

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (ղև. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (ղև. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ս. Գ. Ազբալյան, Վ. Ժ. Ազատյան (зам. главного редактора), А. Н. Акоюн, А. А. Ароян, Գ. Գ. Բաբայան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Թ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, А. А. Манташян, Л. Գ. Մելքոնյան, Վ. Մ. Թարայան, Գ. Թ. Թատևոսյան (глав. редактор), Ս. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.213+546.11+546.21

О РАСХОДОВАНИИ C_3H_8 ВБЛИЗИ ВТОРОГО ПРЕДЕЛА
 ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ $H_2-O_2-C_3H_8$

Дж. М. АДИЛХАНЫАН, М. С. ХАЧАТРЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 4 V 1972

В струевых условиях изучалось расходование пропана в смеси H_2 с O_2 вблизи второго предела воспламенения. Показано, что за время, равное периоду индукции воспламенения чистой смеси, расход пропана не превышает 5%. Это значит, что искажения, связанные с расходованием ингибитора в методе пределов воспламенения, не существенны.

Библ. ссылок 8.

По методу пределов воспламенения считается, что изучаемое соединение, используемое в качестве ингибитора воспламенения водородо-кислородной смеси, практически не вступает в химические реакции вне полуострова воспламенения за время, близкое к периоду индукции. Заметное расходование ингибитора вне полуострова воспламенения привело бы к искажению результатов [1,2]. На химическую устойчивость добавок вне полуострова воспламенения указывает, в частности, согласие значений констант скорости, определенных методом пределов, с их величинами, полученными другими методами [1,3]. Однако прямых экспериментальных данных по изучению химической устойчивости ингибитора вблизи пределов воспламенения H_2 в литературе нет*.

В настоящей работе изучалось расходование пропана, добавленного в количестве 0,15% к смеси $2H_2 + O_2$, в непосредственной близости второго предела воспламенения.

Вакуумная установка и цилиндрический реакционный сосуд диаметром 3 см позволяли проводить реакцию как в статических условиях, так и в струе. Реакционный сосуд предварительно промывали плавиковой кислотой с целью уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации.

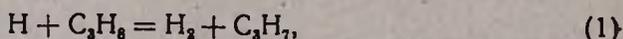
* В работе [4] достаточно обстоятельно изучалось превращение пропана в зоне медленной реакции, однако при давлениях, намного превышающих давление второго предела.

В отдельной серии опытов определялись период индукции и предел воспламенения изучаемой смеси ($\tau=3$ сек и $P_{11}=22$ тор при 470°). Затем в этом же сосуде при той же температуре изучалось расходование пропана в исследуемой смеси при давлениях 23 и 25 тор в условиях струи. В этих опытах из трех различных газометров в струю подавались H_2 , содержащий 4,5% C_3H_8 , чистый H_2 и O_2 . Перед поступлением в вакуумную установку и реакционный сосуд газы последовательно проходили через ловушки, погруженные в охлаждающую смесь из сухого льда с ацетоном и в жидкий азот. Расход газов регулировался вентилями и контролировался реометрами. Состав реагирующей смеси соответствовал стехиометрической смеси H_2 и O_2 , содержащей 0,15% C_3H_8 . Время прохождения смеси в реакционном сосуде 3 сек. После выхода из реакционного сосуда газ проходил через ловушку, снабженную входным и выходным кранами. В этой ловушке отбиралась проба на анализ.

Использовались «особо чистый» пропан (99,9%) и электролитические H_2 и O_2 . В хроматографическом анализе в качестве адсорбента использовались силикагель КСК-2 (длина колонки 2 м, температура 70°), в качестве газа-носителя—аргон. Объем анализируемой пробы составлял $0,26$ см³. Чувствительность пламенно-ионизационного детектора по углеводородам была выше $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/см³.

Проводились также глухие опыты, в которых смесь проходила через реакционный сосуд при комнатной температуре. Сопоставление количества пропана, замороженного в этих опытах и в опытах при 470° , показало, что при давлениях 23 и 25 тор за время реакции расходуеться не более 5% C_3H_8 . В продуктах обнаружены следы CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , не поддающиеся количественному определению.

Полученные данные показывают, что вне полуострова воспламенения, вблизи второго предела и за время, равное периоду индукции, расход пропана незначителен. Этот результат подтверждается тем, что величины константы скорости реакции



определенные методами ЭПР [6] и пределов воспламенения [3,5], находятся в хорошем согласии между собой.

К выводу о малом расходе пропана приводит также следующий расчет. Вследствие относительно больших концентраций водорода вблизи предела, и значит относительно большой скорости реакции (1), пропан, в основном, расходуеться в реакции с атомами водорода. Стационарную концентрацию последних можно рассчитать по известному выражению [7]:

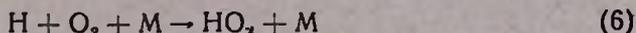
$$(H) = \frac{K_0 (H_2) (O_2)}{|\varphi|}, \quad (1)$$

здесь K_0 — константа скорости реакции



$$\varphi = 2K_2(O_2) - K_6(O_2)(M) - K_1(C_3H_8),$$

где K_2 и K_6 — константы скорости реакций



Подставив известные [8] величины K_0 , K_2 , K_1 и K_6 в (1), получаем для давлений, на 3% превышающих P_{II} :

$$(H)_{стаци} = 3 \cdot 10^{+10} \text{ ат./см}^3.$$

Поскольку концентрация атомов H стационарна (вне полуострова), то

$$\frac{(C_3H_8)_0}{(C_3H_8)} = e^{+K_1(H)t} \quad (II)$$

Подставив значения t , K_1 и (H) в (II), получаем $(C_3H_8)_0/(C_3H_8) = 1,03$, что хорошо согласуется с экспериментом.

Авторы выражают благодарность Б. Г. Дзантиеву за обсуждение работы.

$H_2 + O_2 + C_3H_8$ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԲՈՅԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆԻՆ ՄՈՏ ՊՐՈՊԱՆԻ ՄԱԽՍՎԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ձ. Մ. ԱԴԻԿԽԱՆՅԱՆ, Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Շիթային պայմաններում ուսումնասիրված է պրոպանի ծախսը շրածնի և թթվածնի խառնուրդում, բռնկման սահմանին մոտ պայմաններում: Ցույց է տրված, որ $2H_2 + O_2 + 0,15\% C_3H_8$ խառնուրդի բռնկման ինդուկցիոն պերիոդին մոտ ժամանակամիջոցում պրոպանի ծախսը 5%-ից ավելի չէ: Այդ նշանակում է, որ բռնկման սահմանների մեթոդում ինհիբիտորի ծախսի հետ կապված աղճատումներն էական չեն:

ON PROPANE CONSUMPTION IN $H_2 + O_2 + C_3H_8$ MIXTURES NEAR THE SECOND IGNITION LIMIT*

J. M. ADILKHANDIAN, M. S. KHACHATRIAN and V. V. AZATIAN

Propane consumption in $2H_2 + O_2 + 0,15\% C_3H_8$ mixtures has been studied near the second ignition limit. It is shown that propane consumption during the induction period of ignition is less than 5%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Изд. Каз. ГУ, Алма-Ата, 1971, стр. 22.
2. А. В. Парицкая, В. И. Веденеев, Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций», Изд. Каз. ГУ, Алма-Ата, 1971, стр. 55.
3. R. R. Baldwin, A. Melwin, J. Chem. Soc., 1964, 1785.
4. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday Soc., 66, 2812 (1970).
5. Н. А. Парсамян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 750.
6. В. В. Азатян С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кин. и кат., 13, 5 (1971).
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, М., 1970.

РЕАКЦИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ
 ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА С β -ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛОМ
 В ВОДЕ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, А. А. МАРТИРОСЯН и О. А. ВАРТАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 I 71

Спектрофотометрическими методами анализа в области УФ и ИК изучена реакция комплексообразования между β -диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ-ол) и гидроперекисью третичного бутила (ГпТБ) в воде. Установлено, что ГпТБ с ДЭАЭ-олом в воде образуют комплекс состава 1:1; реакция комплексообразования протекает за счет свободной электронной пары атома азота и —О—О—связи гидроперекиси. Рассчитана константа устойчивости комплекса $K_{\text{ц}}=49,6$ при $T=15^{\circ}$. Исследована зависимость константы устойчивости комплекса от температуры. Рассчитаны ΔH° , ΔF° и ΔS° комплексообразования.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 8.

При изучении образования радикалов по реакции гидроперекиси с пиридином Золотовой и Денисовым [1] было установлено, что в присутствии пиридина скорость распада гидроперекиси третичного бутила на радикалы ускоряется. Это явление ими было объяснено образованием комплексного соединения, распад которого на свободные радикалы происходит намного быстрее, чем распад исходной гидроперекиси. В литературе имеются и другие работы, посвященные исследованию аминоперекисных комплексов. Но все работы по изучению образования комплексов между гидроперекисями и аминами проводились в органических растворителях, и нет ни одной работы, где указанная система изучалась бы в водной среде. Необходимость подобных исследований объясняется тем, что при изучении кинетики реакции гидроперекиси с аминами [2] в воде было установлено, что эти реакции протекают при температурах выше 50° .

Для выяснения причины инертности аминов гидроперекиси нами была изучена в работах [3,4] возможность комплексообразования гидроперекиси третичного бутила (ГпТБ) с пиперидином и диэтиламином. В обоих случаях установлено образование комплексного соединения, которое с повышением температуры разлагается, что свидетельствует о неустойчивости образовавшихся комплексов (при $T>50^{\circ}$). Этим обусловлена возможность протекания окислительно-восстановительной реакции. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании скорости распада ГпТБ в воде с аминспиртами [5]. Очевидно и в этом случае при $T<50^{\circ}$

образуется стабильное комплексное соединение. Продолжая изучение аминоперекисных комплексов мы в настоящей работе исследовали взаимодействие гидроперекиси трет-бутила с β -диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ-ол) в воде.

Экспериментальная часть

Исследование зависимости оптической плотности раствора от мольных соотношений эквимольных серий растворов, проведенных в ультрафиолетовой области спектра, показало, что в области выбранных

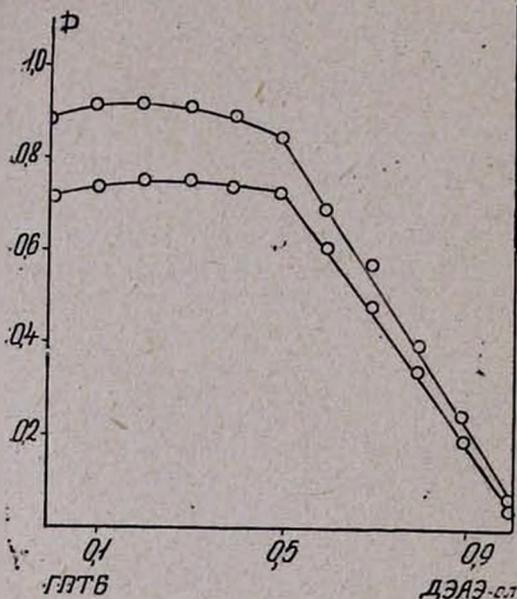


Рис. 1. График зависимости D (оптической плотности) от мольных соотношений эквимольных растворов ГпТБ и ДЭАЭ-ола. Условия опыта: Γ и $\Gamma' = 10^{-1}$ моль/л; $\lambda = 257$ нм и 260 нм; $t = 15^\circ$.

длин волн 257 и 260 нм межмолекулярное взаимодействие в системах ГПТБ + ДЭАЭ-ол сопровождается появлением новой полосы поглощения.

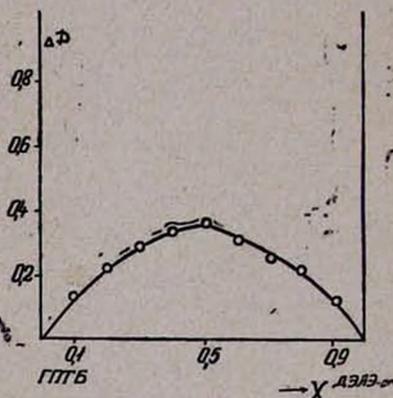


Рис. 2. Кривая отклонения от закона аддитивности эквимольной смеси $\lambda = 257$ нм; $t = 15^\circ$.

Диаграмма состав—оптическая плотность раствора (рис. 1), построенная на основе эквимольных серий растворов, указывает на состав 1 ГпТБ:1 ДЭАЭ-ол. Но из рис. 1 видно, что один из компонентов (ГпТБ) в области выбранных длин волн поглощает наряду с комплексным соединением. Для подтверждения соотношения образовавшегося комплекса мы воспользовались методом отклонения от аддитивности, т. е. на оси ординат рис. 2 откладывали величину ΔD . Определение константы устойчивости $K_p = [\text{комплекс}] / [\text{ГпТБ}] [\text{ДЭАЭ-ол}]$ мы проводили в условиях переменной концентрации одного компонента и постоянной концентрации другого (табл.),

Таблица

Γ	P	X	$K_{\text{ч}}$
0,1	2	0,40	50,00
0,1	3	0,34	49,38

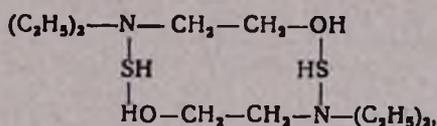
Γ — концентрация ГпТБ; $P = \Gamma'/\Gamma$; Γ' — концентрация ДЭАЭ-ла; X — положение максимума на оси абсцисс.

Константа устойчивости, рассчитанная по уравнению

$$K_{\text{ч}} = (p - 1)(1 - 2x)/\Gamma [(p + 1)x - 1]^2, \quad [6]$$

равна $K_{\text{ч}} = 49,6$ при $t = 15^\circ$. Опыты, проведенные при разных температурах (10, 15, 20, 25, 30°), позволили определить ΔH° , ΔF° и ΔS° образовавшегося комплекса: $\Delta H^\circ = -27,82$, $\Delta F^\circ = -3,20$ при $t = 15^\circ$ и $\Delta S^\circ = -0,0869$ ккал/моль.

При исследовании состояния аминоспиртов в воде авторами работы [7], а также другими авторами было установлено, что аминоспирты (первичные и вторичные) в воде находятся в равновесии со своими димерами, т. е. образуют межмолекулярную водородную связь, которая была установлена и при изучении состояния ДЭАЭ-ла в воде [8]. По упомянутой работе димер диэтиламиноэтанола имеет вид



где $\text{SH} = \text{HOH}$.

Из данных наших исследований, проведенных в ИК области на UR-20, также следует, что в воде ДЭАЭ-л образует межмолекулярную связь (рис. 3а). Однако поглощение деформационного колебания связи C—O—N аминоспирта в области 1095 см^{-1} в водном растворе не наблюдается, что указывает на образование связи, но при уменьшении концентраций растворов в спектрах наблюдается восстановление поглощения деформационного колебания C—OH связи аминоспирта. Поэтому надо полагать, что в разбавленных растворах преобладает мономер аминоспирта. Исходя из этого, можно объяснить образование комплекса ГпТБ·ДЭАЭ-л в разбавленных растворах.

Дальнейшие исследования показали, что при взаимодействии ГпТБ с ДЭАЭ-ом в воде в области частот 860 см^{-1} образуется новое поглощение (рис. 3б). Так как ранее наблюдаемое поглощение —O—O— связи гидроперекиси в области 885 см^{-1} в исследуемом спектре не имеет места, то, очевидно, это поглощение является следствием образования связи свободной электронной пары атома азота с —O—O— связью гидроперекиси трет-бутила.

COMPLEX FORMATION BETWEEN *tert*-BUTYL-HYDROPEROXIDE AND β -DIETHYL-AMINOETHANOL IN WATER

H. H. CHALTKIAN, A. H. MARTIROSSIAN and O. H. VARTAPETIAN

Complex formation in aqueous amino-peroxide systems between β -diethylaminoethanol (DEyl-Aol) and *tert*-butylhydroperoxide (t. b. h.) has been studied. It has been shown that in aqueous solutions the amino alcohol is in equilibrium with its dimer form, which on dilution dissociates.

U. V. and IR spectroscopic studies show that the complex contains equimolecular amounts of DEyl-Aol and t. b. h. By Job's method the stability constant of the complex is determined and found to be equal to $K_x = 49,6$ at 15°C. ΔF° , ΔH° and ΔS° of complex formation have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Золотова, Е. Денисов, Изв. АН СССР, 4, 767 (1966).
2. Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Ж. Чобанян, Информ. лист. Арм. ИНТИ, Зак. 251, Ереван (1970).
3. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Учен. зап. ЕГУ (в печати).
4. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Арм. хим. ж., (в печати).
5. Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Учен. зап. ЕГУ, 2, 117 (1970).
6. P. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928).
7. C. Douhéret, J. C. Parraud, J. Chim. Phys., 59, 1013 (1962).
8. Т. Гукасян, Канд. дисс., Ереван, 1969.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.288.2+62.404.5+661.687

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И АДСОРБЦИИ
 СИСТЕМЕ $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —РАВНОВЕСНЫЙ РАСТВОР

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов
 ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 24 IV 1972.

Исследован изотопный обмен Na между равновесным щелочно-кремнеземистым раствором и стабилизированными кристаллами $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в изотопном обмене с равновесным раствором участвуют ионы Na всей твердой фазы. Изучено распределение Ca и Fe между равновесным раствором и твердой фазой. Малая величина энергии активации адсорбции Ca ($E=115,6$ ккал/моль) свидетельствует о возможности образования ограниченных твердых растворов. Показано, что распределение Fe осуществляется по адсорбционному механизму путем образования на поверхности силиката двухвалентного железа.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В классе силикатов растворимые гидросиликаты щелочных металлов представлены малочисленной группой. Несмотря на это, ряд важнейших физико-химических характеристик силикатных соединений (способность к изотопному обмену, участие кристаллизационной воды в гетерогенных процессах, адсорбционная способность и т. д.) может быть выявлен только благодаря детальному исследованию свойств и поведения различных агрегатных состояний растворимых силикатов, в особенности в переходной области. С таких позиций интересным объектом для исследования является пятиводный метасиликат натрия, кристаллизующийся в триклинной сингонии, химическая формула которого, по данным Тило, Йоста и Гилмера, записывается в виде $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1].

В структуре $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащей гидроксильную группу, кремнекислородные тетраэдры связаны водородным мостиком, в результате чего образуются цепи, которые посредством молекул воды связываются в слои [1]. Расстояние между слоями настолько велико (наименьшие расстояния между атомами O и Na соседних слоев равны соответственно $\text{O}(7) \cdots \text{O}(7')=4,89$, $\text{Na}(2) \cdots \text{Na}(2')=4,55 \text{ \AA}$), что создаются условия для включения в структуру кристаллоhydrата дополнительных молекул воды. Положение и сила связи атомов натрия в элементарной ячейке являются факторами, определяющими степень изотопного обмена твердой фазы с равновесным раствором. В структурной единице оба атома Na совместно с пятью кислородными атомами находятся в слегка искаженной тетрагональной пирамиде. Таким образом обеспечивается координационное число натрия, равное пяти. Однако координационное окруже-

ние обоих атомов натрия в элементарной ячейке различно. В первом положении Na (1) связан с одной O^- и OH^- группой тетраэдров SiO_4 и тремя молекулами H_2O , во втором положении Na (2)—с одним O^- тетраэдра SiO_4 и $4H_2O$. Оба Na посредством координации принадлежат одинаковым SiO_4 тетраэдрам. Связь других кремнекислородных тетраэдров с хгидрогениками Na осуществляется посредством молекул H_2O .

Такое положение не может не сказаться на скорости изотопного обмена натрия, протекающего на фоне и при непосредственном участии молекул кристаллизационной воды в интенсивном динамическом обмене с молекулами H_2O равновесного раствора.

Слабая связь натрия в элементарной ячейке может предопределить повышенную адсорбционную способность $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ по отношению к щелочноземельным металлам, имеющим размеры, близкие к иону натрия.

Цель настоящей работы—выявление связи между структурными особенностями кристаллогидрата $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ и процессами изотопного обмена и адсорбции микропримеси Ca и Fe^{2+} .

Экспериментальная часть

Пятиводный метасиликат натрия кристаллизуется из пересыщенных щелочно-кремнеземистых растворов при заданном составе в присутствии большого избытка NaOH. Состав раствора, из которого кристаллизуется $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$: $C_{NaOH} = 544$; $C_{Na_2O} = 421,6$; $C_{SiO_2} = 160,5$ г/л. Двуокись кремния вводилась в раствор совместно с расчетным количеством $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (760 г/л). Оставшаяся Na_2O вводилась совместно с 330 г/л NaOH. Подготовленный пересыщенный раствор ($V=100$ мл) для определения растворимости переносился в термостатированный сосуд, в котором при интенсивном перемешивании снималось пересыщение (концентрация равновесного раствора после полного снятия пересыщения равнялась 640 г/л при 14° по Na_2SiO_3 и 736 г/л при 25° ; 32 г кристаллов $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ при 14° и 14,7 г при 25° в равновесном растворе стабилизировались в течение 48 час. По мере стабилизации из гетерогенной системы отбирались пробы кристаллов и равновесного раствора и переносились на стеклянный фильтр № 3. Твердая фаза под вакуумом отделялась от маточного раствора. Микроскопически исследовался гранулометрический состав кристаллов после их непродолжительной сушки. По описанной ранее методике [2] подсчитывалось общее число кристаллов N , поверхность S и объем V твердой фазы. Результаты гранулометрических измерений представлены на рис. 1. После достижения стабильной поверхности в равновесную гетерогенную систему вносилось 0,2 мл NaCl в количестве $\sim 10^{-3}$ г/л, меченого радиоактивным изотопом натрия — Na^{32} .

Первая проба из системы отбиралась через 30 сек., остальные—через определенные промежутки времени. В отобранных пробах по методике, описанной ранее [3], радиометрическим путем определялось количество радиоактивного изотопа, подсчитывался процент изотопного обмена. Результаты опытов представлены на рис. 2.

