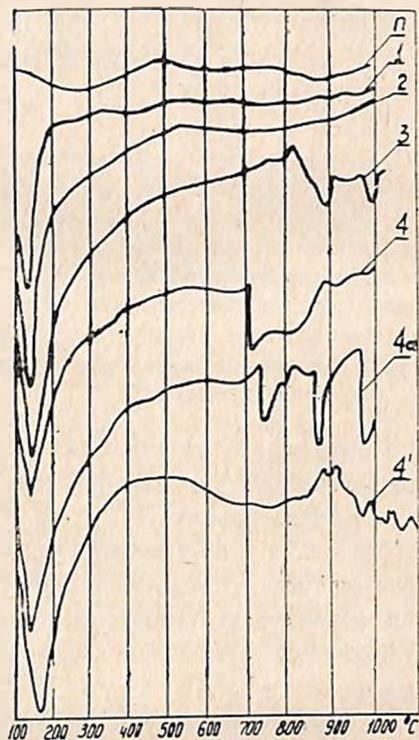


Рис. 2. Термограмма перлит-щелочной смеси различных составов. 1 — вводимое количество Na_2O — 0,9%; 2 — 2,77%; 3 — 5,37%; 4 — 6,56%; 4а — 7,84%; π — перлит; 4 — смесь состава 4 с применением перлита с удельной поверхностью 10000 $\text{см}^2/\text{г}$.

При температуре 615° в смеси происходят значительные изменения, выражающиеся в резком падении электросопротивления, потере массы, падении термической кривой и резком подъеме дилатометрической кривой. Согласно последней, при 615° начинается аномальный интервал. На изменение физического состояния вещества, начиная от 615°, указывает резкое падение электросопротивления. Так как электросопротивление ионных соединений в расплавленном состоянии обычно значительно ниже, чем в твердом, то плавление обнаруживается по резкому падению кривой зависимости электросопротивления от температуры. На термограмме виден эндотермический эффект в интервале 615—700°. Очевидно, при появлении жидкой фазы в спеке ускоряются реакции силикатообразования и стеклообразования. Наблюдаемый ряд эндотермических

эффектов в интервале 640—960° свидетельствует о взаимодействии компонентов и плавлении новообразований, приводящих к возникновению высоковязкого расплава, силы поверхностного натяжения которого способны удержать выделяющиеся газы в виде газовых пузырей в объеме стекломассы. В интервале 960—975° количество жидкой фазы возрастает, а вязкость ее падает, что позволяет части газообразных веществ, давление которых растет в течение короткого времени, уйти из массы. Поэтому при вспучивании выше 960° получается пенокамень с открытой пористостью.

Фазовые превращения в зависимости от концентрации реагирующих компонентов в смеси регистрируются на термограммах (рис. 2). Об интенсификации реакций силикатообразования и стеклообразования с увеличением концентрации щелочи свидетельствует характер термограмм. Только вспучивающиеся составы (3, 4, 4а) с уже достаточным содержанием NaOH (5,4—7,8% Na₂O) в смеси приводят к регистрируемым эффектам. Это, по-видимому, связано с образованием определенного количества вторичного стекла, дегидратация которого приводит к порообразованию. Для сравнения приведена термограмма перлита (рис. 2п). Увеличение «концентрации» перлита вследствие увеличения контактной поверхности реагирующих частиц также приводит к обилию термических эффектов.

Данные по определению температуры фазовых и физико-химических превращений, температуры появления жидкой фазы, температуры вспенивания в комплексе с исследованием процессов силикатообразования могут быть использованы для подбора оптимальных составов и режимов термической обработки пенокаменя.

ՓՐՓՐԱՔԱՐԱՅԻՆ ԳՈՅԱՑՄԱՆ ՖԻԶԻԿԱ-ԷՒՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Է. Ռ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Փրփրաքարային բովանդակությունը շիկացման ժամանակ նրանում տեղի ունեցող սիլիկատադոլոլայացման և ապակեզոլայացման, ջրազրկման և ծակոտիադոլայացման պրոցեսների ուսումնասիրության համար կիրառել ենք գիլատոմետրիկ և կոմպլեքս ջերմային անալիզ, որը գրանցում է թերմոգրաֆիկ, գրավիմետրիկ և էլեկտրամետրիկ անալիզների արդյունքները:

Ջերմակոմպլեքսային անալիզը գիլատոմետրիկ չափումների հետ միասին ֆիքսում է հետազոտվող նյութի դանազան հատկությունների փոփոխությունները, որոնք հանդիսանում են միևնույն ֆիզիկա-քիմիական պրոցեսի արդյունք և թույլ են տալիս որոշել ֆազային և ֆիզիկա-քիմիական փո-

խարկումների ջերմաստիճանները, սեպտեմբերի մեջ մտած հիմնային կոմպո-
նենտի քանակը, ֆիզիկա-քիմիական փոխարկումների ինտենսիվությունը,
հեղուկ ֆազի առաջացման և փրփրացման ջերմաստիճանը: Այս տվյալները
սիլիկատազոլայան պրոցեսների ուսումնասիրության հետ միասին կարող
են օգտագործվել փրփրաքարի օպտիմալ կազմության և տեխնոլոգիական պայ-
մանների ընտրության համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ք. Տապյան, Մ. Յ. Դարբինյան, Տժ. научн. работ аспирантов и соискателей НИИ кам-
ня и силикатов, вып. 3, Изд. «Митк», Ереван, 1968.
2. И. Ю. Петренко, Исследование кинетики силикатообразования при обжиге щелочных
алюмосиликатных смесей на основе дисперсных грунтов, Автореферат дисс., Киев,
1965.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.952.6+547.281+547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАСЛЯНОГО
 АЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Было найдено, что масляный альдегид (МА) сополимеризуется со стиролом при 50°.

Вследствие обратимости реакции роста цепи с масляным альдегидом, с понижением температуры реакции количество МА в сополимере должно увеличиться. С этой целью нами исследована сополимеризация МА со стиролом при $-10 \pm 1^\circ$ и получена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси. Имея ввиду, что предельная температура полимеризации МА ниже -11° , для расчета констант сополимеризации использовали соответствующие уравнения:

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} - \frac{k_{22} \alpha}{k_{21} [M_1]}}{S \left\{ r_1 \left(1 + \frac{k_{12} (1 - \alpha)}{k_{21} [M_1]} \right) + \frac{[M_2]}{[M_1]} \right\}} =$$

$$= \frac{[M_1] + r_2 [M_2] - \frac{k_{22} \alpha}{k_{21}}}{S \left\{ r_1 \left([M_1] + \frac{k_{12} (1 - \alpha)}{k_{21}} \right) + [M_2] \right\}}, \quad (1)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \rho [M_2] + \frac{\rho}{r_2} [M_1] \right) - \right.$$

$$\left. - \left[\left(1 + \rho [M_2] + \frac{\rho}{r_2} [M_1] \right)^2 - 4\rho [M_2] \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

а

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad \rho_1 = \frac{k_{12}}{k_{21}}, \quad \rho = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad \alpha = \frac{[m_{2(l+1)}]}{[m_{2l}]}$$

Так как решение этих уравнений и определение всех этих констант без упрощения затруднено, мы определяли эти константы следующим обра-

зом: когда $[m_1] \gg [m_2]$, тогда $\alpha \rightarrow 0$ и $[M_1] \gg [M_2] r_2$, а $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} =$
 $= \frac{S(r_1([M_1] + \rho_1) + [M_2])}{[M_1]}$. Совместным решением двух уравнений

для двух составов определили r_1 и ρ_1 ($r_1 = 0,6$; $\rho_1 = 0$). Константы ρ и r_2 определяли следующим образом: по данным сополимеризации масляного альдегида со стиролом при -10° рассчитали константы сополимеризации по уравнению Майо и Льюиса, получили $r_1 = 0,6$; $r_2 = 0,4$. Известно, что α равняется вероятности образования последовательностей мономера M_2 , поэтому, если данная зависимость описывается двумя механизмами, в которых не рассматривается изменение констант скорости роста цепи с изменением состава предыдущих групп, тогда расчетные вероятности распределения по обоим механизмам совпадут, следовательно, $\alpha = P_{22} = \frac{r_2}{r_1 + S}$ (3), где r_1 и r_2 — констан-

ты сополимеризации уравнения Майо и Льюиса. Используя уравнения (1) и (3) и экспериментальные данные, когда $[M_2] > [M_1]$, определили константы $r_2 = 1,3$; $\rho = 0,1$, а используя уравнения (1) и (2) и следующие константы сополимеризации: $r_1 = 0,6$; $r_2 = 1,3$; $\rho = 0,1$; $\rho_1 = 0$ рассчитали кривую зависимости состава сополимера от состава исходной смеси.

Для получения зависимости констант сополимеризации от температуры нами проведена реакция сополимеризации стирола с МА под действием $\text{VF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при $24,5-17^\circ$. Выяснено, что в основном протекает реакция тримеризации МА, а реакция сополимеризации или совсем не протекает или протекает очень мало. При $24,5-17^\circ$ использованы также другие катализаторы: гексахлорантимонат N-этилацетонитриля, триэтилоксониум борфторид и четыреххлористое олово. Во всех случаях получен тример масляного альдегида и остаток с более высокой температурой кипения, который, по-видимому, является продуктом реакции Принса.

Показано, что в исследованных условиях протекает быстрая реакция тримеризации МА и в приотсутствии примера полимеризация практически не протекает.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ.

Регистрационный номер—2144—70. Деп.
от 16 октября 1970 г.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Поступило 27 VI 1969.