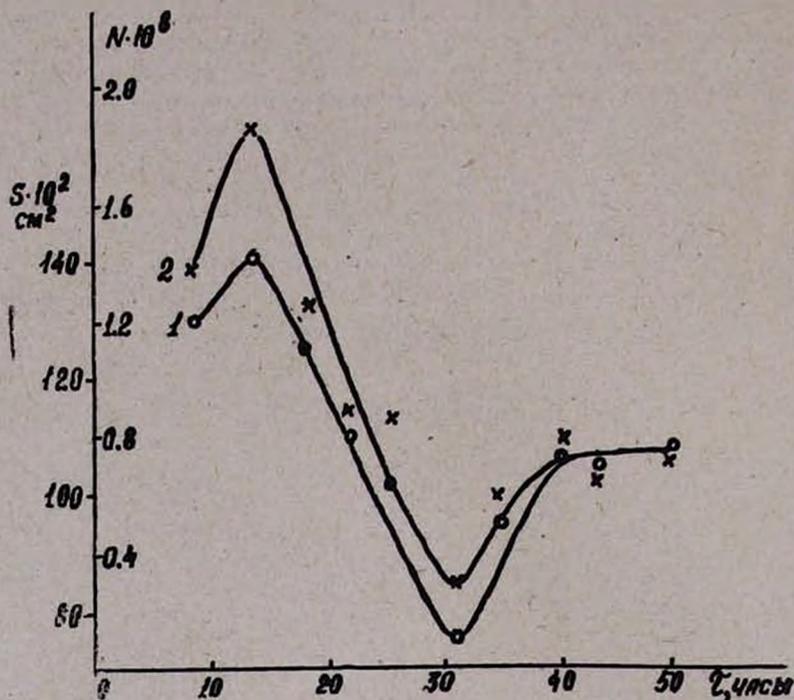


Рис. 1. Изменение числа кристаллов N (кр. 1) и поверхности S (кр. 2) в зависимости от времени стабилизации.

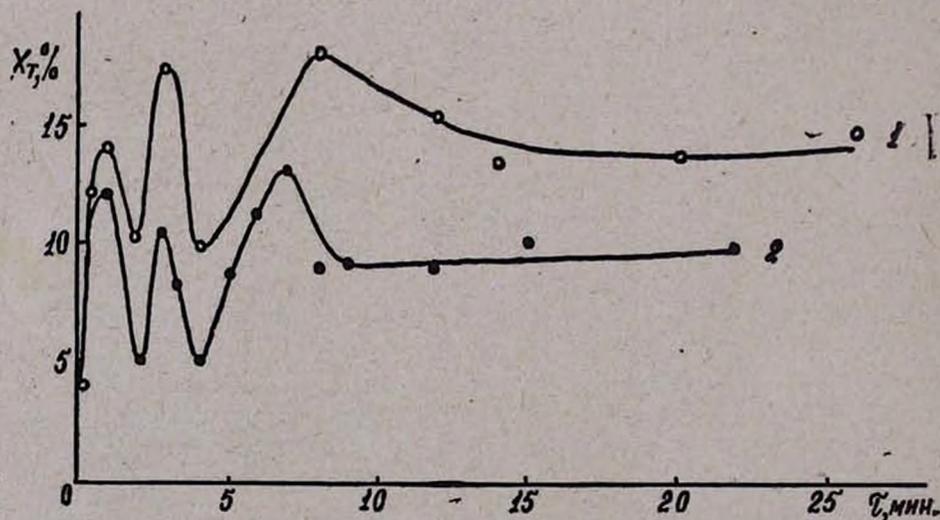


Рис. 2. Кинетика изотопного обмена Na^{23} между равновесным раствором и кристаллами $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 - $t=14^\circ$, 2 - $t=25^\circ$).

Воспользовавшись данными рис. 2, можно рассчитать долю твердой фазы δ , участвующей в изотопном обмене:

$$\delta = \frac{R}{1+R} \cdot C_{об}/C_T, \quad (1)$$

где $R = X_T/X_p$ (X_T и X_p — количество радиоактивного изотопа в твердой фазе и в растворе, ‰), $C_{об}$ — общее количество обменивающегося элемента, г; C_T — количество его в твердой фазе, г. Результаты расчетов внесены в таблицу.

Таблица

Доля твердой фазы (δ), участвующей в изотопном обмене, в зависимости от времени (τ)

$t = 14^\circ$	τ , мин	0,1	0,5	0,7	1,0	3,0	8,0	12,0	14,0	20,0	30,0	47,0	60,0	70,0
	δ	0,22	0,65	0,64	0,75	0,95	0,99	0,80	0,70	0,73	0,74	0,74	0,76	
$t = 25^\circ$	τ , мин	0,5	0,6	0,9	1,1	1,5	3,0	6,0	10,0	20,0	22,0	26,0	36,0	46,0
	δ	0,55	0,66	1,43	1,1	0,63	1,16	1,14	1,12	1,30	0,88	1,27	1,17	1,24

В следующей серии опытов исследовалась адсорбция микропримеси Ca и Fe на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с помощью радиоактивных изотопов Ca^{45} и Fe^{55-59} . Опыты производились следующим образом. По достижении стабильной поверхности прекращалось перемешивание. После оседания кристаллов пробоотборником из верхних слоев сосуда отбиралось 30 мл равновесного раствора, который нагревался в стакане до $40-50^\circ$. В зависимости от задачи в раствор вносился радиоактивный препарат $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ или $\text{Fe}^{55-59}\text{Cl}_2$ в индикаторных концентрациях $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ г/л в количестве $\sim 0,2$ мл. В случае появления мути растворы тщательно фильтровались через стеклянный фильтр № 3, причем предварительными опытами было показано, что радиоактивные изотопы адсорбируются на фильтре в весьма незначительном количестве 0,5—1%. Указанная мера предосторожности продиктована тем обстоятельством, что при непосредственном внесении радиоактивного препарата в реакционный сосуд вследствие достижения местного пересыщения выпадают труднорастворимые силикаты исследуемых микропримесей, которые в дальнейшем растворяются чрезвычайно медленно, значительно медленнее, чем идет процесс кристаллизации $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Подготовленный гомогенный активный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 30 мин., после чего при интенсивном перемешивании переносился в реакционный сосуд. Первая проба из гетерогенной системы отбиралась через 30 сек., остальные — через определенные промежутки времени. Маточный раствор, отделенный от кристаллов, анализировался на содержание микропримеси радиометри-

ческим путем [3]. Подсчитывался процент адсорбции. Результаты опытов представлены на рис. 3 и 4.

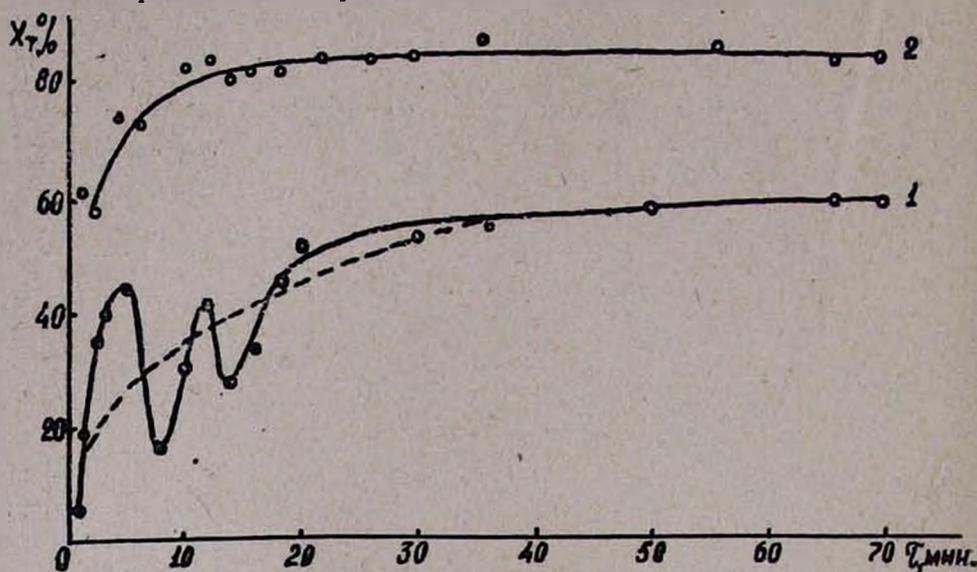


Рис. 3. Результаты исследования адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 — $t=14^\circ$, 2 — $t=25^\circ$).

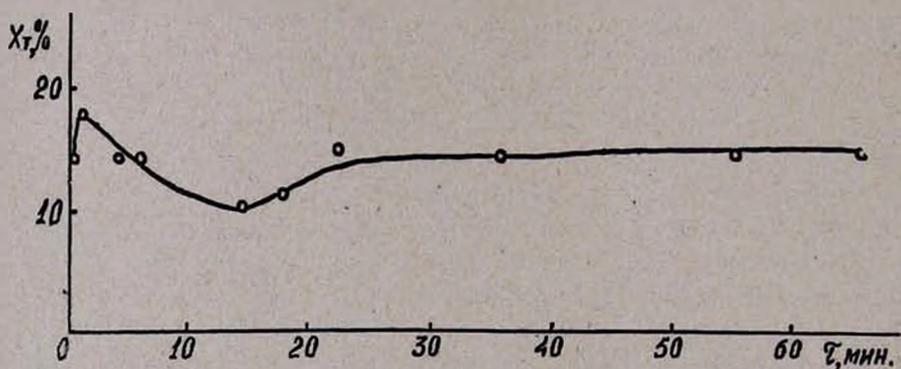


Рис. 4. Кинетика адсорбции железа на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($t=14^\circ$).

Обсуждение результатов

При стабилизации в течение первых 15 час. наблюдается значительное диспергирование твердой фазы, вследствие чего увеличивается число кристаллов и поверхность (рис. 1). Это явление можно объяснить, если принять во внимание, что некоторые кристаллогидраты ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и др. [4]) в процессе кристаллизации проходят через стадию образования промежуточного продукта, включающего в свой состав большое количество маточного пересыщен-

ного раствора. Выделившиеся кристаллы при данных условиях имеют неравновесную форму и при продолжительном контакте со слабопересыщенным или насыщенным раствором подвергаются интенсивной оствальдовой перекристаллизации или распаду на кристаллы размера r'_{min} , которым характеризуется гетерогенная система в начальный момент кристаллизации [5]. Дальнейшая стабилизация сопровождается интенсивной оствальдовой перекристаллизацией, вследствие чего уменьшаются величины N и S (рис. 1). В интервале 40—50 час. твердая фаза характеризуется постоянным гранулометрическим составом, равновесным при данных условиях. Таким образом, при исследовании поверхностного изотопного обмена в равновесный момент времени $\tau_{\text{н}}$ следует ожидать выполнения равенства

$$N'_T/N'_P = N_T/N_P, \quad (2)$$

где N'_T и N'_P — количество радиоактивного изотопа на поверхности твердой фазы и в растворе в момент времени $\tau_{\text{н}}$; N_T и N_P — общее количество обменивающегося иона (Na) на поверхности твердой фазы и в растворе. Число ионов натрия на поверхности твердой фазы равно $N_T = S_{\text{м}}/S_{\text{эф}}$, где $S_{\text{м}}$ — микроскопически определенная поверхность ($S_{\text{м}} = 6 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$); $S_{\text{эф}}$ — эффективная поверхность молекулы ($S_{\text{эф}} = (M/\rho \cdot A)^{2/3} \approx 19,0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, M — молекулярный вес Na_2SiO_3 ; ρ — плотность, A — число Авогадро). Откуда $N_T = 3 \cdot 10^{17}$ ионов Na/g Na_2SiO_3 .

В момент $\tau_{\text{н}}$ в равновесном растворе имеется $N_P = 1 \cdot 10^{24}$ иона, следовательно $N_T/N_P = 3 \cdot 10^{-7}$. По данным радиометрического анализа $N'_T/N'_P = 0,17$. Таким образом, из произведенной оценки видно, что

$$N'_T/N'_P \gg N_T/N_P. \quad (3)$$

Из неравенства (3) следует, что в изотопном обмене с равновесным раствором могут участвовать ионы натрия всей твердой фазы. Действительно, заменив N_T значением $N_{\text{т1}}$, (где $N_{\text{т1}}$ — число ионов натрия во всей твердой фазе, равно $1,7 \cdot 10^{23}$), получим $N_{\text{т1}}/N_P = 0,17$. К аналогичному выводу можно прийти при анализе данных, представленных в таблице. Доля осадка, участвующего в обмене $\delta \rightarrow 1$, реализуется при условии участия всей массы твердой фазы в изотопном обмене. При $\delta > 1$ обменные реакции выполняются на фоне и при непосредственном участии в гетерогенных процессах самодиффузии ионов вглубь твердой фазы и структурной перекристаллизации твердой фазы [6]. Продолжая оценку можно показать, что аналогичная ситуация имеет место в случае изотопного обмена Na при 25° (табл.).

Таким образом, экспериментальные данные со всей очевидностью показывают, что высокая скорость установления изотопного равновесия является особенностью, присущей структуре $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изотопный обмен осуществляется на фоне и при непосредственном участии интенсивного обмена молекул воды равновесного раствора с

твердой фазой, о чем свидетельствуют квазипериодические колебания значений X_T (рис. 1). Возможность описания квазипериодических колебательных процессов, имеющих затухающий характер, была показана ранее с помощью уравнения

$$X_T = F(\tau) + d \cdot e^{-K' \cdot \tau} \cdot \cos \varphi, \quad (4)$$

где $F(\tau)$ — функция, характеризующая кинетику изотопного обмена [7].

Аналогичная картина наблюдается при исследовании адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Вид функции $F(\tau)$ может быть определен, если проанализировать правую часть кривой 1 (рис. 3) с помощью уравнения (4). Теоретические значения X_T представлены на рис. 3 в виде пунктирной кривой. При высоких температурах с добавлением гомогенного активного раствора гетерогенная система достаточно быстро приходит в состояние равновесия, вследствие чего множитель $d \cdot \exp(-k' \cdot \tau) \cdot \cos \varphi = 0$ (кр. 2).

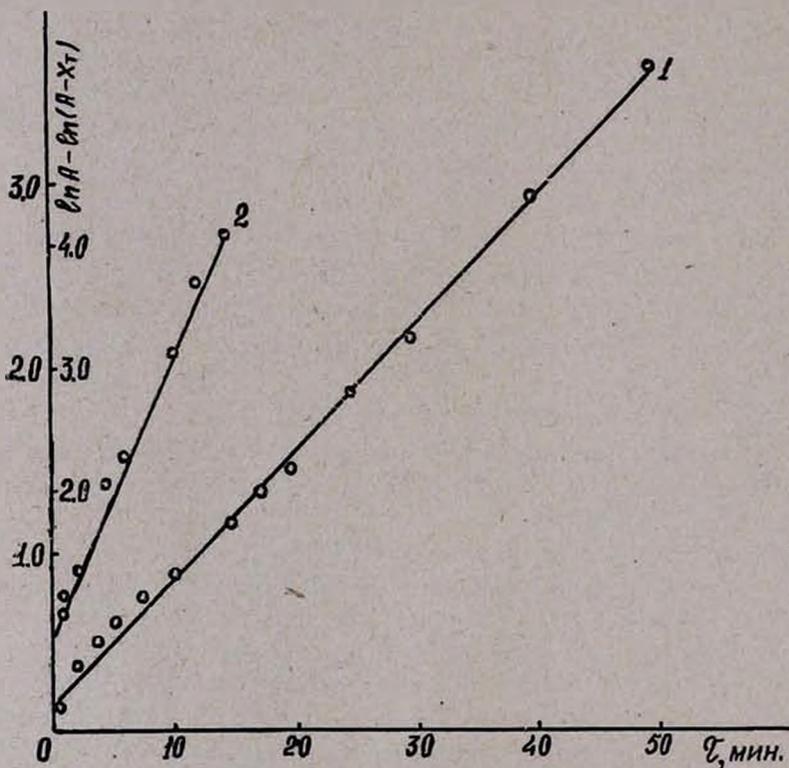


Рис. 5. Зависимость $\ln A - \ln(A - X_T)$ от времени τ ($A = X_{T\infty}$ — количество кальция в твердой фазе в момент установления равновесия). 1 — $t = 14^\circ$, 2 — $t = 25^\circ$.

Зависимости $X_{T25^\circ} = F'(\tau)$ и $X_T = F''(\tau)$ хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции (рис. 5), имеющим вид

$$X_T = \frac{K_1 \cdot X_0}{K'} [1 - \exp(-K' \tau)], \quad (5)$$

где X_0 —количество адсорбируемого иона в равновесном растворе при $\tau=0$; K_1 и K' — константы скорости прямой реакции и скорости реакции соответственно (при 14° $K' = 8,4 \cdot 10^{-2}$; при 25° $K' = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$).

Воспользовавшись значениями K' , с помощью уравнения Аррениуса легко рассчитать энергию активации процесса адсорбции Са ($E = 15,6 \text{ ккал/моль}$). Малая величина энергии активации свидетельствует о том, что кальций относительно легко обменивается с ионами Na кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с образованием ограниченного твердого раствора (ионные радиусы Na и Са соответственно равны: $r_{\text{Na}} = 0,95$, $r_{\text{Ca}} = 1,04 \text{ \AA}$).

В отличие от Са, механизм распределения Fe — адсорбционный процесс (рис. 4), который завершается уже в течение первых 2 мин. Дальнейшее его продолжение не приводит к существенному изменению содержания Fe в твердой фазе.

Ранее нами было показано, что наиболее вероятное состояние двухвалентного железа в щелочно-кремнеземистом растворе ($\text{pH} \sim 13$) — комплексное, состав — $\text{Fe}(\text{SiO}_2)_2^{2-}$ [8]. Не исключена возможность адсорбции железа на стабилизированной поверхности кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в комплексной форме с последующим формированием силиката двухвалентного железа, как это наблюдается в системе $\text{FeCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор [8].

ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱԳՍՈՐԲՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ
 $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՎԱԾ ԼՈՒԾՈՒԹՅՔ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Հետազոտված է Na-ի իզոտոպային փոխանակությունը սիլիկահողի հիմնային լուծույթների և $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կայունացված բյուրեղների միջև: Յուրյ է տրված, որ հավասարակշռված լուծույթի հետ իզոտոպային փոխանակությանը մասնակցում են պինդ ֆազում եղած Na-ի բոլոր իոները:

Ուսումնասիրված է Ca-ի և Fe-ի բաշխումը հավասարակշռված լուծույթի և պինդ ֆազի միջև: Կալցիումի ադսորբման ակտիվացման էներգիայի մեծության փոքրությունը ($E = 15,6 \text{ կկալ/մոլ}$) վկայում է սահմանափակ պինդ լուծույթներ գոյացնելու հնարավորության մասին:

Յուրյ է տրված, որ Fe-ի բաշխումն ընթանում է ադսորբման մեխանիզմով, բյուրեղների մակերեսին երկարժեք երկաթի սիլիկատ առաջացնելով:

INVESTIGATION OF ISOTOPE EXCHANGE AND ADSORPTION
 IN THE SYSTEM $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — EQUILIBRIUM SOLUTION

S. G. BABAYAN, A. M. HAROUTYUNIAN and M. A. BALAYAN

Isotope exchange of Na between the equilibrium alkali-siliceous solution and stabilized crystals $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been studied. It

has been shown that the isotope exchange of Na takes place along the solid phase.

The distribution of Ca and Fe between the equilibrium solution and the solid phase has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Iost, W. Hilmer, *Acta Crystallographica*, **21**, 583 (1966).
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 210 (1968).
3. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 81 (1968).
4. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, *Арм. хим. ж.*, (в печати).
5. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 200 (1968).
6. А. Валь, Н. Броннер, *Использование радиоактивности при химических исследованиях*, Изд. ИЛ, 1954, стр. 252.
7. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, *Арм. хим. ж.*, **25**, 9 (1972).
8. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Э. М. Саргсян, *Арм. хим. ж.*, **25**, 3, (1972).

Исследование проводилось в широком диапазоне концентрации компонентов. После выделения твердой фазы растворы выдерживались в термостате при 25° до установления равновесия. После разделения твердой фазы от фильтрата определялись: медь—йодометрическим методом и железо—в виде окиси. Состав образующихся соединений устанавливался по методу остатков Шрейнемакера, а также химическим анализом.

Таблица 1
Данные по растворимости в системе $\text{CuSO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ (25°)

Состав фазы, масс. %				Состав соединения
жидкая		донная		
CuSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	CuSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
18,85	—	—	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
17,70	1,98	62,90	0,50	.
17,02	1,68	63,50	0,21	.
16,15	7,20	61,00	1,10	.
12,98	13,37	61,80	0,54	.
10,93	18,03	63,88	0,43	.
4,67	32,38	59,08	4,50	.
2,95	41,12	51,75	9,82	.
2,04	41,75	20,50	46,98	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
—	44,85	—	—	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

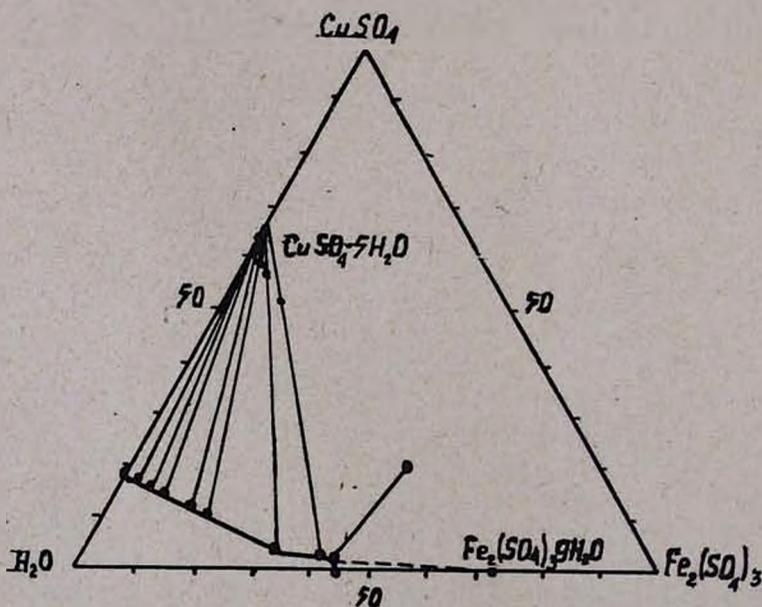


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (25°C).

Таблица 2

Данные по растворимости в системе
 $\text{CuSO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (25°)

Состав фазы, масс. %				Состав содержания
жидкая		донная		
CuSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	CuSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
16,87	—	—	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
14,25	4,42	60,5	0,4	.
11,36	9,67	59,0	1,6	.
9,99	14,79	60,0	2,2	.
6,20	23,50	58,3	1,95	.
3,54	31,60	57,05	3,8	.
2,88	32,50	50,6	8,2	.
2,15	37,68	46,1	9,3	.
1,62	38,64	25,5	30,5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,50	38,84	0,15	71,25	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0,55	39,30	0,08	71,35	
—	41,01	—	—	

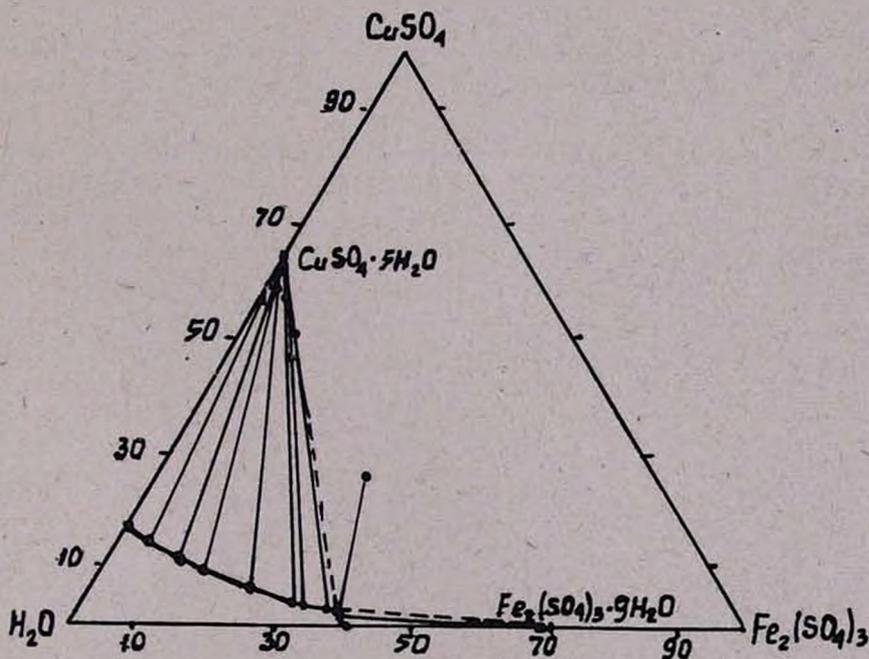


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (25°С).

Результаты исследования растворимости (табл. 1, рис. 1) показывают, что кривая растворимости состоит из двух участков, соответствующих соединениям $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Следует

отметить, что по мере насыщения сульфата меди сульфатом железа растворимость CuSO_4 постепенно падает от ~ 19 до $\sim 2\%$. При этом лучи Шрейнемакера пересекаются в точке, отвечающей составу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эвтонической точке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ отвечает раствор состава 2,04%-ного CuSO_4 и 41,75%-ного $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Как видно из диаграммы, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ существует в довольно узком концентрационном интервале сульфата меди. Результаты исследования в кислой среде (табл. 2, рис. 2) показывают, что среда не влияет на состав твердой фазы. Кривая растворимости несколько смещена ($\sim 2\%$). Необходимо отметить, что в этих системах, как и в системе с сульфатом двухвалентного железа, не наблюдалось образования твердых растворов.

Проведены термографическое, кристаллооптическое и рентгенографическое исследования твердых фаз, результаты которых хорошо совпадают с литературными сведениями.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ եւ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ (25°C) ԼՈՒՄԵԼԻՌՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

2. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԻԽԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով 25°C-ում ուսումնասիրված են $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ և $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգերը:

Ցույց է տրված, որ նշված համակարգերում չեն առաջանում ոչ պինդ լուծույթներ, և ոչ էլ քիմիական միացություններ: Սահմանված են $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ միացություններին համապատասխանող բյուրեղացման մարզերը: Պարզվել է, որ ծծմբական թթվի ներկայությունը չի ազդում բյուրեղացվող միացությունների բաղադրության վրա, այլ միայն մոտ 2%-ով զցում է լուծելիությունը այդ համակարգում: Անշատված միացությունների թերմոգրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենագրական ուսումնասիրության արդյունքները համընկնում են գրականական տվյալների հետ:

SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEMS $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ AND $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ AT 25°C

H. G. BABAYAN, R. S. MKHITARIAN, G. S. PANOSSIAN
and A. A. SHAKHNAZARIAN

By solubility method the $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ systems have been studied at 25°C. It has been shown that no solid solutions and chemical compounds are formed and the presence of two crystallization fields an established i. e. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Д. Музыки, ЖНХ, 1, 713 (1956).
2. Я. А. Филалов, Э. А. Шека, ЖНХ, 1, 1238 (1956); ЖПХ, 21, 78 (1948).
3. И. Д. Музыки, ЖОХ, 23, 918 (1953).
4. Н. В. Шишкин, Док. дясс., М., ИОНХ АН СССР, 1956.
5. Н. А. Мазовер, ЖПХ, 26, 612 (1953).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕФЕЛИНА ПРИ ОБРАБОТКЕ
РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХМ. Г. МАНВЕЛЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН,
К. Г. ГРИГОРЯН и Л. С. ВАРДАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XI 1971

Изучено поведение нефелина при автоклавной обработке раствором NaOH в условиях натриевого варианта гидрощелочного способа переработки нефелиновых сиенитов на глинозем и другие продукты. Показано, что в начальной стадии процесса взаимодействие нефелина с раствором NaOH сводится к растворению небольшой части минерала, а по истечении определенного промежутка времени и в результате изменения состава раствора происходит также образование кристаллов основного содалита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В связи с предстоящей промышленной переработкой в республике тежсарских нефелиновых сиенитов на глинозем и другие продукты гидрощелочным способом [1], изучение поведения нефелина при автоклавной обработке щелочными растворами в условиях указанного способа представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение.

Ранее было показано [2], что при обработке нефелина раствором NaOH при 260° в течение 15 мин. образуется изотропный гидроалюмосиликат натрия примерного состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$. Температура опыта в автоклаве достигалась за 1 час, и полученные данные характеризовали процесс после истечения этого промежутка времени.

Для выявления поведения нефелина в начальных стадиях автоклавной обработки в условиях натриевого варианта гидрощелочного способа переработки нефелиновых сиенитов в настоящей работе изучалось преобразование минерала при обработке раствором едкого натра концентрации 234 г/л Na_2O при 220 , 240 и 260° , продолжительностью 5—60 мин. и отношении Ж:Т=3. Перед использованием нефелин очищался от примесей других минералов и измельчался до размеров зерен около 100—200 мк. Рентгенометрические данные и состав исходного нефелина приводятся соответственно в табл. 2 и 3. Показатель преломления нефелина: $n_o = 1,545$; $n_e = 1,537$; $n_o - n_e = 0,008$. Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл, вращавшемся со скоростью 49 об/мин в термостате с жидким теплоносителем. Заданная тем-

пература автоклавной пульпы достигалась примерно за 5 мин. и поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 1^\circ$. После окончания опыта готовая пульпа фильтровалась при $70-80^\circ$. Полученный раствор подвергался химическому анализу, а твердый продукт после промывки теплой дистиллированной водой и высушивания при 105° исследовался под микроскопом. Изучение показало, что большинство полученных твердых продуктов состоит из смеси частиц непрореагировавшего нефелина и небольшого количества новообразованной фазы. Указанные две фазы разделялись методом отмучивания [3] и далее практически в чистом виде подвергались рентгенометрическому и химическому анализам.

Таблица 1

Результаты автоклавной обработки нефелина раствором едкого натра концентрации 234 г/л Na_2O при 220° в течение 5–60 мин. и исходном отношении Ж:Т=3

Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Продолжительность опыта, мин	Степень превращения нефелина	Состав раствора после опыта, г/л				Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе после опыта
			Na_2O	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	
220	5	4,8	238,8	1,51	8,19	5,92	2,35
220	10	5,1	237,4	1,60	8,32	6,25	2,25
220	15	5,3	239,1	1,88	8,42	6,46	2,21
220	25	7,4	238,6	1,81	10,46	6,38	2,76
220	35	9,2	241,2	1,95	10,25	5,95	2,92
220	60	10,1	238,0	2,01	10,15	5,86	2,94

Полученные экспериментальные результаты показали, что в изученных условиях щелочной обработки во взаимодействие с раствором входит лишь небольшая часть исходного минерала. При 220° в течение первых 15 мин. обработки мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе (табл. 1) практически совпадает с мольным отношением этих окислов в нефелине. Исследование показало, что полученные твердые продукты состоят только из зерен нефелина, который по своим кристаллооптическим свойствам, рентгенометрической характеристике и составу идентичен исходному минералу. Эти данные свидетельствуют о том, что в течение указанных 15 мин. обработки взаимодействие щелочного раствора с нефелином сводится к растворению небольшой части минерала.

Увеличение времени щелочной обработки нефелина от 15 до 60 мин. приводит к некоторому увеличению степени превращения минерала. Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе в указанный период обработки несколько больше, чем в нефелине, что свидетельствует об образовании новой труднорастворимой в этих условиях фазы с несколько меньшим мольным отношением указанных окислов, чем в исходном нефелине. Эти данные подтвердились результатами исследования полученных твердых продуктов. Под микроскопом в них было обнаружено около 10%

округлых кристаллов новообразованной изотропной фазы величиной около 3—15 мк и с показателем преломления $n=1,487$. Расчет дебаеграммы и химический анализ выделенного новообразования (рис. 1) показали, что оно представляет собой основной содалит состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4,5] с параметром элементарной ячейки объемноцентрированной кубической решетки $a=8,887 \text{ \AA}$. Нефелин, составляющий основную массу полученных твердых продуктов, представлен несколько разъеденными, но прозрачными зернами с исходными оптическими свойствами [6].

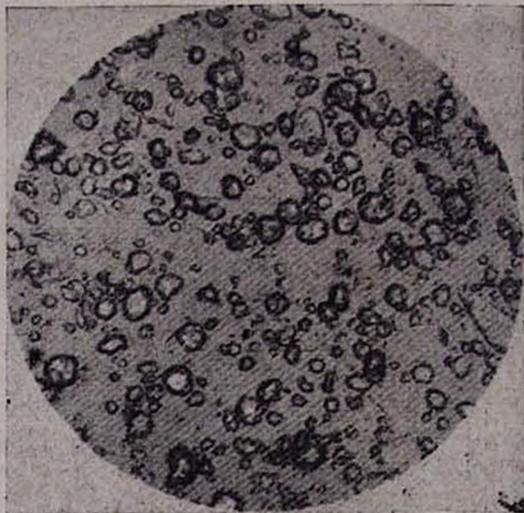


Рис. 1. Новообразованный основной содалит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; при одном николе. Ув. в 300 раз.

Экспериментальные данные, полученные при щелочной обработке нефелина при 240 и 260° показали, что он ведет себя также как и при 220°. При 240 и 260° и на начальных стадиях процесса твердый продукт представлен зернами непрореагировавшего нефелина и только по истечении примерно 10—15 мин. обработки появляются кристаллы основного содалита, содержание которого в твердом продукте несколько увеличивается с увеличением продолжительности процесса, однако после 60 мин. обработки не превышает 10%. Остальная часть твердого продукта представлена в различной степени разъеденными, прозрачными зернами нефелина (рис. 2). Рентгенометрическое исследование (табл. 2) и химический анализ (табл. 3) показали, что зерна нефелина, оставшиеся после щелочной обработки в течение 60 мин., при изученных температурах практически имеют исходный состав, а дебаеграммы их идентичны дебаеграмме исходного нефелина [7].

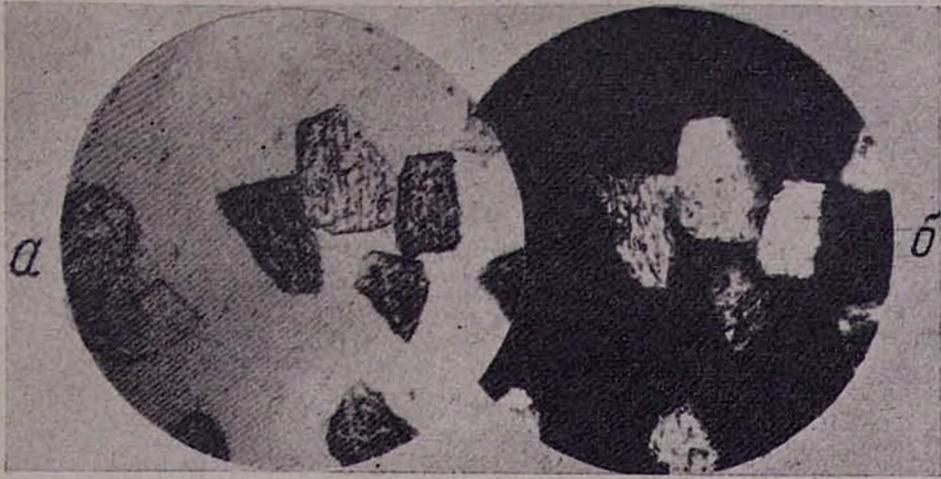


Рис. 2. Зерна нефелина после щелочной обработки при 240° в течение 60 мин; а — при одном никеле; б — никели скрещены. Ув. в 135 раз.

Таблица 2

Данные расчета дебаеграммы нефелина до и после щелочной обработки

№ линий	До щелочной обработки		После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин		После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин		№ линий	До щелочной обработки		После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин		После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n		J	d/n	J	d/n	J	d/n
1	8	4,200	9	4,170	7	4,178	22	2	1,603	1	1,600	1	1,602
2	8	3,839	9	3,842	8	3,840	23	5	1,564	6	1,563	6	1,564
3	9	3,254	8	3,260	8	3,260	24	2	1,528	1	1,526	1	1,527
4	10	3,001	10	3,004	10	3,005	25	2	1,471	1	1,470	1	1,475
5	5	2,875	6	2,881	5	2,872	26	1	1,455	1	1,457	1	1,433
6	5	2,578	4	2,577	4	2,580	27	3	1,426	2	1,430	2	1,421
7	2	2,495	3	2,495	2	2,489	28	1	1,393	1	1,395	1	1,397
8	2	2,393	2	2,399	2	2,391	29	5	1,385	5	1,386	4	1,386
9	6	2,342	6	2,345	6	2,344	30	3	1,372	2	1,373	2	1,373
10	4	2,303	4	2,304	3	2,306	31	2	1,347	1	1,346	1	1,347
11	1	2,169	1	2,155	1	2,165	32	2	1,315	1	1,315	1	1,318
12	2	2,121	1	2,127	1	2,128	33	3	1,280	3	1,280	3	1,283
13	3	2,089	3	2,092	2	2,086	34	1	1,270	1	1,269	1	1,270
14	2	1,977	1	1,978	1	1,982	35	3	1,257	2	1,258	2	1,258
15	3	1,926	3	1,927	2	1,930	36	1	1,240	1	1,237	—	—
16	2	1,886	2	1,889	1	1,891	37	2	1,225	1	1,221	1	1,221
17	4	1,793	3	1,792	2	1,796	38	3	1,206	2	1,207	2	1,207
18	1	1,760	1	1,760	1	1,768	39	4	1,187	3	1,187	2	1,189
19	2	1,694	1	1,696	2	1,696	40	1	1,156	1	1,155	1	1,157
20	1	1,637	1	1,637	1	1,638	41	3	1,142	2	1,141	2	1,144
21	3	1,620	2	1,617	2	1,617	42	2	1,132	1	1,132	1	1,133

Таблица 3

Химический состав нефелина до и после щелочной обработки

Образцы нефелина	Химический состав, %										Мол. состав при $Al_2O_3=1$	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	SiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O
											Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Исходный	42,85	32,06	1,86	0,27	0,75	0,38	14,51	7,00	0,28	0,24	2,27	0,98
После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин.	42,01	32,67	1,91	0,30	0,48	0,23	15,06	6,53	0,25	0,21	2,18	0,98
После щелочной обработки при 240° в течение 60 мин.	41,85	32,92	2,00	0,25	0,56	0,40	14,88	6,96	0,30	0,28	2,15	0,97
После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин.	41,94	33,10	1,76	0,28	0,49	0,36	14,92	6,34	0,31	0,26	2,14	0,97

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что в изученных условиях щелочной обработки нефелина имеют место следующие два основных процесса. В начальных стадиях взаимодействия нефелина с раствором едкого натра происходит растворение небольшой части минерала. По истечении определенного промежутка времени и в результате изменения состава раствора одновременно с процессом растворения нефелина происходит кристаллизация менее растворимого в этих условиях основного содалита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

220—260°-ՈՒՄ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐՈՆԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՎ ՄՇԱԿԵԼՈՒ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ
ՆՑՑԵԼԻՆԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ր. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ,
Կ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նեֆելինային սիենիտների հիմնական միներալներից մեկի՝ նեֆելինի վարքը հիմքային լուծույթով ավտոկլավային պայմաններում մշակելիս: Օդտադործված լուծույթի բաղադրությունն է՝ 234գ/լ Na_2O : Փորձերը կատարված են 220—260°-ում, 5—10 րոպե տևողությամբ, հեղուկ և պինդ ֆազերի հարաբերությունը հավասար է 3-ի:

Ստացված արգասիքների ռենգենաչափական, բյուրեղաօպտիկական և քիմիական անալիզները ցույց տվեցին, որ հետազոտված պայմաններում մշակելիս հիմքային լուծույթի հետ փոխազդում է վերցված նեֆելինի մոտավորապես 8—10%-ը, ընդ որում պրոցեսի սկզբնական շրջանում տեղի է ունենում միներալի որոշ քանակի լուծում, իսկ աչնուհետև, երբ փոխվում է լուծույթի բաղադրությունը, տեղի է ունենում բյուրեղական հիմքային սողալիտի առաջացում:

A STUDY OF NaOH TREATMENT OF NEPHELINE SEYENITES
AT ELEVATED TEMPERATURES

M. G. MANVELIAN, A. K. NAJARIAN, R. B. NIKOGHOSSIAN,
K. T. GRIGORIAN and L. S. VARDANIAN

The results of studies of NaOH treatment of nepheline seyenite in autoclave have been given. It has been shown that in the first stage of the treatment the solution of some part of the mineral occurs and formation of basic sodalite also takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема (Тр. Всесоюз. совещ., 1960 г.), Ереван, 1964, стр. 31.
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, С. А. Бабаян, М. С. Аревшатыан, Химия и технология глинозема (Тр. Всесоюз. совещ., 1960 г.), Ереван, 1964, стр. 163.

3. И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород, Гостоптехиздат, М., 1954, стр. 37.
4. Р. М. Баррер, Е. Уайт, Сб. «Физическая химия силикатов», Изд. ИЛ, М., 1956, стр. 156.
5. R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bulltude, W. M. Meir, J. Chem. Soc., 1959, 195.
6. А. Н. Винчелл, В. Г. Винчелл, Оптическая минералогия, Изд. ИЛ, М., 1953, стр. 243.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Гостеолтехиздат, М., 1957, стр. 649.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 γ -ЛАКТОНОВ

XV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ
 С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1971

Изучена радикальная сополимеризация 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидов с виниловыми мономерами. Определены относительные активности мономеров, а также влияние продолжительности реакции на выход сополимера. Исследованы полимераналогичные реакции одного из полученных сополимеров с гидроокисью натрия и бензиламином.

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

В литературе имеются данные о полимеризации и сополимеризации непредельных γ -лактонов под влиянием эфирата трехфтористого бора и свободно-радикальных инициаторов [1]. Изучены также некоторые полимераналогичные реакции полученных полимеров.

В данной работе исследовалась радикальная сополимеризация замещенных Δ^3 -бутенолидов на примере 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидов [2] со стиролом, метилметакрилатом и акрилонитрилом. В качестве инициаторов сополимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Найдено, что указанные Δ^3 -бутенолиды под влиянием ДАК не образуют гомополимеров, однако они вовлекаются в процесс радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, причем в некоторых случаях образуются сополимеры со значительным содержанием (до 45%) лактонных колец в цепи.

Применялись мономерные смеси с различным соотношением компонентов, что позволило установить основные закономерности и характер процесса сополимеризации для взятых пар мономеров. Строение полученных сополимеров можно представить в следующем виде:

Таблица 1

Данные сополимеризации замещенных Δ^3 -бутенолидов с виниловыми мономерами

Сополи- мер	Мольная доля лактона в исходной смеси	Время со- полимери- зации, мин	Выход со- полимера, %	Содержа- ние азота в сополи- мере, %	Мольная доля лак- тона в со- полимере	Т. пл. сопо- лимера, °С
I	0,20	20	46,22	1,29	0,101	185—210
	0,35	20	33,25	2,01	0,168	150—170
	0,50	20	16,51	2,78	0,243	132—152
	0,65	20	8,31	3,64	0,340	вязкий
	0,80	20	3,5	4,53	0,462	вязкий
II	0,20	15	5,2	1,05	0,084	108—112
	0,35	30	5,3	2,07	0,177	106—112
	0,50	60	4,1	2,78	0,251	81—85
	0,65	105	2,0	3,59	0,315	78—84
III	0,20	15	24,4	17,72	0,097	> 300
	0,35	30	12,1	14,24	0,159	> 300
	0,50	60	11,3	10,5	0,249	> 300
	0,65	90	11,4	7,1	0,376	> 300
	0,80	10	6,0	3,79	0,431	> 300

Таблица 2

Относительные активности мономеров

Система $M_1 - M_2$	r_1	r_2
3-циано-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид-метилметакрилат (I)	$0,05 \pm 0,015$	$2,4 \pm 0,25$
3-циано-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид-стирол (II)	$0,06 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$
3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидакрилонитрил (III)	$0,11 \pm 0,08$	$2,65 \pm 0,5$

Экспериментальная часть

Применяли свежеперегранные исходные мономеры. Динитрил азоизомаляной кислоты дважды перекристаллизовывали из метанола. Полимеризацию проводили в ампулах при $80 \pm 0,5^\circ$. Полученные сополимеры дважды переосаждали и промывали осадителем. Выделенные сополимеры сушили до постоянного веса, анализировали на содержание азота и рассчитывали их состав.