Общая и физическая химия

- О. К. Давтян* — Метод симметризованных функций; его применение к молекулярным и кристаллическим системам. III. Молекулярные орбитали и симметризованные функции регулярных систем 967
- М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чаптыкян* — Исследование кинетики реакции дифениламина с персульфатом калия в водноэтанольной среде 978

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян* — Исследование системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C 986
- А. Д. Акопян, К. А. Костанян* — Стеклообразование в германатных системах 990
- В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян* — Экстракция ацидокомплексов галлия некоторыми производными тионина 996

Органическая химия

- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян* — Синтез полимеров методом окислительного сочетания и изучение их свойств. III. Синтез диацетиленовых полупуретанов 1004
- Ж. Г. Гегелян, К. П. Кирамиджян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXII. Перегруппировка гидразиний-илидов с алкен-2-ильной и алкин-2-ильной группой 1010
- А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян* — Влияние сокатализаторов на состав сополимера эпихлоргидрина с ацетонитрилом, полученного под действием изобутилата алюминия 1016
- Л. З. Казарян, К. Ц. Тагмазян, Ц. Х. Варданян* — Синтез поливинил- β -N,N-диметиламинобутирала обменной реакцией между β -N,N-диметиламинодиметилбутиралем и поливинилацетатом 1019
- А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, В. В. Ледяев* — Некоторые синтезы на базе 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов 1025
- Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян* — Производные стирола. XVII. Синтез и полимеризация 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов 1032
- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. М. Косточка* — Химия непредельных соединений. XXIII. Синтез и превращения 2,2,5,5-тетраметил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранона-3 1039
- А. А. Аветисян, Ж. Г. Бояджян, О. В. Меликян, М. Т. Дангян, Ф. П. Сидельковская* — Синтез некоторых N-замещенных непредельных пирролидинов и их изомерные превращения 1044

Химическая технология

- А. В. Абрамян* — Некоторые физико-химические свойства кремнегидратов — продуктов выщелачивания силикатов. I. Химико-минералогическое состояние кремнегидрата и его поведение в содовом растворе 1048
- Э. Р. Саакян* — Исследование физико-химических процессов образования пеммокамя 1053

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян* — Исследование сополимеризации масляного альдегида со стиролом 1057

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- H. K. Davtian* — Symmetrized Function Method and Its Application to Molecular and Crystal Systems. III. Molecular Orbitals and Symmetrized Functions of Regular Systems 967
- M. G. Gevorkian, N. M. Bellertan, H. H. Chaltiklan* — Study on the Kinetics of Diphenylamine Reaction with Potassium Persulphate in Aqueous-Ethanollic Medium 978

Inorganic and Analytical Chemistry

- H. G. Babayan, E. A. Sayamian, G. M. Darbintan* — Study on $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System at 0 and 25°C 986
- A. D. Hakopian, K. A. Kostanian* — Glass Formation in Germanate Systems 990
- V. M. Tarayan, Ye. N. Hovseplian, A. N. Poghossian* — Extraction of Gallium Acidocomplexes by some Thionine Derivatives 996

Organic Chemistry

- L. A. Hakopian, S. B. Gevorkian, M. A. Ellasian, S. G. Matsoyan* — Polymer Synthesis by Oxidative Coupling Method and Investigation of their Properties. III. Synthesis of Diacetylenic Polyurethanes 1004
- Zh. G. Gegellan, K. P. Kiramijian, M. H. Injikian, A. T. Babayan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXII. Rearrangement of Hydrazinium Iliids, Containing Alkene-2-yl and Alkine-2-yl Radicals 1010
- A. A. Durgartan, R. M. Begintan* — Effect of Cocatalists on the Composition of Epichlorohydrin-Acetonitrile Copolymer, obtained by the Action of Aluminum Isobutylate 1016
- L. Z. Ghazarlan, K. Ts. Tagmasian, Ts. Kh. Vardanian* — Synthesis of Polyvinyl β -N,N-Dimethylaminobutyral by Exchange Reaction between β -N,N-Dimethylaminodimethylbutyral and Polyvinyl Acetate 1019
- H. A. Haroyan, T. R. Hovseplian, V. V. Ledyaeov* — Syntheses on the Basis of 3-Chloro-4-alkoxybenzyl Chlorides 1025
- G. M. Poghossian, A. T. Mkrtychian, L. M. Hakopian, S. G. Matsoyan* — Styrene Derivatives. XVII. Synthesis and Polymerization of 4-Vinyl-4'-alkoxydiphenylmethanes 1032
- S. A. Vartanian, H. H. Tossuntan, L. M. Kostochka* — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXIII. Synthesis and Transformations of 2,2,5,5-Tetramethyl-4-(3'-chloro-2'-tetrahydrofuryl)tetrahydrofuranone-3 1039
- A. A. Avetislian, Zh. G. Boyajian, H. V. Melikian, M. T. Danghian, F. P. Stidelkovskaya* — Synthesis of some N-Substituted Unsaturated Pyrrolidone Derivatives and their Isomerizations 1044

Chemical Technology

- A. V. Abramian* — Physico-Chemical Properties of Silicohydrates, Obtained by Alkaline Treatment of Silicates. I. Chemical and Mineralogical Conditions of Silicohydrates and their Behaviour in Soda Solution 1048
- E. R. Sahakian* — Study of Physico-Chemical Processes of Foamstone Formation 1053

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

- A. A. Durgartan, Zh. N. Terlemeslan* — Copolymerization of Butyric Aldehyde with Styrene 1057