Взаимодействие сополимера IV с гидроокисью натрия. Исходный сополимер (0,2 г) растворяли в бензоле и добавляли к нему раствор гидроокиси натрия в абс. этиловом спирте. Смесь оставляли при комнатной

температуре 10 дней. Выпавший осадок (0,21 г) промывали эфиром и сушили в эксикаторе. Т. разл. $>300^{\circ}$.

Взаимодействие сополимера IV с бензиламином. Из 0,2 г сополимера IV и бензиламина аналогичным образом было получено 0,42 г сополимера VI с т. разл. $96-100^{\circ}$.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ԿԲ. ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԵՑ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ Δ^2 -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՏԵՂ ԳՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի, մեթիլմետակրիլատի և ալիլանիտրիլի հետ ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ 3-ցիան- և 3-կարբէթօքսի 4,5-դիպրոպիլ- Δ^2 -բուտենոլիդների համատեղ պոլիմերացումը: Որոշված է մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը և համատեղ պոլիմերի ելքը՝ կախված հարուցիչի կոնցենտրացիայից և ռեակցիայի տևողությունից:

Ուսումնասիրված են նաև ստիրոլի հիդրօքսիդի և բենզիլամինի հետ ստացված համատեղ պոլիմերներից մեկի պոլիմերհամանման ռեակցիաները:

STUDIES ON UNSATURATED LACTONES

XV. COPOLYMERIZATION OF SUBSTITUTED Δ^2 -BUTHENOLIDES WITH VINYL MONOMERS

A. A. AVETISSIAN, G. S. MELIKIAN and M. T. DANGHIAN

The copolymerization of substituted Δ^2 -buthenolides with styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate in the presence of a radical acceptor has been studied. The reactions of the copolymers with benzyl amine and sodium hydroxide has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Palm, H. Oxse, H. Cherdron, *Angew. Chem.*, 78, 1093 (1966); C. S. Marvel, C. L. Levesque, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1682 (1939); J. M. Judge, C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, 41, 435 (1959).
2. I. Hori, *Sci Papers Inst. Phys. Chem. Reseach (Tokyo)*, 56, 178 (1962); [*C. A.*, 58, 5508 (1963)]; A. A. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. С. Меликян, Решение о выдаче авт. свид. № 1307282/23—4.

чены алкилированием *n*-алкоксибензилмалоновых эфиров этиловым эфиром β -хлорпропионовой кислоты в присутствии гидрида лития (табл. 1). Эфиры трикарбоновых кислот подвергались омылению и декарбоксилированию в дикарбоновые кислоты IV (табл. 2). Последние перекристаллизовывались из этанола и представляли собой хроматографически чистые вещества. Ангидриды кислот получены нагреванием IV с укусным ангидридом (табл. 3).

При взаимодействии V с аммиаком в этилацетате образуется смесь изомерных амидокислот VI и VII (табл. 4), нагреванием которой осуществляется циклизация в амиды VIII (табл. 5).

Противосудорожное действие соединений VIII изучалось на белых мышах.

Судороги вызывались электрической стимуляцией, а также введением коразола, никотина и ареколина. Препараты вводились в виде 1%-ной коллоидной взвеси в дозе 200 мг/кг веса в 0,5%-ном растворе карбоксиметилцеллюлозы за 45 мин. до введения судорожных соединений или нанесения электрического раздражителя. При этом побочных явлений (учащения дыхания, тремора, судорог) не наблюдалось.

Установлено, что α -(*n*-алкоксибензил)глутаримиды не оказывают влияния на судороги, вызванные химическими веществами. Как видно из табл. 6, судороги на фоне препаратов не отличались от контрольных и были ярко выражены (3 балла). Однако большинство соединений меняло характер судорог, вызванных электрическим током, т. е. снимало фазу тонической экстензии, и судороги носили клонический характер.

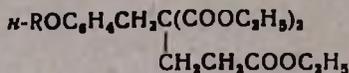
Экспериментальная часть

Исходные *n*-алкоксибензилмалонаты получены алкилированием малонового эфира *n*-алкоксибензилхлоридами в толуоле в присутствии гидрида лития [3]. Этиловый эфир β -хлорпропионовой кислоты синтезирован из акрилонитрила [4].

Этиловые эфиры n-алкоксибензил- β -карбэтоксиэтилмалоновых кислот. Смесь 0,3 моля диэтилового эфира *n*-алкоксибензилмалоновой кислоты, 2,5 г (0,31 моля) измельченного гидрида лития и 200 мл абс. толуола перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем, при кипении смеси, в течение получаса прибавлялось 47,8 г (0,35 моля) этилового эфира β -хлорпропионовой кислоты. Реакционная смесь кипятилась еще 18 час. По охлаждению добавлялась вода, и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме (табл. 1).

α -(n-Алкоксибензил)глутаровые кислоты. Смесь 0,1 моля диэтилового эфира *n*-алкоксибензил- β -карбэтоксиэтилмалоновой кислоты, 16,0 г (0,4 моля) едкого натра и 75 мл 50%-ного этилового спирта кипятилась при перемешивании в течение 6 час. Спирт отгонялся, остаток экстрагировался эфиром, водный слой подкислялся 10%-ной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались на воздухе.

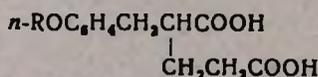
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	70,0	191—193	C ₂₀ H ₂₈ O ₇	1,1198	1,4939	98,82	97,56	63,41	63,09	7,28	7,36
C ₂ H ₅	70,0	196—199	C ₂₁ H ₃₀ O ₇	1,1105	1,4937	103,36	102,18	64,02	63,89	7,85	7,60
C ₃ H ₇	71,0	198—202	C ₂₂ H ₃₂ O ₇	1,1001	1,4900	107,35	106,80	65,01	64,69	7,63	7,83
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	74,5	193—195	C ₂₁ H ₃₂ O ₇	1,1002	1,4911	107,55	106,80	64,78	64,69	7,54	7,83
C ₄ H ₉	71,2	199—203	C ₂₂ H ₃₄ O ₇	1,0888	1,4884	111,88	111,42	65,62	65,32	7,92	8,04
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	71,0	196—197	C ₂₃ H ₃₄ O ₇	1,0687	1,4894	111,18	111,42	65,18	65,32	8,21	8,04
C ₆ H ₁₁	75,0	203—206	C ₂₄ H ₃₈ O ₇	1,0684	1,4888	117,68	116,04	65,76	65,97	8,32	8,24
<i>изо</i> -C ₆ H ₁₁	77,1	201—203	C ₂₄ H ₃₇ O ₇	1,0675	1,4888	117,10	116,04	65,83	65,97	8,19	8,24

Полученные трикарбоновые кислоты декарбоксилировались при 160—170° (табл. 2). После перекристаллизации из этанола хроматография проводилась на закрепленном слое силикагель-гипс, подвижная фаза бутанол: аммиак (35:15), проявитель бромкрезоловый пурпуровый.

Таблица 2

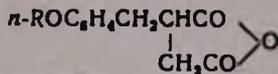


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	91,6	98—100	C ₁₃ H ₁₆ O ₇	62,01	61,93	6,50	6,34
C ₂ H ₅	76,8	128—130	C ₁₄ H ₁₈ O ₇	63,24	63,19	6,79	6,76
C ₃ H ₇	80,0	94—96	C ₁₅ H ₂₀ O ₇	64,54	64,31	7,19	7,14
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	86,9	92—93	C ₁₅ H ₂₀ O ₇	64,41	64,31	7,21	7,14
C ₄ H ₉	80,0	110—111	C ₁₆ H ₂₂ O ₇	65,40	65,33	7,52	7,48
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	94,0	102—105	C ₁₆ H ₂₂ O ₇	65,71	65,33	7,51	7,48
C ₆ H ₁₁	86,3	65—67	C ₁₇ H ₂₄ O ₇	66,42	66,26	7,81	7,78
<i>изо</i> -C ₆ H ₁₁	75,0	59—61	C ₁₇ H ₂₄ O ₇	66,95	66,26	7,79	7,78

Ангидриды α -(*n*-алкоксибензил)глутаровых кислот. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксибензилглутаровой кислоты и 10,2 г (0,1 моля) уксусного ангидрида нагревалась на кипящей водяной бане в течение 2 час. Затем, при пониженном давлении отгонялись уксусная кислота и избыток ук-

сусного ангидрида. При стоянии ангидриды закристаллизовывались (табл. 3).

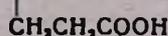
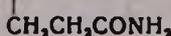
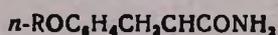
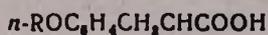
Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	91,3	118—120	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	66,75	66,66	6,08	6,00
C ₂ H ₅	97,0	94—96	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	67,93	67,74	6,30	6,45
C ₃ H ₇	90,2	90—92	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	68,89	68,70	6,69	6,87
C ₄ H ₉	98,0	85—87	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	69,81	69,56	7,25	7,17
C ₅ H ₁₁	97,0	76—78	C ₁₇ H ₂₂ O ₄	70,60	70,34	7,44	7,59
изо-C ₃ H ₇	95,0	102—104	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	68,52	68,70	7,00	6,87
изо-C ₄ H ₉	91,4	91—93	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	69,71	69,56	7,58	7,17
изо-C ₅ H ₁₁	93,0	78—80	C ₁₇ H ₂₂ O ₄	70,52	70,34	7,63	7,59

Моноамиды α-(п-алкоксибензил)глутаровых кислот. К раствору (0,3 моля) ангидрида α-(п-алкоксибензил)глутаровой кислоты в 20 мл этилацетата прибавлялся раствор аммиака в этилацетате до щелочной реакции на лакмус. Выпавший осадок в течение 1,5—2 час. закристаллизовывался, затем отфильтровывался, растворялся в воде и подкислялся соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались на воздухе (табл. 4).

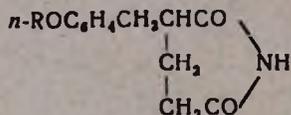
Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	80,0	102—103	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄	62,02	62,18	7,18	6,77	5,99	5,57
C ₂ H ₅	53,0	135—137	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	63,25	63,42	7,48	7,16	5,68	5,28
C ₃ H ₇	95,4	108—109	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,73	64,54	7,38	7,52	5,14	5,01
изо-C ₃ H ₇	51,0	103—105	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	64,81	64,54	7,40	7,52	5,44	5,01
C ₄ H ₉	85,0	118—120	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,66	65,55	7,91	7,84	4,68	4,77
изо-C ₄ H ₉	88,8	102—105	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	65,82	65,55	7,90	7,84	5,00	4,77
C ₅ H ₁₁	80,0	107—109	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	66,71	66,47	8,19	8,14	4,91	4,55
изо-C ₅ H ₁₁	83,5	104—106	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	66,59	66,47	8,09	8,14	4,82	4,55

α-(*p*-Алкоксибензил)глутаримиды. 0,02 моля смеси моноамидов VI и VII нагревалась при 210—220° в течение 30—45 мин. Образовавшееся вещество серого цвета перекристаллизовывалось из 50%-ного этилового спирта (табл. 5).

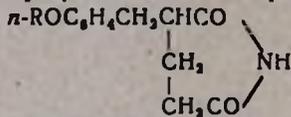
Таблица 5



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	59,5	150—151	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	66,80	66,98	6,74	6,43	6,38	6,00
C ₂ H ₅	57,1	146—147	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	68,21	68,04	6,75	6,87	6,00	5,65
C ₃ H ₇	60,7	127—129	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	70,05	68,99	7,43	7,27	5,70	5,36
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	68,4	131—132	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	69,18	68,99	7,35	7,27	5,48	5,36
C ₄ H ₉	61,9	125—126	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	70,02	69,84	7,61	7,63	5,37	5,08
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	54,3	134—135	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	70,29	69,84	7,40	7,63	5,32	5,08
C ₅ H ₁₁	61,3	127—128	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70,85	70,61	8,09	7,95	5,06	4,84
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	54,0	125—126	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70,90	70,61	7,67	7,95	4,76	4,84

Таблица 6

Противосудорожное действие препаратов



R	Коразол	Эл. шок	Никотин	Ареколин
CH ₃	+++	++ экстензия (2)	+++	+++
C ₂ H ₅	+++	+ клонические	+++	+++
C ₃ H ₇	++	+ клонические	+++	+++
C ₄ H ₉	+++	++ экстензия (2)	+++	+++
C ₅ H ₁₁	+++	+ экстензия (2)	+++	+++
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	+++	+ клонические	+++	+++
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	+++	+ клонические	+++	+++
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	+++	+ клонические	+++	+++

+++ — сильные судороги в 3 балла.

ԵՐԿՀԻՄՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՑԱԼՆԵՐ

XXXVII. α -(պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ԳԼՈՒՏԱՐԻՄԻԴԵՐԸ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Լ. Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

α -(պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ԳԼՈՒՏԱՐԱԹԹՈՆԵՐԻ անհիդրիդներից ստացված α - և β -ամիդաթթուների ցիկլացման ճանապարհով սինթեզվել են համապատասխան α -(պ-ալկօքսիբենզիլ)գլուտարիմիդներ:

Այս միացությունների ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների արդյունքներն ասում են այն մասին, որ նրանք օժտված են հակաօրգանոմային հատկությամբ՝ միայն էլեկտրական հոսանքի ազդեցությամբ առաջացած ցնցումների դեպքում:

DERIVATIVES OF DICARBOXYLIC ACIDS

XXXVII. α -(p-ALKOXYBENZYL)GLUTARIMIDES

H. L. MNJOYAN, A. T. MKRTCHIAN and N. Ye. HAKOPIAN

The title compounds have been synthesised by the cyclization of α - and β -aminoacids obtained from α -(p-alkoxybenzyl)glutaric acid anhydrides.

According to pharmacological studies these compounds exhibit anticonvulsive properties in the case of convulsions produced under the influence of electrical current.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1969); 24, 137 (1971); 24, 252 (1971).
2. О. Л. Мнджоян, Л. М. Петросян, Н. Е. Акоюн. Арм. хим. ж., 24, 492 (1972).
3. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР ХН, 4, 371 (1962).
4. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 425 (1959).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНДОЛИЛ-3- И 1-БЕНЗИЛНДОЛИЛ-3-МЕТИЛИДЕНМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ С ЦИАНИСТЫМ КАЛИЕМ

Г. Л. ПАПАЯН и Е. А. БАДОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР

Поступило 20 IX 1971

Полученный из 1-бензилндолил-3-альдегида (I) и малонового эфира 1-бензилндолил-3-метиленмалонный эфир (II) восстановлен алюмогидридом лития в соответствующий ненасыщенный диол (III); омылением II получена 1-бензилндолил-3- α -карбоксиякриловая кислота (IV).

При взаимодействии II с цианистым калием вместо ожидаемого мононитрила индолилянтранной кислоты (как это происходит с незамещенным в пиррольном кольце производным) получен моноамид индолил-3-янтранной кислоты (V), по карбоксильной группе V через соответствующий эфир—аминогидразид VI.

Библ. ссылок 2.

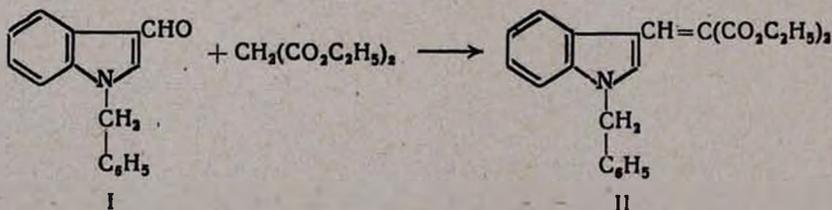
Индолил-3-янтранную кислоту получают омылением этилового эфира β -циан- β -(индолил-3)пропионовой кислоты, синтезируемой с 61%-ным выходом взаимодействием индолил-3-метиленмалонного эфира с цианистым калием [1].

Применение вместо KCN цианистого натрия и проведение реакции с его избытком привело к образованию эфира β -циан- β -индолилпропионовой кислоты в кристаллическом виде и повышению выхода до 69—71%.

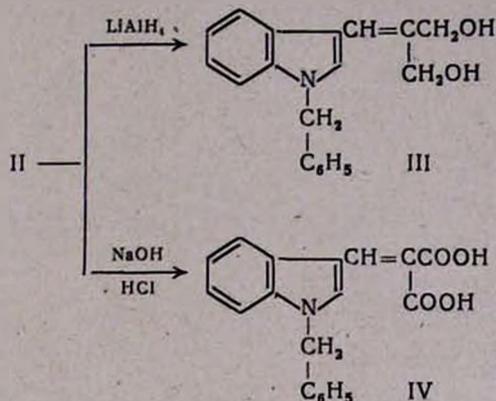
Аналогичная реакция нами проводилась с 1-бензилндолил-3-метиленмалонным эфиром (I) с целью изучения влияния заместителя на выход и на биологические свойства соответствующей индолилянтранной кислоты.

Синтез проводился в следующей последовательности.

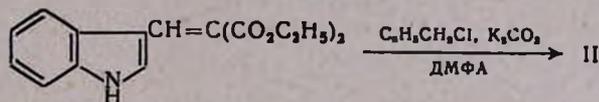
Из 1-бензилндолил-3-альдегида [2] (I) и малонового эфира в присутствии небольших количеств пиперидина и ледяной уксусной кислоты с 71%-ным выходом получен 1-бензилндолил-3-метиленмалонный эфир (II).



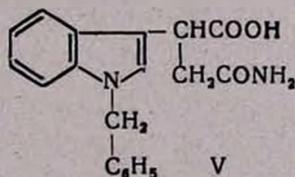
Восстановление II алюмогидридом лития дало 3-(1-бензилиндолил-3)-2-оксиметилаллиловый спирт (III), а омыление— α -карбокси- β -(1-бензилиндолил-3) акриловую кислоту (IV).



При взаимодействии II с цианистым калием или натрием с целью получения аналогично с описанным [1] строения соединений выделялось незначительное количество кристаллического продукта, идентифицированного по т. пл. и R_f с исходным I. Хроматографически чистый II получен из индолил-3-метиленмалонового эфира путем бензилирования. Однако выход, по сравнению с предыдущим, был значительно ниже.



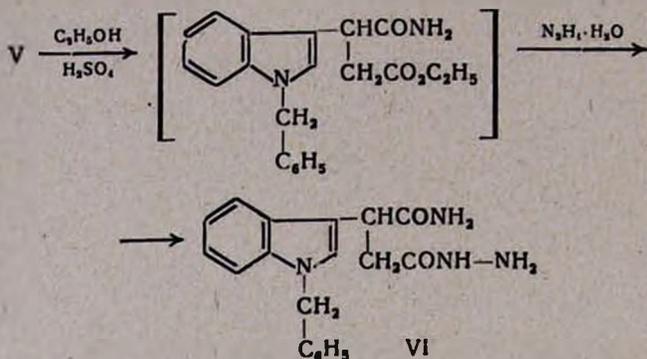
Подкисление продукта взаимодействия II с KCN соляной кислотой дало кристаллическое вещество, аналитические данные которого не соответствовали ожидаемому этиловому эфиру β -циан- β -(1-бензилиндолил-3)пропионовой кислоты. Спектральное изучение соединения показало наличие поглощения в области, характерной для кислотного гидроксила и NH в сильно ассоциированном состоянии. Аналитические, а также спектральные данные позволяют приписать соединению строение моноамида (1-бензилиндолил-3)янтарной кислоты.



Таким образом, образующийся нитрил, возможно из-за наличия заместителя, подвергается омылению и превращается в V.

Наличие карбоксильной группы в соединении V было доказано также характерными для данной группы реакциями. Так, карбоксильная группа V была превращена в карбэтоксильную, которая с гидразин-

гидратом образовала гидразид моноамида (1-бензилиндол-3)янтарной кислоты (VI).



Экспериментальная часть

а) *Этиловый эфир (1-бензилиндолил-3)метиленмалоновой кислоты (II)*. К раствору 8 г (0,05 моля) малонового эфира в 100 мл абс. бензола добавили 11,75 г (0,05 моля) 1-бензилиндол-3-альдегида, 1 мл пиперидина и 1,5 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревали с водоотделителем и обратным холодильником в течение 6 час. После отгонки бензола получены светло-желтые кристаллы с т. пл. 74—75°. Перекристаллизованное из спирта вещество плавится при 78—80°. Выход 10,38 г (71,0%). Найдено %: С 73,26; Н 6,10; N 3,74. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено %: С 73,21; Н 6,10; N 3,71.

б) К 14,35 г (0,05 моля) индолил-3-метиленмалонового эфира прибавили 6,9 г (0,05 моля) K_2CO_3 , 6,3 г (0,05 моля) свежеперегнанного хлористого бензила и 25 мл диметилформаида. Смесь при перемешивании нагревали 6—8 час. При охлаждении к перемешиваемой смеси прибавили 70 г измельченного льда. Выделяется кристаллическое вещество светло-желтого цвета, плавящееся при 74—75°. Перекристаллизованный из этилового спирта II плавится при 78—80°. Выход 5,65 г (30,0%). Найдено %: С 73,26; Н 6,10; N 3,74.

в) *2-Оксиметил-3-(1-бензилиндолил-3)аллиловый спирт (III)*. К раствору 2 г (0,05 моля) LiAlH_4 в абс. эфире прибавили по каплям раствор 3,77 г (0,01 моля) (1-бензилиндолил-3)метиленмалонового эфира и нагревали 6 час. Разложили 10 мл этилацетата и 12 мл воды. Эфирный слой слили, а осадок несколько раз промыли абс. эфиром. Эфирный слой высушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя получили маслообразный продукт зеленого цвета. Выход 2,21 г (73,0%). Найдено %: N 4,22. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: N 4,36. Активный водород: найдено 14, вычислено 11%. ИК спектр показал наличие боковой $\text{C}=\text{C}$ двойной связи (1605 и 1650 cm^{-1}).

г) *(1-Бензилиндолил-3)метиленмалоновая кислота (IV)*. К 5,6 г (0,015 моля) (1-бензилиндолил-3)метиленмалонового эфира в ра-

створе этилового спирта добавили 0,8 г (0,02 моля) NaOH. Нагревали 2—3 часа. Добавили воду, экстрагировали эфиром, водный слой кипятили с активированным углем, осадили кислоту конц. HCl. Кислота плавится при 210—215°. Перекристаллизация из этилового спирта повышает т. пл. до 216—218°. Выход 3,06 г (56,0%). Найдено %: N 3,43. C₁₉H₁₅NO₄. Вычислено %: N 4,32.

Моноамид (1-бензилиндолил-3)янтарной кислоты (V). К спиртовому раствору 3,77 г (0,01 моля) (1-бензилиндолил-3)метиленмалонического эфира прибавили 0,65 г (0,01 моля) KCN. Смесь перемешивали с нагреванием 6 час. Отогнали спирт до половины объема, разбавили водой, отфильтровали. Водный слой выпарили досуха, растворили в горячей воде и подкислили конц. HCl. Выделились светло-желтые кристаллы, т. пл. 137—138°. Перекристаллизованное из эфира вещество имеет т. пл. 140—141°. Выход 1,96 г (61,0%). Найдено %: C 70,49; H 6,17; N 8,73. C₁₉H₁₈N₂O₃. Вычислено %: C 70,80; H 6,02; N 8,38. ИК спектр показал наличие OH карбоксила (3000—3200 см⁻¹) и NH₂ (3150 см⁻¹).

Гидразид моноамида (1-бензилиндолил-3)янтарной кислоты (VI). К спиртовому раствору 0,5 г (0,0014 моля) моноамида этилового эфира (1-бензилиндолил-3)янтарной кислоты прибавили 0,1 г (0,02 моля) гидразингидрата и нагревали с обратным холодильником 4 часа. Выпал белый осадок, который плавился при 205—206°. Найдено %: C 67,34; H 6,15; N 17,02. C₁₉H₂₀N₄O₂. Вычислено %: C 67,65; H 5,90; N 16,61. Выход 0,16 г (50,8%).

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

1-ԲԵՆԶԻԼԻՆԴՈՒԼԻԼ-3-ՄԵԹԻԼԻՆԴՈՒԼԻՆՄԱԼՈՆԱԹԵՐՎԻ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՑԻԱՆԻԴԻ
ՀԵՏ ՓՈՆԵԱԶԻՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԸ

Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ Ե Հ. Ա. ԲԱԴՅԱՆ

1-Բենզիլ-3-ինդոլիլմեթիլինդենմալոնաթթվի էսթերի և կալիումի ցիանիդի փոխազդմամբ 60% ելքով ստացել ենք 1-բենզիլինդոլիլ-3-սաթաթթվի մոնոամիդ (V): Բենզիլ խումբ չպարունակող մեթիլինդենմալոնաթթվի էսթերն այդ նույն պայմաններում առաջացնում է β-ցիան-β-(ինդոլիլ-3)պրոպիոնաթթվի էսթերը: Մոնոամիդ V թթվային խմբի էսթերացման և հիդրազինի հիդրատի հետ փոխազդելով ստացել ենք VI հիդրազիդը, V-ի օձառացմամբ 1-բենզիլ-ինդոլիլ-3-սաթաթթու:

INDOLE DERIVATIVES

THE INTERACTION PRODUCTS OF (1-BENZYLINDOLYL-3)- OF
METHYLIDENMOLONIC ACID WITH POTASSIUM CYANIDE

H. L. PAPAYAN., H. A. BADOYAN

It has been shown that the interaction of 1-benzylindolyl-3 of methylidenmolonic ether with potassium cyanide leads to the formation of

1-benzylindolil-3 monoamide amber acid. Methylidenmolonic ether which does not contain benzil group produces β -cyan β -(indolil-3)-propionic ether.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Kallr, S. Szara, J. Med. Chem., 9, 793 (1966).
2. V. G. Perron, W. F. Minor, J. Org. Chem., 9, 8 (1959).

ГАЗОФАЗНАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА
С ПОЛИЭТИЛЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ГАММА-РАДИАЦИИ

Р. Г. АРШАКУНИ, Г. А. ГАБРЕЛЯН и В. А. ГОЛЬДИН

Институт физических исследований АН Армянской ССР (Аштарак)

Поступило 15 VIII 1972

Показана возможность получения привитых сополимеров полиэтилена и полихлоропрена методом газофазной привитой полимеризации под действием гамма-радиации.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Получение привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) и полихлоропрена (ПХП) обычными химическими методами представляется практически невозможным ввиду химической устойчивости ПЭ.

Нами показана возможность получения таких сополимеров методом радиационной газофазной привитой полимеризации [1]. Сущность его состоит в облучении нестабилизированной ПЭ пленки в парах мономера хлоропрена (ХП) в воздушной среде. На рис. 1 приведена конструкция радиационно-химического аппарата (РХА) для газофазной привитой полимеризации ХП к ПЭ и показан принцип его действия. С помощью релейного устройства в РХА производится раздельный автоматический нагрев жидкого хлоропрена при 58—60° и хлоропрена в газовой фазе при 65—70°. Такой раздельный нагрев необходим для уменьшения конденсации паров ХП на ПЭ пленках и исключения возможности образования гомополихлоропрена в процессе облучения. В каждой серии экспериментов использовалось по 20 мл жидкого ХП, стабилизированного 2—3% (по весу) «неозона Д». Размеры ПЭ пленок составляли по толщине 40 мк, по диаметру 11 см. Облучение проводили на изотопной (Co⁶⁰) гамма-установке типа К-120.000 М.

После облучения образцы привитых сополимеров обрабатывали последовательно четыреххлористым углеродом и ацетоном для удаления гомополимера, образование которого в небольших количествах не исключено. Вследствие происшедшей радиационной прививки ХП к ПЭ из газовой фазы количество привитого ПХП определяли по привесу к необлученному образцу ПЭ.

Кинетические закономерности степени прививки ХП к ПЭ представлены на рис. 2. Для оценки возможности протекания процесса цепной полимеризации вычислялась величина радиационно-химического выхода прививки по соотношению (1):

$$G = \frac{g \cdot N_0}{M \cdot D} \cdot 100,$$

где G — радиационно-химический выход прививки; молекул ХП/100 эв;
 g — степень прививки ХП, г/г привитого сополимера; N — число Авогадро; M — молекулярный вес ХП; D — поглощенная доза, эв/г.

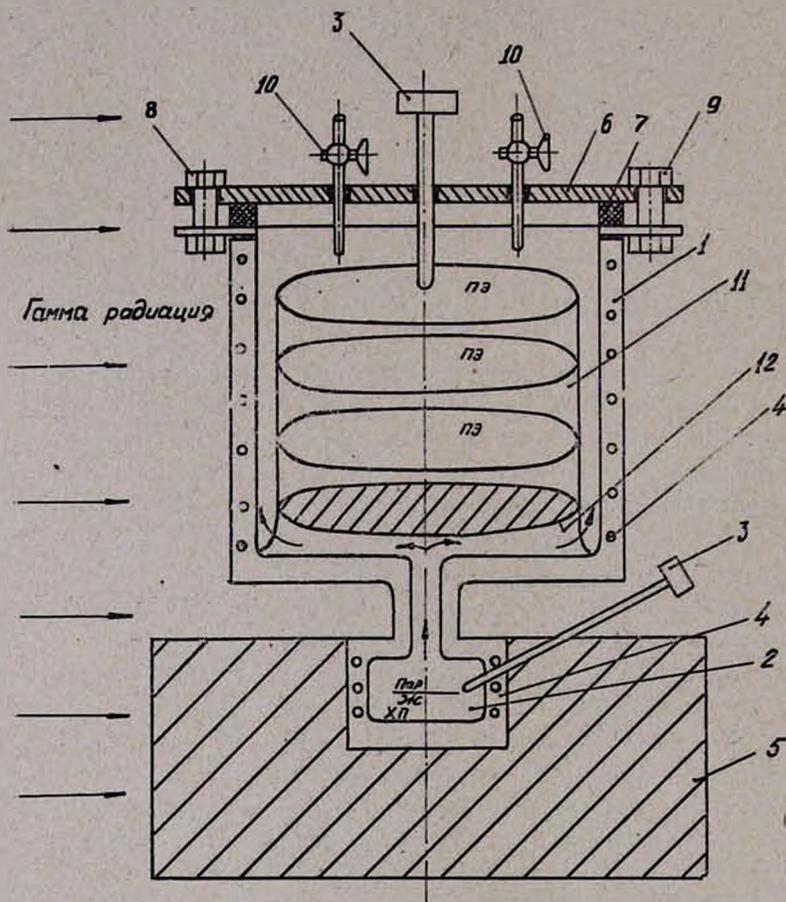


Рис. 1. Радиационно-химический аппарат для газофазной привитой сополимеризации хлоропрена к полиэтилену: 1 — реактор, 2 — «карман» с жидким ХП, 3 — термопара, 4 — нагревательный элемент, 5 — свинцовая защита, 6 — крышка, 7 — резиновая прокладка, 8, 9 — крепящие винты, 10 — двухходовой кран, 11 — штатив для крепления пленок ПЭ, 12 — экран для равномерного распределения паров ХП по объему реактора.

Экспериментально полученные значения величин $G \approx 10^3$ свидетельствуют о цепном характере протекания процесса радиационной прививки [2, 3]: $G = 1620$ (при МД = 0,68 Мрад/час) и $G = 1280$ (при МД = 1,2 Мрад/час). Экспозиция составляла в обоих случаях 90 мин. (меньшее значение G при большой интенсивности радиации соответ-

ствуется известной для радиационных процессов закономерности [2, 3] $G = kP^n$, где P — интенсивность радиации МД).

Из проведенных экспериментов может быть дано следующее объяснение механизма процесса радиационной прививки ХП к ПЭ. Под действием радиации на ПЭ при 60° в атмосфере воздуха образуются гидроперекисные макромолекулы, распадающиеся с заметной скоростью с образованием макрорадикалов [4], могущие затем дать начало привитой цепи, непосредственно взаимодействуя с мономером ХП из газовой

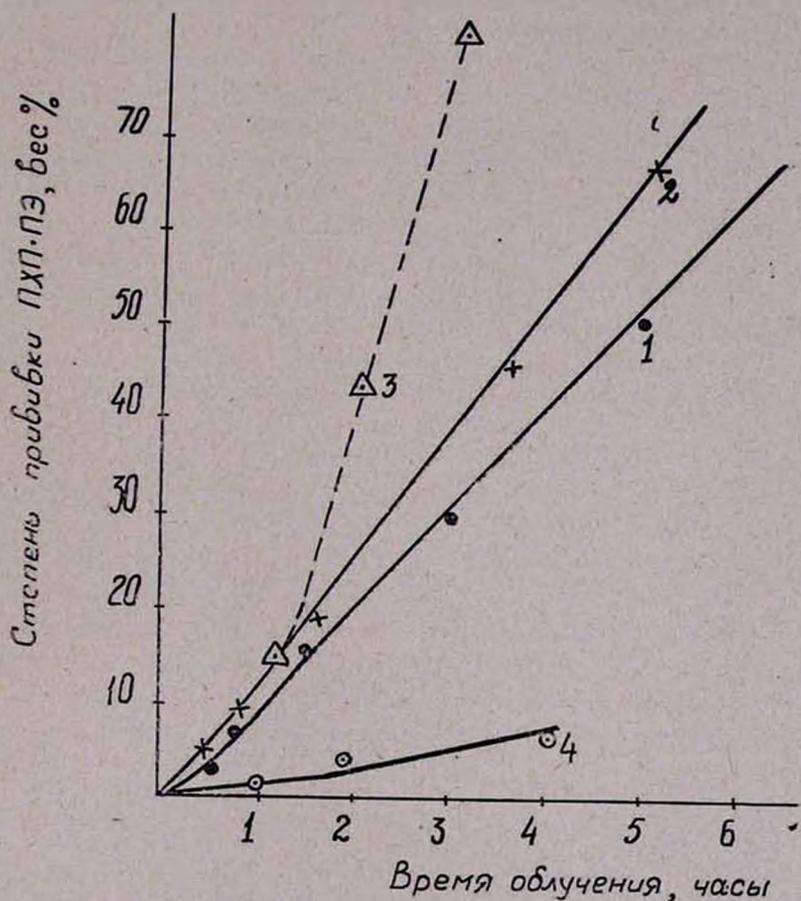


Рис. 2. Зависимость степени прививки полихлоропрена к полиэтилену от времени облучения для различных мощностей доз M рад/час (в атмосфере воздуха): 1 — 0,9; 2 — 1,3; 3 — 1,2 („подпитка“) + 20 мл ХП через каждый час; 4 — 1,2 (атмосфера CO_2).

фазы. С другой стороны, молекулы ХП образуют перекиси при взаимодействии с кислородом (даже в отсутствии радиации при низких температурах [5]). Перекиси ХП также легко разлагаются при температурах выше 0° с образованием радикалов [5], способствующих привитой полимеризации. Таким образом, в этом случае особенностью прививки яв-

ляется стимулирующее действие O_2 , в отличие от прививки виниловых мономеров, где O_2 является ингибитором [4]. Стимулирующее действие O_2 наблюдалось также при радиационной полимеризации чистого ХП в массе [6].

Значительное ускорение процесса прививки ХП к ПЭ в случае их одновременного облучения в присутствии кислорода (при сравнении с процессом прививки в атмосфере CO_2 , рис. 2, соответственно кр. 2 и 4) позволяет считать, что радиационное окисление ХП в газовой фазе (наряду с радиационным окислением ПЭ) является одним из определяющих факторов радиационной прививки ХП к ПЭ.

Замедляющим фактором процесса радиационной прививки в условиях опыта является, по-видимому, частичное образование низкомолекулярных форм [6] в жидком мономере, несмотря на защитную роль стабилизатора «неозона Д», введенного в мономер до облучения. В результате, концентрация ХП в газовой фазе уменьшается, и это ограничивает получение образцов ПЭ с высокой степенью прививки ХП. При дополнительном введении («подпитке») в систему жидкого ХП (рис. 2, кр. 3) могут быть получены образцы привитого сополимера с содержанием до 80% (по весу) привитого ПХП.

ИК спектры образцов свидетельствуют, что наряду с прививкой ПХП к ПЭ имеет место окисление привитых сополимеров — наличие групп $C=O$ (полоса $1720-1740\text{ см}^{-1}$) и группы $C-O-C$ (полоса $1050-1300\text{ см}^{-1}$). Облучение ведет к частичной аморфизации кристаллических областей ПЭ (увеличение интенсивности при 715 см^{-1} , характеризующей аморфность ПЭ, по отношению к компоненте 730 см^{-1} , связанной с кристаллическостью ПЭ). Наличие прививки определяется полосой 1662 (валентные колебания $C=C$), 820 (деформационные колебания CH в группе $CCl=CH$), $600-650\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $C-CI$ в ХП звеньях привитых ПХП). Идентифицированы также полосы 1663 (*1,4-транс* в ПХП) и 1653 см^{-1} , указывающие на наличие небольших количеств звеньев *1,4-цис* в ПХП. Последнее свидетельствует, что радиационная прививка ХП и ПЭ идет по механизму *1,4* преимущественно в *транс*- и в меньшей степени в *цис*-форме. Образование «сшивки» в привитых цепях ПХП возможно при дозах облучения, больших $1-2\text{ Мрад}$, по аналогии с жидкофазной радиационной полимеризацией ХП [2, 6], для которой экспериментально найдена доза начала «сшивания».

Косвенные данные о «сшивке» нами получены по адгезионным испытаниям привитых сополимеров [7].

В заключение укажем на возможность получения односторонне привитых сополимеров ПХП и ПЭ с помощью облучения пленок ПЭ на линейном электронном ускорителе [8] с энергией в 300 кэВ и последующем выдерживании их в парах ХП, что нами экспериментально подтверждено.

ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻԵԹԻԼԵՆԻՆ Դ-ՃԱՌԱԳԱՑՔՄԱՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ, Գ. Ա. ԳԱԲՐԵԼՅԱՆ և Վ. Ա. ԳՈԼԴԻՆ

Ցույց է տրված γ -ճառագայթման ազդեցությամբ գազային ֆազում գտնվող պոլիքլորոպրենի և պոլիէթիլենի պատվաստված համատեղ պոլիմերի ստացման հնարավորությունը:

Հետազոտված է ռադիացիոն պատվաստման պրոցեսը, որն ընթանում է շղթայական մեխանիզմով (ռադիացիոն քիմիական ելքը $\sim 10^3$), թթվածնի առկայությունը խթանում է պրոցեսը:

Պատվաստված համատեղ պոլիմերների ինֆրակարմիր սպեկտրները ցույց են տալիս, որ պոլիէթիլենին քլորոպրենի պատվաստումն իրականացվում է գլխավորապես տրանս-1,4 մեխանիզմով:

GAS-PHASE INCULCATED POLYMERIZATION OF CHLOROPREN
WITH POLYETHELIN SUBJECTED TO γ -RADIATION

R. G. ARSHAKOUNY, G. A. GABRELIAN and V. A. GOLDIN

The possibility of copolymerization of inculcated chloroprene in gaseous phase subjected to γ -radiation with polyethelene membrane is demonstrated. The prosence of oxygen stimulates the process.

The infrared spectrum of the inculcated copolymers show that copolymerization realized mainly by the *trans*-1,4 mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Գ. Արշակունի, Գ. Ա. Գաբրելյան, Վ. Ա. Գոլդին, Авт. свидет. № 256240 от 26 июня 1968 г.
2. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, Изд. «Химия», Л., 1967.
3. И. В. Верецинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, М., 1963.
4. Радиационная химия полимеров, Сб., Изд. «Наука», М., 1961.
5. W. Kern, H. Fokusch, A. Wolfram, Makromol. Chem., 3, 223 (1949); 4, 213 (1950).
6. В. С. Иванов, Вестник Ленингр. Ун-та, Серия физ. и хим., № 22, вып. 4 (1965).
7. Ր. Գ. Արշակունի, Ր. Ա. Մկրտչյան, Գ. Ա. Գաբրելյան, Վ. Ա. Գոլդին, Арм. хим. ж., 22, 856 (1969).
8. Электронные ускорители, Атомиздат, М., 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И
 КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
 В РАСТВОРАХ

V. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО
 СОПОЛИМЕРА ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ
 КИСЛОТОЙ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 IV 1972

Методом Штокмайера-Фиксмана определены невозмущенные размеры \bar{h}_0 макромолекул фракций азеотропного статистического сополимера диметилвинилэтилкарбинола с метакриловой кислотой и составных гомополимеров, а также параметры взаимодействия χ_{AS} , χ_{BS} и χ_{AB} в разных растворителях. Для гомополимеров невозмущенные размеры не зависят от растворителя. Для статистического сополимера получены неоднородные значения K_θ и $[\eta]$ в разных растворителях, что указывает на невозможность автоматического распространения теории Штокмайера-Фиксмана на сополимеры. На невозмущенные размеры сополимеров влияют как параметры χ_{AS} и χ_{BS} , так и диэлектрическая постоянная среды.

Характерна симбатная зависимость между χ_{AB} для сополимера и \bar{h}_0 .

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылки 12.

В последние годы чаще стали появляться работы [1,2] по вопросу о возможности применения θ -условий, рассмотренных Флори для гомополимеров [3], к растворам сополимеров. Он тесно связан с определением параметра взаимодействия Флори (χ) для различных мономерных звеньев в сополимерах и с определением невозмущенных размеров сополимерных макромолекул.

Параметр χ может быть определен как из измерений второго виртуального коэффициента A_2 , так и методом Штокмайера-Фиксмана, однако второй метод более действенен, так как кроме χ , можно получить также информацию о невозмущенных размерах макромолекул, причем проводя изменения в „хороших“ растворителях, минуя поиски θ -условий [4].

Показано [2, 9], что параметр взаимодействия между мономерными звеньями различной химической природы χ_{AB} очень сильно зависит от природы растворителя. При этом, большие, близкие к 0,5 значения χ соответствуют слабым, а малые или отрицательные значения — сильным взаимодействиям.

В настоящей работе определены невозмущенные размеры и параметры взаимодействия χ азеотропного сополимера диметилвинилэтилкарбинола (ДМВЭК) с метакриловой кислотой (МАК). Соплимер был

синтезирован в массе радикальным иницированием перекисью бензоила при 60°.

Данные о составах исходных смесей мономеров и полученных сополимеров при небольшой глубине превращения (до 10%) приведены в табл. 1, а бинарная диаграмма сополимеризации— на рис. 1. В той же таблице приведены значения характеристических вязкостей $[\eta]$ нефракционированных сополимеров данного состава в метаноле при 20°.

Таблица 1
Сополимеризация ДМВЭК (M_1) с МАК (M_2) и
характеристические вязкости $[\eta]$ сополимеров

Мол. доля M_2 в смеси	Мол. доля m_2 в сополимере	$[\eta]$, дл/г
0,167	0,175	0,740
0,286	0,320	0,625
0,376	0,405	0,530
0,446	0,510	0,510
0,500	0,535	0,510
0,530	0,560	0,500
0,622	0,570	0,425
0,715	0,602	0,400
0,835	0,689	0,360

Константы сополимеризации этой пары мономеров, рассчитанные по методу пересечения прямых Майо и Люиса [6], составляли $r_1=0,67$ (ДМВЭК) и $r_2=0,7$ (МАК).

Как видно из рис. 1, азеотропный состав сополимера содержит (в пересчете на вес. проценты) 44,5 вес. % ПМАК.

Кроме элементного анализа на С и Н, сополимер был охарактеризован наличием в ИК спектрах полос поглощения $\nu_{C=O}$ в карбоксильной группе при 1710 и $\nu_{C=C}$ в ДМВЭК при 2220 cm^{-1} .

Исследовано также термомеханическое поведение сополимеров в зависимости от содержания ПМАК (рис. 2). Как видно из хода кривых, статистические сополимеры резко отличаются своим поведением от привитых сополимеров, синтезированных нами на основе тех же гомополимеров [7]. Даже незначительное количество ПМАК в составе статистического сополимера приводит к резкому повышению температуры стеклования полимера вследствие уменьшения сегментальной подвижности.

Необходимым условием однозначного и уверенного применения теории Штокмайера-Фиксмана к сополимерам является отсутствие композиционной неоднородности. Этому условию удовлетворяет азеотропный сополимер, полученный даже в условиях доведения полимеризации до глубоких стадий. В нашем случае примененный для измерений сополимер соответствовал составу исходной смеси мономеров (в сополимере

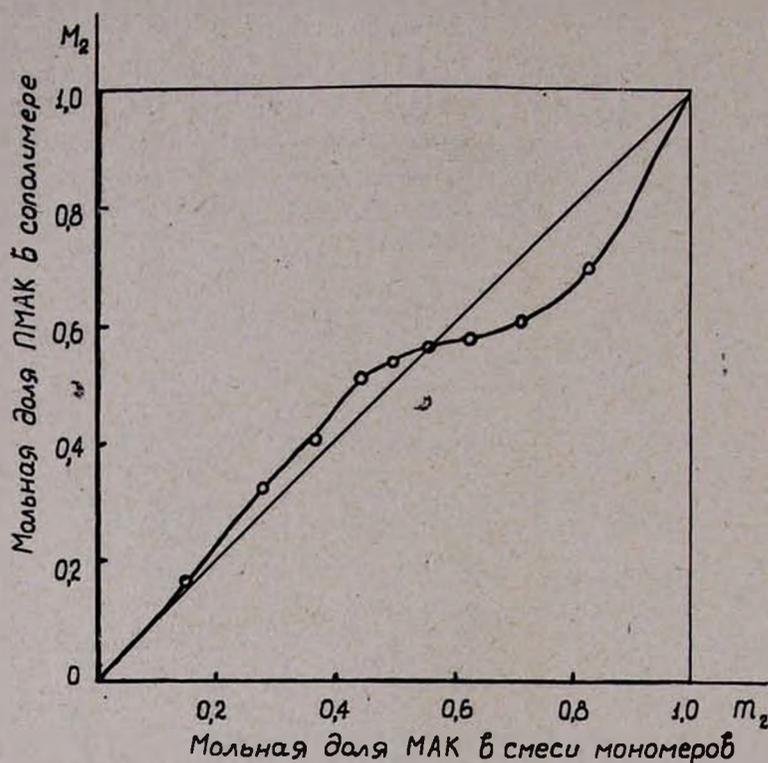


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси: m_2 — мольная доля МАК в смеси мономеров, M_2 — мольная доля ПМАК в сополимере.

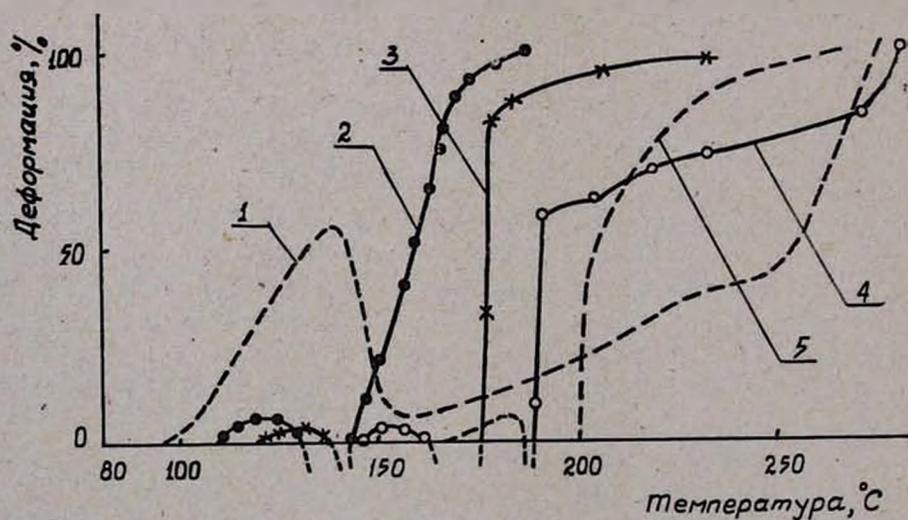


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — ПДМВЭК статистического сополимера ДМВЭК с МАК, с содержанием ПМАК в вес. %; 2 — 16,5; 3 — 53,2; 4 — 67,8; 5 — ПМАК.

44,8 вес. % ПМАК). Глубина превращения сополимеризации составляла 10%.

Восемь фракций сополимера, полученных дробным осаждением водой из метанольных растворов, имели устойчивый состав (+0,2% по обоим мономерам).

Для сопоставления сополимера с составными гомополимерами синтезированные нами ПДМВЭК и ПМАК также были расфракционированы: первый—на 13 фракций осаждением водой из метанольных растворов, второй—на 11 фракций осаждением диэтиловым эфиром из метанольных растворов.

При измерении вязкостей растворов или средневесовых молекулярных весов наблюдались аномалии (отклонения от прямолинейности) вследствие влияния водородных связей или полиэлектролитных эффектов. Последние были подавлены добавлением необходимых количеств мочевины или соляной кислоты.

Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций сополимера и гомополимеров измерялись в трех растворителях: метаноле, этаноле и диметилформамиде при 20°, а средневесовые молекулярные веса—светорассеянием в одном растворителе—метаноле, методом двойной экстраполяции по Зимму. Согласно теории Бенуа, светорассеянием для сополимеров при отсутствии композиционной неоднородности можно измерить истинный молекулярный вес сополимера в одном растворителе, что доказано как теоретически [8—10], так и экспериментально [11]. Согласно теории Штокмайера—Фиксмана, характеристическая вязкость $[\eta]$ связана со средневесовым молекулярным весом полимера \bar{M}_w соотношением [4]:

$$[\eta] \bar{M}_w^{-1/2} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B \bar{M}_w^{1/2},$$

где K_θ — константа Марка-Хаувинка в θ -условиях, $\Phi_0 = 2,7 \cdot 10^{23}$ — постоянная Флори, а параметр B характеризует взаимодействие между полимером и растворителем

$$B = \frac{2\bar{v}^2(1/2 - \chi_1)}{v_1 N_A},$$

где \bar{v} — удельный объем полимера; v_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро; χ_1 — параметр взаимодействия Флори. С другой стороны, невозмущенные размеры \bar{h}_0 — расстояния между концами цепей полимера, могут быть получены из соотношения

$$K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}.$$

На рис. 3, 4 и 5 для гомополимеров и сополимера приведены графики в координатах $[\eta] M^{-1/2} - M^{1/2}$, построенные на основе экспериментальных данных табл. 2. В той же таблице приведены значения \bar{h}_0 для фракций гомополимеров и сополимера.

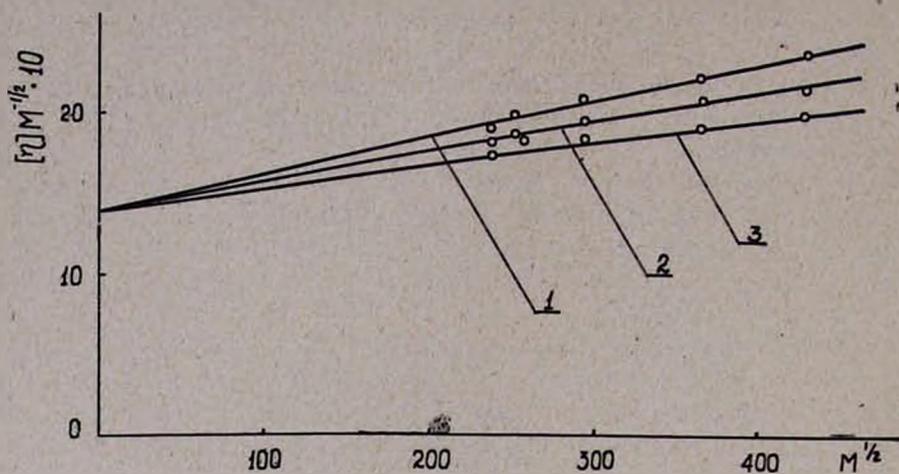


Рис. 3. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПДМВЭК: 1 — в метаноле; 2 — диметилформамиде; 3 — этаноле.

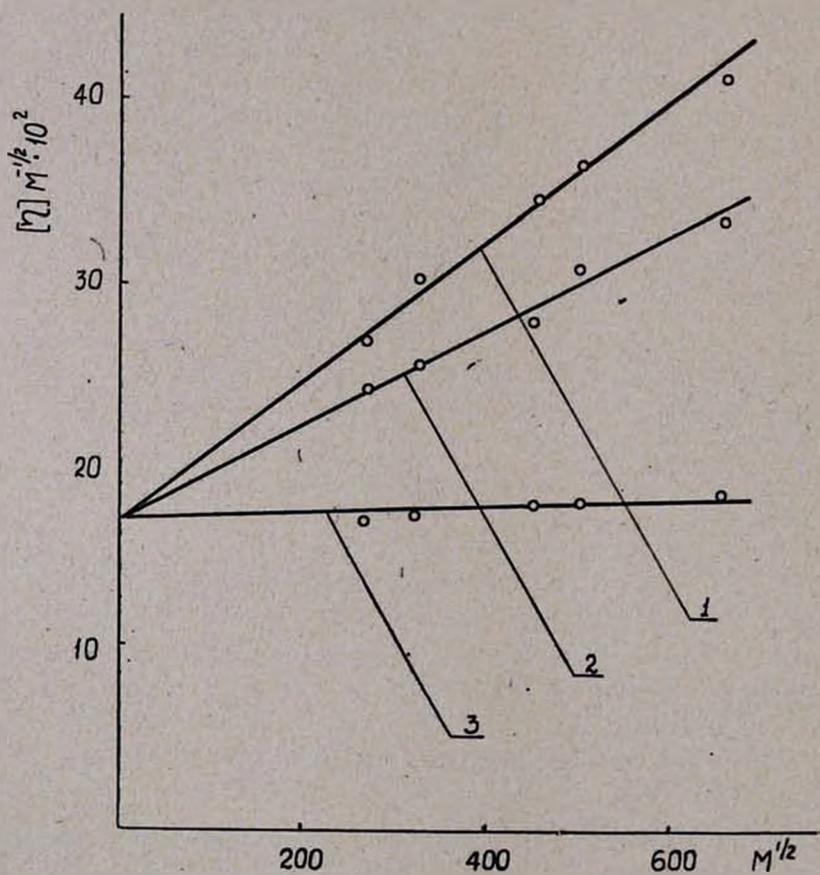


Рис. 4. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПМАК: 1 — в диметилформамиде; 2 — метаноле; 3 — этаноле.

Межконцевые расстояния \bar{h}_0 были вычислены на основе значений K_θ (рис. 3, 4 и 5). Как видим, для ПДМВЭК и ПМАК значения K_θ независимы от природы растворителя и, соответственно, равны 0,14 и 0,17. Для сополимера значения K_θ неоднозначны и, в зависимости от растворителя, равны 0,14, 0,10 и 0,075, для метанола, этанола и диметилформаида, соответственно.

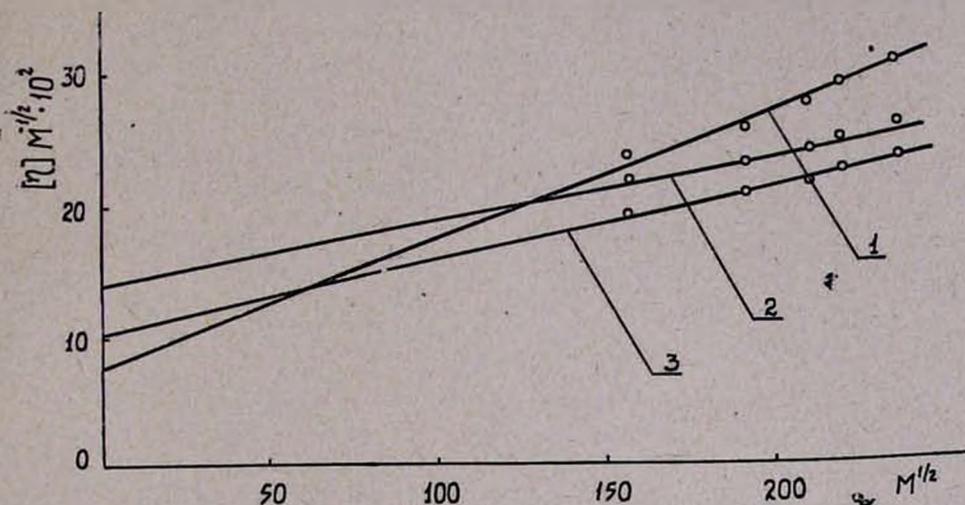


Рис. 5. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для статистического сополимера ДМВЭК с МАК: 1 — в диметилформамиде; 2 — метаноле; 3 — этаноле.

Так как должна существовать корреляция между невозмущенными размерами макромолекулярных клубков и термодинамическими параметрами взаимодействия между мономерными звеньями типа А и В и между собой и растворителем (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS}), нами вычислены эти величины на основе значений V , полученных из угловых коэффициентов линейных зависимостей $[\eta] M^{-1/2} = f(M^{1/2})$. При этом, необходимые для расчета значения удельных объемов полимеров \bar{v} были рассчитаны из измеренных иммерсионным способом удельных весов, которые составляли для ПДМВЭК, ПМАК и сополимера соответственно 0,8163, 1,026 и 0,945 г/см³.

Параметр χ_{AB} был вычислен из значения среднего для сополимера параметра χ , согласно [9]:

$$\chi = \varphi_A \chi_{AS} + \varphi_B \chi_{BS} - \varphi_A \varphi_B \chi_{AB},$$

где φ_A и φ_B — соответственно мол. % звеньев А и В в сополимере. Расчетные данные приведены в табл. 3.

Характерна симбатная зависимость между χ_{AB} для сополимера и \bar{h}_0 (ср. табл. 2 и 3). Согласно значениям χ_{AB} , можно классифицировать растворители в ряду метанол > этанол > ДМФ по признаку „качества“. Однако неоднозначность K_θ сополимера и значения $[\eta]$ в

Таблица 2

Молекулярные характеристики фракций сополимера ДМВЭК с МАК
и гомополимеров ПДМВЭК и ПМАК

№ фрак- ции	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η] · 10 ⁻² , см ³ /г			\bar{M}_n , Å		
		метанол	этанол	ДМФ	метанол	этанол	ДМФ

Статистический сополимер

1	5,55	0,620	0,560	0,725	155	169	190
2	4,87	0,558	0,500	0,630	144	157	177
3	4,20	0,500	0,450	0,570	134	147	165
4	3,75	0,450	0,395	0,490	127	138	156
5	2,46	0,390	0,355	0,420	103	113	127
6	—	0,345	0,300	0,370	—	—	—
7	—	0,310	0,265	0,340	—	—	—
8	—	0,230	0,195	0,255	—	—	—

ПДМВЭК

Все растворители

3	18,50	1,010	0,840	0,895	342
5	13,30	0,800	0,685	0,755	293
7	8,70	0,605	0,555	0,580	238
8	6,40	0,505	0,480	0,480	203
9	5,75	0,435	0,410	0,415	194

ПМАК

Все растворители

3	42,0	2,150	1,20	2,675	555
5	24,4	1,525	0,92	1,800	424
7	20,0	1,250	0,78	1,540	382
9	11,0	0,850	0,56	0,990	284
10	7,0	0,645	0,23	0,690	227

Таблица 3

Термодинамические параметры взаимодействия χ в ПДМВЭК, ПМАК и
статистического сополимера на их основе

Растворитель	ПДМВЭК			ПМАК			Стат. сополимер		χ_{AB}	
	$V \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{2} - \chi_{AS}$	χ_{AS}	$V \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{2} - \chi_{BS}$	χ_{BS}	$V \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{2} - \chi$		χ
ДМФ	12,30	0,01855	0,4814	28,20	0,0678	0,4322	70,7	0,1442	0,3557	0,444
Этанол	9,25	0,01064	0,4893	1,57	0,0029	0,4971	41,7	0,0651	0,4370	0,297
Метанол	15,40	0,01235	0,4876	19,75	0,0252	0,4747	96,3	0,0393	0,4606	0,155

разных растворителях говорит о невозможности автоматического распространения теории Штокмайера-Фиксмана на сополимеры, что согласуется с выводами других авторов [1]. В связи с этим несомненно, что на возмущенные размеры сополимеров влияют как параметры χ_{AS} и χ_{BS} , так и диэлектрическая постоянная среды. Этому интересному вопросу уделяется все большее внимание в литературе.

ИК спектральное исследование, снятие термомеханических кривых, вискозиметрирование и светорассеяние растворов полимеров выполнены методами и с использованием приборов, описанных в работах [7,12].

ՀԻՒՐՕՔՍԻԼ ԵՎ ԿԱՐՔՕՔՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒԾՈՒՅՔՈՒՄ ԳՏԵՎՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

V. ՏԱՐՔԵՐ ԼՈՒԾՈՒՅՆԵՐՈՒՄ ԴԵՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԵՆՈԼ—ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹՔՈՒ ՍՏԱՏԻՍՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶԳՐԳՆՎԱԾ ԶԱՓՍԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Շտոկմայերի-Ֆիքսմանի մեթոդով որոշվել են դիմեթիլվինիլէթիլկարբինոլ/մետակրիլաթթու ազեոտրոպ ստատիստիկական համատեղ պոլիմերի և բաղադրիչ հոմոպոլիմերների ֆրակցիաների մակրոմոլեկուլների չգրգռված շափսերը, ինչպես նաև A և B տիպի մոնոմերային օղակների միմյանց և լուծիչի հետ փոխազդեցության պարամետրերը (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS}) տարբեր լուծիչներում:

Հոմոպոլիմերների չգրգռված շափսերը կախված չեն լուծիչի բնույթից:

Տարբեր լուծիչներում համատեղ պոլիմերի համար ստացվել են K_0 -ի և $[\eta]$ -ի ոչ միարժեք տվյալներ, որը ցույց է տալիս, որ Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի տեսությունը չի կարելի ավտոմատիկ կիրառել համատեղ պոլիմերների նկատմամբ: Այստեղից բխում է, որ համատեղ պոլիմերների չգրգռված շափսերի վրա ազդում են ինչպես χ_{AS} և χ_{BS} պարամետրերը, այնպես էլ միջավայրի դիէլեկտրիկական հաստատունը:

Համատեղ պոլիմերի համար բնորոշ է χ_{AB} -ի և \bar{h}_0 -ի զուգահեռ կախվածությունը:

THE STUDY OF HYDROXYL AND CARBOXYL CONTAINING POLYMERS IN SOLUTIONS

V. THE STUDY OF THE UNTURBIDET DIMENSIONS OF CROSS COPOLYMER DIMETHILVINYLETHINYLCARBINOL—METACRYLIC ACID IN DIFFERENT SOLVENTS

V. H. DANIELIAN, V. G. BARKHUDARIAN and S. G. MATSOJAN

By Stockmayer-Fixman's method the unturbidet dimensions of the macromolecules of the azeotropic cross copolymer dimethylvinylethynylcarbinol—metacrylic acid and the interaction parameters (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS})

between the monomeric units and the solvent has been determined. It has been found, that the unturbidit dimensions of the homopolymers are independent of the nature of the solvents.

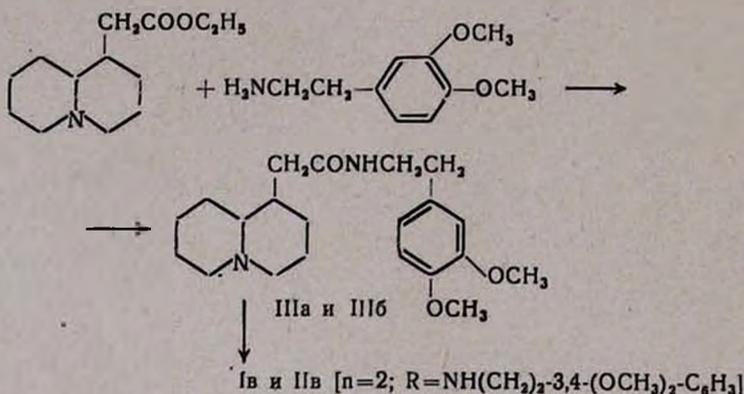
The different values of K_{θ} and $[\eta]$ obtained for the copolymer in different solvents indicates that Stockmayer-Fixman's theory can not be applied. It follows, that the unturbidit dimensions of the copolymers are influenced by the parameters χ_{AS} , χ_{BS} and the dielectric constant of the surrounding.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, H. Benolt, Makromol. Chem., 118, 165 (1968).
2. D. Braun, D. Chaudhari, W. Mächtle, Angew. makromol. Chem., 15, 83 (1971).
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137 (1963).
5. W. Mächtle, Angew. macromol. Chem., 10, 1 (1970).
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
7. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1967).
8. W. Bushuk, H. Benolt, C. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
9. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, J. M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer. Sci., 16, 517 (1955).
10. J. Mita, J. Chim. Phys., 59, 530 (1962).
11. N. Kambe, J. Mita, Y. Shimura, Rept. Aeronaut. Res. Inst. Univ. Tokyo, 29, № 3, 31-37; J. Polymer. Sci., B2, № 4, 403 (1964).
12. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 24, 593 (1971).

IIб и затем восстанавливались алюмогидридом лития до соответствующих замещенных аминоалкилхинолизидинов Iв и IIв.

Аминолупинан Ia ($n=1$) получен по [2] гидролизом лупинилфталата, а аминоэтилхинолизидин Ia и IIa ($n=2$) — восстановлением цианолупинана I и II ($n=1$; $R=CN$). Чистота и индивидуальность полученных соединений I и II доказана хроматографически и приемлемыми данными элементного анализа, а их структура — также их ИК спектроскопией и встречным синтезом гомовератриламинометиллупинана и гомовератриламинометилэпилупинана I и II [$n=2$; $R=NH(CH_2)_2-3,4-(OCH_3)_2-C_6H_5$] по схеме



Известно, что аминотетрагидроциклоалканы при дезаминировании азотистой кислотой способны подвергаться перегруппировке с расширением цикла и образованием спирта [3, 4, 5]. Подобное протекание этой реакции для аминолупинана и аминоэпилупинана Ia и IIa ($n=1$) дало бы новый вариант модификации хинолизидиновой системы. Для проверки этой возможности было изучено дезаминирование Ia и IIa ($n=1$) азотистой кислотой в водно-уксуснокислой среде. Оказалось, что в этих условиях единственными продуктами реакции являются (—) лупинин и О-ацетиллупинин и, соответственно, (+) эпилупинин и О-ацетилэпилупинин (II, $n=1$, $R=OCOCH_3$).

Идентичность полученных продуктов с данными алкалоидами и их О-ацетатами была доказана ИК, ЯМР и масс-спектрами, а также хроматографией.

Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография осуществлена на пластинках с окисью алюминия II степени активности в системе хлороформ—этанол (30:1). Проявитель—пары йода. Оптическая активность определялась на круговом поляриметре СМ-1. ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20, ЯМР спектры—на спектрометре Varian 60 мгц, в растворе четыреххлористого углерода; масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ 1303.

Аминоэпилупинан IIa ($n=1$) получили по методу синтеза аминоклупинана Ia ($n=1$) по [2]. Т. кип. $115-118^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,5121. Найдено %: С 69,45; Н 12,83; N 17,72. $C_{10}H_{20}N_2$. Вычислено %: С 69,22; Н 12,82; N 17,94.

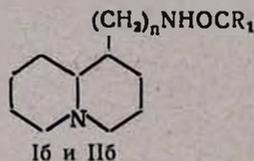
Гомоаминолупинан Ia ($n=2$). Раствор 25,5 г (0,143 моля) цианолупинана [6] в 50 мл абс. эфира прибавили к смеси 11 г (0,28 моля) алюмогидрида лития в 500 мл абс. эфира. Смесь кипятили при перемешивании 10 час., разложили 15 мл воды и 20 мл 20%-ного раствора едкого натра и отфильтровали. Осадок на фильтре промыли эфиром. Эфирный раствор высушили, эфир отогнали. Остаток фракционировали в вакууме. Сбрали фракцию, кипящую при $107-109^{\circ}/3$ мм. Выход 16,7 г (62,3%); n_D^{20} 1,5107; R_f 0,01 или 0,49 в системе хлороформ—спирт (9:1). Найдено %: С 72,16; Н 12,26; N 15,09. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 12,08; N 15,40.

Гомоаминоэпилупинан IIa ($n=2$). Получили так же, как и Ia ($n=2$) из 23 г (0,13 моля) аминоэпилупинана и 10 г (0,26 моля) алюмогидрида лития в эфирном растворе. Выход 21,3 г (90,6%); т. кип. $124-125^{\circ}/8$ мм; n_D^{19} 1,5089; $[\alpha]_D^{19} = 49,5 \pm 0,5^{\circ}$; R_f 0,01 или 0,45 в системе хлороформ—спирт (9:1). Найдено %: С 72,36; Н 11,92; N 15,25. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 12,08; N 15,40.

Амиды Iб и IIб. К кипящему раствору 0,023 моля хлорангидрида (или 0,1 моля уксусного ангидрида) в 100 мл абс. бензола при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0,01 моля амина Ia (или IIa) в 20 мл абс. бензола. Смесь кипятили 5 час., охлаждали и промывали 5%-ным раствором едкого натра, затем водой. Бензольный раствор сушили над сульфатом натрия. Бензол отгоняли. Остаток представлял собой хроматографически чистый продукт с R_f , отличным от исходного амина. В ИК спектрах всех амидов есть характерные полосы в области 1640 ($CON<$) и $3200-3500$ cm^{-1} (NH). Выходы амидов, их $[\alpha]_D$, R_f и анализы даны в табл. 1.

Амины Iв и IIв. К раствору 0,015 моля амида Iб (или IIб) в 100 мл тетрагидрофурана прибавили при перемешивании раствор 0,026 моля алюмогидрида лития в 40 мл абс. эфира. Смесь перемешивали при нагревании 5 час. Реакционный комплекс разлагали 5 мл воды и 3 мл 20%-ного раствора едкого натра. Раствор декантировали, осадок промывали эфиром. Объединенный раствор сушили сульфатом натрия. Растворитель отгоняли. Остаток—густые светлые масла, амины Iв и IIв растворяли в абс. бензоле и пропускали через колонку с окисью алюминия II степени активности. Элюировали абс. бензолом. Остаток после отгонки бензола—Ia и IIв (проявляются на хроматограмме в виде единичных пятен). В ИК спектрах полученных аминов отсутствуют полосы амидного карбонила. Выходы, R_f и данные элементного анализа приведены в табл. 2.

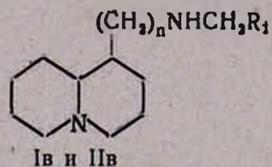
Таблица 1



Вещество	n	R ₁	Выход, %	R _f	Т. пл., °С	[α] _D ²⁰ ± 0,5 (с 1,25 этанол)	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
								С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
16	1	CH ₃	95,2	0,39	92–93	–19	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O	68,18	68,57	10,30	10,47	13,65	13,33
16	2	CH ₃	94,6	0,42	аморф.*	–15,3	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O	69,58	69,64	10,53	10,71	11,08	11,16
16	1	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	90,0	0,46	аморф.*	–19	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₃	68,70	69,09	7,68	7,88	8,33	8,49
16	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	90,3	0,50	аморф.*	–11,5	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	70,15	69,80	7,67	8,13	8,50	8,13
16	1	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	90,6	0,31	аморф.*	–17,9	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	69,90	70,00	9,13	8,98	8,04	7,77
16	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	89,6	0,34	105–106	–13,2	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃	70,69	70,58	10,27	9,99	7,23	7,49
116	2	CH ₃	89,9	0,27	104–106	+55	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O	69,92	69,64	10,55	10,71	11,19	11,16
116	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	69,9	0,37	108–109	+36,4	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	70,05	69,80	7,87	8,13	7,95	8,13
116	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	95,8	0,25	117–118	+34,9	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃	70,75	70,58	10,27	9,99	7,15	7,49

* Плавится, спекаясь в большом интервале температур.

Таблица 2



Вещество	n	R ₁	Выход, %	R _f	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Iв	1	CH ₃	76,6	0,28	C ₁₃ H ₂₄ N ₂	73,30	73,46	13,00	12,24	13,86	14,28
Iв	2	CH ₃	70,3	0,22	C ₁₃ H ₂₄ N ₂	74,36	74,28	12,66	12,39	13,45	13,30
Iв	1	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	74,5	0,36	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₂	72,18	72,15	8,92	8,86	9,90	8,86
Iв	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	62,5	0,34	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	72,78	72,72	8,70	9,09	8,60	8,48
Iв	1	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	73,2	0,39	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	72,30	72,28	9,81	9,63	8,51	8,43
Iв	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	67,0	0,31	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₂	73,35	72,83	9,80	9,82	9,15	8,92
IIв	2	CH ₃	85,5	0,16	C ₁₃ H ₂₆ N ₂	73,88	74,28	12,06	12,39	12,86	13,30
IIв	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	54,1	0,27	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	72,39	72,72	8,75	9,09	8,70	8,48
IIв	2	CH ₂ -3,4-(CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅	87,7	0,28	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	72,71	72,83	10,15	9,82	8,66	8,92

N-Гомовератриламид гомолупининовой кислоты IIIa [I, $n = 1$, $R = \text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{-3,4-(OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$]. 4,5 г (0,02 моля) карбэтоксилупинана I ($n = 1$, $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$) [5] и 2,62 г (0,02 моля) гомовератриламидина нагревали при 120° с обратным холодильником на масляной бане. Полнота протекания реакции фиксировалась хроматографически. Смесь после охлаждения обработали абс. эфиром. Отфильтровали выпавший осадок. После нескольких перекристаллизаций из ацетона получили 3,2 г (44,3%) IIIa с т. пл. 126—127°; R_f 0,36; $[\alpha]_D^{24} = -16,5^\circ$. Найдено %: С 70,05; Н 9,27; N 7,51. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 69,96; Н 8,94; N 7,76.

N-Гомовератриламид гомозпилупининовой кислоты IIIб. [II, $n = 1$, $R = \text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{-3,4-(OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$]. Получили также, как IIIa из 6,2 г (0,027 моля) карбэтоксипилупинана II ($n = 1$, $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$) [1] и 5 г (0,027 моля) гомовератриламидина. Выход 4,88 г (50%); т. пл. 156—157°; $[\alpha]_D^{20} = +30,7^\circ$, R_f 0,31. Найдено %: С 70,00; Н 9,32; N 7,98. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 69,96; Н 8,94; N 7,76. В ИК спектрах амидов IIIa и IIIб есть интенсивные полосы при 3310 (NH) и 1640 см^{-1} ($\text{CON} \langle$).

Восстановление амидов IIIa и IIIб осуществили как и в случае амидов Ib и IIб. Продукты восстановления идентифицировали с соответствующими аминами Iv и IIв по R_f и ИК спектрами в области 700—1500 см^{-1} .

Дезаминирование аминолупинана. К раствору 2 г (0,012 моля) Ia ($n = 1$) в 50 мл абс. бензола при охлаждении льдом прибавили по каплям 12 мл 50%-ной уксусной кислоты, затем раствор 5 г нитрата натрия в 10 мл воды. Раствор перемешивали 3 часа. Бензольный слой отделили от водно-кислого. Последний подщелочили 20%-ным раствором едкого натра и экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки высушили, бензол отогнали, остаток перегнали в вакууме. Получили 1,65 г вещества с т. кип. 110°/4 мм, R_f 0,31 и 0,39. Раствор продукта в бензоле хроматографировали на колонке с окисью алюминия II степени активности. Бензолом элюировали 0,55 г вещества с R_f 0,39, спиртом—1,04 г кристаллического продукта с R_f 0,31 (R_f лупинина 0,31) с т. пл. 66—67°. Проба смешения кристаллов с образцом лупинина плавится без депрессии (т. пл. смеси 66—68°). ИК спектры вещества с R_f 0,31 и лупинина в области 750—1500 см^{-1} идентичны. Масс-спектр вещества с R_f 0,31 идентичен масс-спектру лупинина (пики с m/e 169 (M^+), 152, 138, 124, 111, 110, 97, 84). В ИК спектре вещества с R_f 0,39 имеется полоса поглощения в области 1735 см^{-1} ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$); в ЯМР спектре есть сигнал с хим. сдвигом 2,05 м. д.

(трехпротонный синглет $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$). В масс-спектре обнаруживаются пики с m/e 211 (M^+), 168, 152, 138, 124, 111, 110, 97, 84.

ИК и масс-спектры вещества с R_f 0,39 совпадают с таковыми для образца *O*-ацетиллупинина.

Дезаминирование эпиаминолупинана IIa ($n = 1$). Проводили так же, как для Ia ($n = 1$). Из 2 г IIa ($n = 1$) получили 0,71 г О-ацетилэпилупинина (R_f 0,38) и 0,95 г эпилупинина (R_f 0,28), идентифицированных с образцами соответствующих оснований по R_f и ИК спектрами.

ԱԼԿԱԼՈՒԳՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱՓՈՒՆՈՒՄ

VII. ԼՈՒՊԻՆԱՆԻ ԵՎ ԷՊԻԼՈՒՊԻՆԱՆԻ ԱՄԻՆԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ, Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Է. ՅԱԼ. ԱՂԱՐԱՔՅԱՆ

Համեմատական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրման նպատակով լուպինինից և էպիլուպինինից սինթեզված են ամինալկիլլուպինոլիզիններ, որոնցից ստացված են քացախաթթվի, հոմոպիպերոնիլային և հոմովերատրիլային թթուների ամիդները: Ամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ:

Ուսումնասիրված է քացախաթթվային միջավայրում ազոտային թթվի ազդեցությունը ամինալուպինինի և ամինաէպիլուպինինի վրա: Ապացուցված է, որ այդ պայմաններում վերախմբավորում տեղի չի ունենում:

MODIFICATION OF STRUCTURE OF ALKALOIDS

VII. SYNTHESIS OF AMINO DERIVATIVES OF LUPINANE AND EPILUPINANE

V. H. MNATSAKIAN, L. S. HAROUTYUNIAN and E. Y. AGHABABIAN

In view of a comparative pharmacological study, aminoalkylquinolizidines have been synthesized from lupinine and epilupinine. Subsequently, the amides of acetic, homopiperonic and homoveratric acids have been obtained from these aminoalkylquinolizidines. The amides have been reduced to the corresponding amines.

The effect of nitrous acid on aminolupinine and aminoepilupinine in acetic acid has been studied. It has been shown that no rearrangement occurs under these conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, Р. А. Алексанян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 25, 66 (1972).
2. G. R. Clemo, R. Raper, Ch. R. Tenniswood, J. Chem. Soc. 1931, 429.
3. K. Alder, S. Hartung, G. Housmann, Chem. Ber., 89, 1977 (1956).
4. J. Berson, R. Lutbrand, D. Morris, J. Am. Chem. Soc., 93, 3075 (1971).
5. Н. Демьянов, М. Лучников, ЖРФХО, 35, 26 (1903).
6. А. Л. Минджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 24, 271 (1971).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941.73+546.74

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ВОДОРОДА
ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ Ni-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ИЗ ФОРМИАТА НА ИХ АКТИВНОСТЬ

А. А. АЛЧУДЖАН и М. А. МЕЛКУМОВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 V 1972

Изучение активности катализаторов в работах [1,2,3] проводилось при повышенных температурах (184—230°), т. е. в условиях, когда катализатор отравлялся участниками реакции.

В настоящей работе сделана попытка изучить влияние температуры и объемной скорости водорода при приготовлении Ni-катализаторов из формиата на их активность в условиях испытания при отсутствии такого отравления.

Экспериментальная часть

Методика изучения активности и приготовления катализаторов прежняя [1,2].

По данным рентгеноструктурного анализа катализатор представляет собой α -Ni (т. е. кубический), не содержащий окись никеля*.

Поставлены три серии опытов: I—при 240°, время приготовления 75 мин; II—300°, 60 мин; III—350°, 60 мин. При каждой из этих температур разложение производилось при скоростях струи водорода 0,25; 1,00; 2,00; 3,00 л/час, при постоянных навесках исходного каталитического препарата $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ 1,15 г, содержащего 37,4% Ni.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

а) О характере изменения активности по времени свежевостановленных Ni-металлических катализаторов. Испытание катализаторов выполнено при 120° и, как видно из рис. 1, постоянные % гидрирования (активности катализаторов) устанавливаются почти сразу, с самого начала испытания. Это указывает на то, что бензол и циклогексан заметно

* Измерение произведено в ВНИИ Нефтехимии, г. Ленинград.

не отравляют Ni-катализаторы, как это имело место при более повышенных температурах [2,3]. В отсутствие отравления при 120° убедились также прямыми экспериментами по обработке Ni-катализатора парами C_6H_6 и C_6H_{12} .

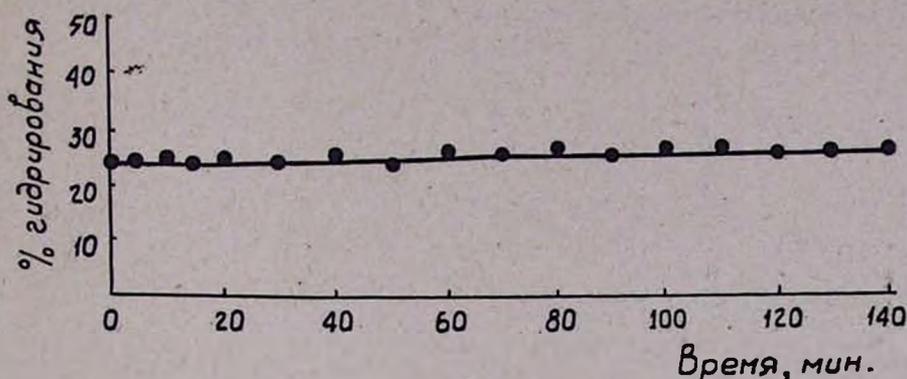


Рис. 1. Зависимость % гидрирования (активности) от времени при постоянном режиме гидрирования свежевосстановленного Ni-катализатора. Условия гидрирования: $T=120^\circ$, $H_2:C_6H_6=4:1$; скорость тока водорода $V_{H_2}=2$ л/час.

б) Влияние изменения объемной скорости водорода и температуры при приготовлении Ni-катализаторов на их активность. Как видно из рис. 2 (кр. 2 и 3), при температурах разложения формиата никеля 240 и 300°, по мере увеличения объемной скорости струи водорода во время разложения, активность катализаторов растет симбатно с ΔF^* , что согласуется с «теорией пересыщения» [4,5], а с повышением температуры разложения формиата Ni (кр. 1,2,3) активность катализаторов уменьшается, что не согласуется с «теорией пересыщения».

Измерение удельных поверхностей некоторых образцов** катализаторов показало, что при повышении температуры восстановления удельная поверхность Ni резко уменьшается, при этом снижается и активность катализаторов, хотя расчетная ΔF растет. Последнее противоречит «теории пересыщения», но само уменьшение удельной поверхности хорошо объясняет уменьшение активности.

При температуре приготовления катализаторов в 350° с увеличением скорости струи водорода активность катализаторов не изменяется, но при этом практически не меняется и удельная поверхность катализаторов. Видимо при 350° за счет очень большой скорости разложения формиата и спекания никеля катализаторы получают с малой поверхностью и изменение скорости струи водорода при разложении формиата не может играть заметной роли.

* ΔF — изменение свободной энергии реакции (мера пересыщения).

** Измерения выполнены в лаборатории адсорбции и газовой хроматографии МГУ (Москва) и во ВНИИ Нефтехимии (Ленинград).

Эти противоречия, видимо, не случайны. Изучаемые явления сложны, и, возможно, в них заметную роль играет не только блокировка катализаторов участниками реакции [4], но и рекристаллизация их в процессе получения и тем сильнее, чем выше температура приготовления катализаторов, что, видимо, сопровождается также изменением их энергетического состояния. Может быть имеют место и другие обстоятельства,

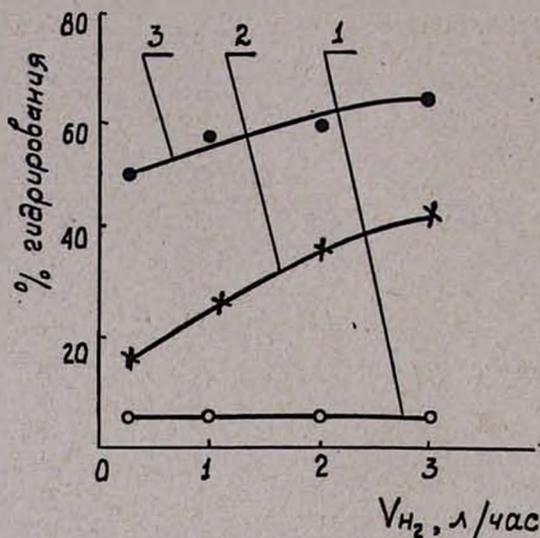


Рис. 2. Зависимость активности свежевосстановленных Ni-катализаторов от объемной скорости H_2 во время приготовления. t° приготовления: 1 — 350°; 2 — 300°; 3 — 240°. Условия испытания (см. рис. 1).

затемняющие картину. Во всяком случае, различные условия получения катализаторов и различные условия осуществления реакции могут привести к разным результатам, так что последние не могут быть однозначно истолкованы с точки зрения «теории пересыщения» в том виде, в каком она существует сейчас. И хотя «теория пересыщения» в современном виде не безупречна, однако ее применение в исследованиях в области приготовления активных катализаторов уже положительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, ЖОХ АН СССР, 18, 261 (1948).
2. А. А. Алчуджан, Изв. АН СССР, 12, 377 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мелкумов, Арм. хим. ж., (в печати).
4. А. А. Алчуджан, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 89; 101 (1961).
5. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская, ЖФХ, 13, 1367, (1939).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ бис-СТИЛЬБЕНОВ

С. А. ВАРДАНЯН, А. Г. ВАРДАНЯН, С. П. БАРСАМЯН, Е. А. АРАРАТЯН,
 М. М. ТАРВЕРДЯН и Д. А. ТОВМАСЯН

Ереванский физический институт

Поступило 18 VII 1972

бис-Стильбены общего строения $ArCH=CHArCH=CHAr$ были исследованы как активаторы в сцинтилляционной технике [1]. Способы получения бис-стильбенов те же, что для синтеза 1,2-диарилэтиленов [2—6], однако исходные соединения менее доступны, чем соответствующие соединения, применяемые для синтеза стильбенов.

Разработанные нами способы получения бис-стильбенов являются логическим продолжением реакции алкилирования ароматических углеводов производными 1,2-дигалоидэтанов [7,8]. Из числа синтезированных нами бис-стильбенов 4,4'-дистирилбифенил нашел широкое применение в пластических сцинтилляторах (ПС) на основе полистирола в Ереванском физическом институте и Дубненском объединенном институте ядерных исследований. Результаты физических исследований ПС будут опубликованы отдельно.

Строение синтезированных бис-стильбенов доказано на примере окисления 4,4'-дистирилбифенила марганцевокислым калием в 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту [9].

Ниже приводится методика получения 4,4'-дистирилбифенила из 1,2-дибром-1-фенилэтана и бифенила. Основные данные остальных бис-стильбенов приведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Исходный дигалогенид	Ароматический углеводород	Растворитель	Продолжительность реакции, часы
$C_6H_5CH_2Cl$	C_6H_6	C_6H_5Cl	48
$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5C_6H_5$	$C_6H_5NO_2$	24
$C_6H_5CHBrCH_2Br$	$C_6H_5C_6H_5$	C_6H_5Cl	20
$n-C_6H_4CH_2CH_2Br$	$C_6H_5C_6H_5$	$C_6H_5NO_2$	24
$C_6H_5CHBrCH_2COOH$	$C_6H_5C_6H_5$	CCl_4	168

Во всех случаях молярные соотношения исходного 1,2-дигалоид-1-арилэтана, ароматического углеводорода и $TiCl_4$ составляют 2:1:1, а в случае α,β -дибром- β -фенилпропионовой кислоты—2:1:4.

Таблица 2

Бис-Стильбены	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			С		Н	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
$C_6H_5CH=CHC_6H_4C_6H_4CH=CHC_6H_5$	33,5	320	92,97	93,85	6,36	6,14
$C_6H_5CH=CHC_6H_4CH=CHC_6H_5$	6,4	251	94,05	93,61	6,30	6,38
$CH_3C_6H_4CH=CHC_6H_4C_6H_4CH=CHC_6H_4CH_3$	27	310	92,47	93,26	7,50	6,74

4,4-Дистирилбифенил. К раствору, приготовленному из 200 мл нитробензола или хлорбензола, 15,4 г (0,1 моля) бифенила и 52,8 г (0,2 моля) 1,2-дибром-1-фенилэтана приливают 11 мл (0,1 моля) $TiCl_4$. Реакционную смесь оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Продукт реакции приливают на лед, нитробензолный или хлорбензолный раствор отделяют и отгоняют водяным паром. Оставшийся в колбе твердый продукт после 2-кратной промывки водой кипятят в диэтиленгликоле в течение 14 час. Продукт перегруппировки, сопровождающейся дегидробромированием, приливают в воду и фильтруют. Полученный желтоватый продукт трижды перекристаллизовывают из диметилформамида или ксилола. Выход составляет 20 г (56%); т. пл. 317—320°. Строение 4,4'-дистирилбифенила доказано окислением его марганцевокислым калием в ацетоне в 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Ю. М. Винецкая, Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Изд. харьковского госунта, вып. 1, 78 (1967).
2. T. Curtius, R. Jay, J. pr. Chem., [2], 39, 45 (1889).
3. D. A. Ballard, W. M. Dahn, J. Am. Chem. Soc., 54, 3969 (1932).
4. P. Sabatier, M. Murat, C., 1912, 11, 600.
5. R. Steber, Lieb. Ann., 730, 31 (1969).
6. G. Drefahl, K. Ponsold, Ber., 1960, 472.
7. С. А. Варданян, С. П. Барсамян, М. М. Тарвердян, Арм. хим. ж., 24, 414 (1971).
8. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, Е. А. Араратян, Арм. хим. ж., 25, 948 (1972).
9. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., вып. 4—5, 1962, стр. 139.

УДК66.063.726+547.461:

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ-
 И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

VII. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

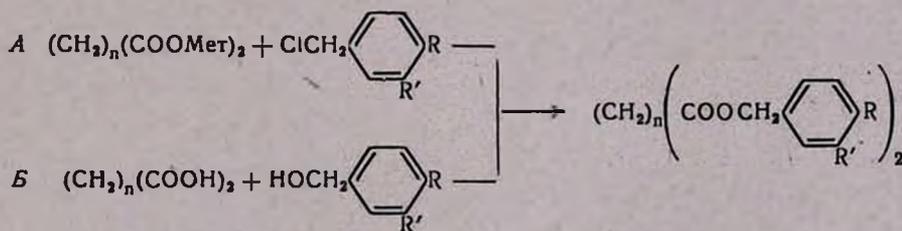
А. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 13 VI 1972

Ранее нами описан синтез 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловых эфиров ряда карбоновых кислот [1], некоторые из которых, как например 3-нитро-4-оксибензиловый эфир 2,4 дихлорфеноксиуксусной кислоты [2], показали высокую гербицидную активность. Исходя из этого, нам казалось интересным синтезировать 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловые эфиры некоторых дикарбоновых кислот; для сравнения получены также незамещенные бензиловые эфиры этих же кислот.

Синтез производился, как и в случае монокарбоновых кислот [1], двумя способами: А—взаимодействием бензилхлоридов с натриевой (калиевой) солью дикарбоновой кислоты, Б—взаимодействием соответствующих бензиловых спиртов с кислотой в присутствии катализатора (H₂SO₄).



n=0, 2, 4, 6; R=H, OH, OCH₃; R'=H, NO₂; Meт=Na, K.

В то время как незамещенные бензиловые эфиры нам не удалось получить по способу А, этим способом 3-нитро-4-окси(метокси)бензиловые эфиры получены с удовлетворительными выходами. Это можно объяснить известным положительным влиянием как электроноакцепторных, так и электронодонорных пара-заместителей галоидбензолов при нуклеофильной атаке.

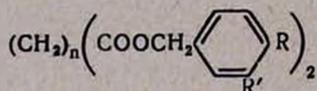
Экспериментальная часть

Взаимодействие соли кислоты с хлоридом (способ А). Смесь 0,02 моля натриевой (калиевой) соли дикарбоновой кислоты, 0,04 моля хлорида и 50 мл толуола нагревают на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 12 час. Обработка продуктов реакции проводится как в случае эфиров монокарбоновых кислот [1].

Взаимодействие кислоты со спиртом (способ Б). Раствор 0,1 моля кислоты, 0,2 моля спирта, 0,5 г конц. серной кислоты в 100 мл дихлорэтана нагревают до кипения. Далее процесс ведут как и для эфиров монокарбоновых кислот [1].

В случае 3-нитро-4-окси (метокси) бензил производных получены вещества желтого цвета, которые перекристаллизовывались из этанола. Незамещенные бензиловые эфиры получены в виде вязких продуктов, они очищались промывкой горячим петролевым эфиром (табл.).

Таблица



п	R	R'	Выход, %		Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
			способ				С		Н		N	
			А	Б			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
0	OCH ₃	NO ₂	71,4	59,5	62—64	C ₁₈ H ₁₆ O ₁₀ N ₂	51,48	51,15	3,96	3,83	6,77	6,66
	OH	NO ₂	70,5	97,4	95—96	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀ N ₂	48,74	48,98	3,58	3,08	7,36	7,14
	H	H	—	36,3	109—110	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	71,58	71,10	5,26	5,22	—	—
2	OCH ₃	NO ₂	73,5	32,3	48—50	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂	53,38	53,57	4,15	4,50	6,23	6,24
	OH	NO ₂	55,3	47,8	73—75	C ₁₈ H ₁₆ O ₁₀ N ₂	51,39	51,61	3,38	3,83	6,28	6,66
	H	H	—	43,1	*	C ₁₈ H ₁₀ O ₄	72,18	72,47	6,14	6,08	—	—
4	OCH ₃	NO ₂	57,9	63,8	45—47	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ N ₂	55,15	55,46	5,04	5,09	5,89	5,87
	OH	NO ₂	52,9	45,4	48—50	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂	53,59	53,57	4,50	4,45	6,39	6,24
	H	H	—	62,5	*	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	73,68	73,59	6,45	6,79	—	—
6	OCH ₃	NO ₂	57,9	44,6	57—58	C ₂₄ H ₁₈ O ₁₀ N ₂	57,48	57,13	5,89	5,55	5,55	5,55
	OH	NO ₂	52,9	89,4	45—47	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ N ₂	55,30	55,46	5,46	5,07	5,95	5,87
	H	H	—	64,3	*	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	75,40	75,11	7,58	7,38	—	—

* Вязкий продукт.

ЛИТЕРАТУРА

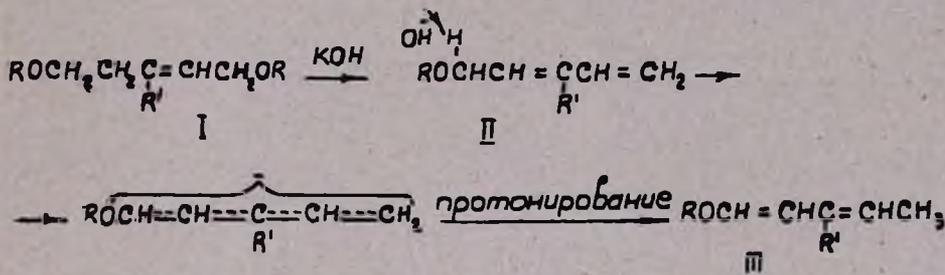
- Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Р. М. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 147 (1971).
- Г. А. Дарбинян, Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Э. А. Карапетян, Авт. свид. СССР 288449 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 36, стр. 165.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.371+547.373

ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
 1-АЛКОКСИАЛКАДИЕНОВ-2,4

При изучении реакции расщепления 1,5-диалкоксипентенов-2 (I) действием едкого кали (125—130°) впервые наблюдается прототропная изомеризация образующихся в результате 1,2- и 1,4-расщепления 1-алкоксиалкадиенов-2,4 (II) в соответствующие 1-алкоксиалкадиены-1,3 (III) в трех изомерных формах (*цис-цис*, *цис-транс*, *транс-транс*).



Например, при расщеплении (125—130°, в течение 5 час.) 1,5-дибутоксипентена-2 получена смесь *цис-цис*, *цис-транс*-, *транс-транс*-1-бутоксипентадиенов-1,3 с т. кип. 61—65°/9 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8392; выход 81,5%. Найдено %: С 77,3; Н 11,4. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 77,1; Н 11,4. В хроматограмме (ЛХМ-8МД, колонка 3 м × 4 мм, твин-80, лукоил М-500 и ПЭГ-4000 на хроматоне-W, газ-носитель — гелий, 35—40 мл/мин) обнаружены три близко расположенных пика.

Аналогичные результаты получены и в случаях, когда $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{R}'=\text{H}$ и $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$.

Строение 1-алкоксиалкадиенов-1,3 доказано данными ИК спектрального анализа и кислотным гидролизом.

В ИК спектрах III найдены полосы поглощения при 1645—1610 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1090, 1190 ($\text{RO}-$) см^{-1} .

При гидролизе 5%-ной серной кислотой [1] изомеризованные продукты расщепления — 1-алкоксиалкадиены-1,3 (III, $\text{R}'=\text{H}$), полностью гидролизуются, образуя только один альдегид — γ -метилкротоновый альдегид с т. кип. 50—52°/45 мм; n_D^{20} 1,4420; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 158—159° (в лит. [1] т. кип. 50—53°/45 мм, n_D^{20} 1,4432; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 158—159°).

В подтверждение протекания указанной прототропной изомеризации нами по известной прописи [2] получены чистые II ($R=C_2H_5$, C_3H_7 , C_4H_9 ; $R'=H$) в *цис*- и *транс*-формах и в изученных условиях нацело изомеризованы в III.

Хроматограммы III, полученные при изомеризации синтезированных II, идентичны III ($R'=H$), полученным при расщеплении I ($R'=H$).

В продуктах расщепления нами не обнаружены эфиры, содержащие пентадиен-1,4-ильную группу, которые могли бы получиться в результате 1,3-сдвига водорода. Их отсутствие доказано и при частичной изомеризации II.

Таким образом, полученные данные дают нам основание считать, что в процессе имеет место не двойной 1,3-, а 1,5-сдвиг водорода по вышеприведенной схеме.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. М. Макин, П. К. Крупцов, ЖОХ, 29, 3693 (1959).
2. А. Т. Бабян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 31, 611 (1961).

А. А. ПОГОСЯН

Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 25 IX 1972

ХРОНИКА

ВАЧЕ ИВАНОВИЧ ИСАГУЛЯНЦ

Внезапная смерть оборвала жизнь выдающегося ученого, академика АН Армянской ССР, доктора химических наук, профессора Ваче Ивановича Исагулянца.



Ваче Иванович Исагулянец родился в 1893 г. в г. Шуше. Трудовую деятельность он начал одновременно с учебой в технологическом отделении Индустриального института, работая в качестве химика-исследователя на Московском химико-фармацевтическом заводе. В этот период В. Исагулянец разработал новый метод получения важного и дорогого лечебного препарата—неосальварсана, что избавило страну от необходимости его импортирования.

Свою научно-педагогическую деятельность Ваче Иванович начал в 1924 г. в Институте народного хозяйства им. Г. В. Плеханова в Москве. В 1931 г. он становится доцентом, затем профессором и зав. кафедрой органической химии и нефти Химико-технологического инт-та им. Губкина. Одновременно он проводит исследования в области химии и технологии душистых веществ вначале в специальной лаборатории, затем на

Калужском комбинате «СДВ», способствуя созданию основы отечественного производства душистых веществ.

Осенью 1941 г. Армянский филиал АН СССР приглашает В. И. Исагулянца на работу в Химический институт филиала. Здесь он развивает исследования по химии ацетилена, утилизации отходов местной химической промышленности, изучению горючих ископаемых республики и др. важных вопросов. В 1943 г., в связи с организацией Академии Наук Армянской ССР, Ваче Иванович избирается ее действительным членом. В 1942—1946 гг. преподает органическую химию в Ереванском государственном университете.

Возвратившись в 1946 г. в Москву, Ваче Иванович продолжает преуспевавшую войной научно-педагогическую деятельность в Институте нефтехимической и газовой промышленности. Начались поиски катализаторов с хорошей селективностью, обеспечивающих высокий выход целевых продуктов—ионообменных смол. Ваче Иванович предпринял широкие исследования в этой области. Вскоре по материалам этих исследований был запроектирован и построен ряд объектов по производству различных продуктов. Среди этих работ особое значение имеет разработка методов получения трет.—бутилфенолов, нашедших широкое применение в качестве исходных соединений для получения присадок, душистых веществ, стабилизаторов, мономеров и др. При алкилировании фенолов спиртами, олефинами, альдегидами и кетонами замечен ряд интересных закономерностей и ранее неизвестных фактов. Большинство его работ, особенно последних 20 лет, относится к синтезу различных многофункциональных присадок типа алкилфенолятов металлов, содержащих серу, фосфор, бор, азот. Ряд соединений этого класса в настоящее время производится в Союзе в больших количествах.

Им были проведены также значительные работы по синтезу синергических, противоионных поверхностно-активных присадок, пигментов, фотосенсибилизаторов и др. практически важных веществ. Избирательное действие ионообменных катализаторов испытано и для дегидратации термингидрата, при этом с высоким выходом был получен терпенеол, обладающий нежным цветочным запахом.

Особый интерес представляют его работы по конденсации водного раствора формальдегида с изобутиленом в присутствии КУ-2, исключающие применение в качестве катализатора серной кислоты, коррозию аппаратуры, стадии нейтрализации и т. д. На заводе СК в г. Тольятти построена опытно-промышленная установка для изучения этого процесса по непрерывной схеме.

Работая в Москве, Ваче Иванович продолжал поддерживать тесный контакт с научно-исследовательскими и промышленными организациями Армении, в частности, с Институтом органической химии АН, где работают и его ученики, и Кироваканским научно-исследовательским проектным институтом химии, принимал участие в обсуждении и осуществлении задач химической науки и промышленности республики.

Перу В. И. Исагулянца принадлежит около четырехсот работ, ряд монографий и учебных пособий, он является автором большого количества изобретений. Особого внимания заслуживают его книги «Синтетические душистые вещества» и «Химия нефти», переведенная на ряд иностранных языков. Ваче Иванович является редактором переводов на русский язык ряда ценных монографий по нефтехимии. Издательство АН Арм. ССР издает на русском языке его обширную монографию «Ионообменный катализ».

Велики заслуги Ваче Ивановича и в деле подготовки научных кадров. Под его руководством защитили кандидатские диссертации десятки его учеников, многие из которых в дальнейшем удостоились степени доктора наук.

В. И. Исагулянц воплощал в себе образ ученого, умеющего тесно связывать науку с производством, служению которым он посвятил полвека своей светлой жизни. Память о нем, выдающемся ученом и педагоге, чутком руководителе и отзывчивом товарище навсегда останется в сердцах всех знавших его.

ЕСАЯН Г. Т.

Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիւրիս

Ադիլխանյան Ջ. Մ., Խաչատրյան Մ. Ս., Ազատյան Վ. Վ. — $H_2 + O_2 + C_2H_2$ խառնուրդների բացառման երկրորդ սահմանին մոտ պրոպանի ծախսվելու մասին 265

Չալմրիկյան Հ. Հ., Մարտիրոսյան Ա. Հ., Վարդապետյան Օ. Հ. — Ջրում ֆ-դիէթիլմանիակթանոլի հետ երբորգային բուռալիէդրոզերոքսիդի կոմպլեքսաբայացման սեպիցիան 269

Ածորգանակամ և անալիտիկ բիւրիս

Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Բալայան Մ. Ա. — Իզոտոպային փոխանակության և ասորբման հետադոտում $Na_2[SiO_3(OH)_2] \cdot 4H_2O$ —համալարակչոված լուծույթ համակարգում 274

Բաբայան Հ. Գ., Մխիթարյան Ռ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Շաննազարյան Ա. Ա. — $Fe_2(SO_4)_3 - CuSO_4 - H_2O$ և $Fe_2(SO_4)_3 - CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ համակարգերում (28°C) լուծելիության ուսումնասիրություն 283

Մանկիյան Մ. Գ., Նաջարյան Ա. Կ., Նիկողոսյան Ռ. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ., Վարդանյան Լ. Ս. — 280—280°-ում կծու նատրոնի լուծույթով մշակելու պայմաններում նեֆելինի վարքի ուսումնասիրություն 288

Օրգանակամ բիւրիս

Ավետիսյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — Հետազոտություններ չհազեցած γ -լակտոնների բնագավառում: XV. Վինիլային մոնոմերների հետ սեպակալված Δ^2 -բուտենոլիդների համատեղ պոլիմերացում 295

Մնջոյան Հ. Լ., Մկրտչյան Ա. Տ., Հակոբյան Ն. Ս. — Երկհիմն թթուների ածանցյալներ: XXXVII. a-(պ-Ալիզոքսիթիլ)զլուտամերմիդները 300

Պապայան Հ. Լ., Բաղդյան Հ. Ա. — Ինդոլի ածանցյալներ 1-Բենզիլինդոլի-3-մեթիլդեհիմալոնաթթվի կալիումի ցիանիդի հետ փոխազդման պրոդուկտը 306

Արշակունի Ռ. Գ., Գաբրիլյան Գ. Ա., Գոլդին Վ. Ա. — Գազային ֆազում գտնվող քլորոպրենի պատվաստված համատեղ պոլիմերացումը պոլիէթիլենին γ -նաազայթման ազդեցության տակ 311

Դանիելյան Վ. Հ., Բարխուդարյան Վ. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — Հիդրոքսիլ և կարբոքսիլ պարունակող լուծույթում գտնվող պոլիմերների կառուցվածքի ուսումնասիրություն: V. Տարբեր լուծիչներում դիմեթիլվինիլէթիլենիլ-կարբենոլ-մետակրիլաթթու ստատիստիկական համատեղ պոլիմերի չըբրզրված չափսերի ուսումնասիրություն 316

Մնացականյան Վ. Հ., Հարությունյան Լ. Ս., Աղաբաբյան Է. Յու. — Ալկալոիդների կառուցվածքի նկատի ունենալով: VII. Լուպինանի և էպիլուպինանի ածին-ածանցյալների սինթեզ 325

Կառն հաղորդումներ

Ալչուզյան Ա. Հ., Մելքունով Մ. Ա. — Մրջնաթթվատից Ni-մետաղական կատալիզատորների ջերմաստիճանի և ջրածնի ծավալային արագության ազդեցությունը հրանց ակտիվության վրա 332

Վարդանյան Ս. Ա., Վարդանյան Ա. Գ., Բարսամյան Ս. Պ., Արարտյան Ե. Ա., Տարվերդյան Մ. Մ., Քոպմասյան Դ. Ա. — Մի քանի բիս-ստիլբենների սինթեզ Բաբայան Ա. Ա., Սասյան Հ. Տ. — 3-Նիտրո-4-օքսի- և 3-Նիտրո-4-մեթոքսիբենզիլբլորեդների փոխարկումները: VII. Դիկաբրոնաթթուների էթերների սինթեզ 337

Նամակներ խմբագրությամբ

Պողոսյան Ա. Ա., Մկրյան Գ. Մ. — Ալիզոքսիլկազիեններ-2,4-ների պրոտատորոպիզոմերիզացիա 339

Խ Ր Ո Ց Ի Կ Ա

Փսայան Հ. Տ. — Վ. Ի. Իսազուլյանց 341

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Абилхиян Дж. М., Хачатрян М. С., Азатян В. В.</i> — О расходовании C_3H_8 вблизи второго предела воспламенения смесей $H_2-O_2-C_3H_8$	265
Чалтыкян О. А. , <i>Мартirosян А. А., Вартапетян О. А.</i> — Реакция комплексообразования гидроперекиси третичного бутила с β -диэтиламиноэтанолом в воде	269

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабян С. Г., Арутюкян А. М., Балаян М. А.</i> — Исследование изотопного обмена и адсорбции в системе $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ — равновесный раствор	274
<i>Бабян Г. Г., Мхитарян Р. С., Паносян Г. С., Шахназарян А. А.</i> — Исследование растворимости в системах $Fe_2(SO_4)_3-CuSO_4-H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3-CuSO_4-H_2SO_4-H_2O(25^\circ C)$	283
<i>Манаслян М. Г., Наджарян А. К., Никогосян Р. Б., Григорян К. Г., Варданян Л. С.</i> — Исследование поведения нефелина при обработке раствором едкого натра при повышенных температурах	288

Органическая химия

<i>Аветисян А. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных γ -лактонов. XV. Сополимеризация замещенных Δ^3 -бутенолидов с виниловыми мономерами	235
<i>Миджоян О. Л., Мкртчян А. Т., Акопян Н. Е.</i> — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXVII. α -(<i>n</i> -Алкоксибензил)глутаримиды	300
<i>Папаян Г. Л., Бадоян Е. А.</i> — Производные индола. Продукты взаимодействия индолил-3- и 1-бензилинодолил-3-метиленмалоновых эфиров с цианистым калием	306
<i>Аршакуни Р. Г., Габрелян Г. А., Гольдин В. А.</i> — Газофазная привитая полимеризация хлоропрена с полиэтиленом под действием гамма-радиации	311
<i>Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацюян С. Г.</i> — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. V. Исследование невозмущенных размеров статистического сополимера диметилвинилэтилнитрилкарбинола с метакриловой кислотой в разных растворителях	316
<i>Мнацаканян В. А., Арутюкян Л. С., Агабабян Э. Ю.</i> — Модификация структур алкалоидов. VII. Синтез аминопроводных лупинана и эпилупинана	325

Краткие сообщения

<i>Алчуджан А. А., Мелкумов М. А.</i> — Влияние температуры и объемной скорости водорода при приготовлении Ni-металлических катализаторов из формита на их активность	332
<i>Варданян С. А., Варданян А. Г., Барсамян С. П., Арапатьян Е. А., Тарвердян М. М., Товмасын Д. А.</i> — Синтез некоторых бис-стильбенов	335
<i>Бабян А. А., Есян Г. Т.</i> — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. VII. Синтез эфиров дикарбоновых кислот	337

Письма в редакцию

<i>Погосян А. А., Мкрчян Г. М.</i> — Прототропная изомеризация 1-алкоксиалкадиенов-2,4	339
--	-----

Хроника

<i>Есян Г. Т.</i> — В. И. Исагулянц	341
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Adilkhanian J. M., Khachatryan M. S., Azatlan V. V.</i> — On Propane Consumption in $H_2 + O_2 + C_3H_8$ Mixtures Near the Second Ignition Limit	265
<i>Chaltikian H. H.</i> <i>Martrossian A. H., Vartapetian O. H.</i> — Complex Formation between <i>tert</i> -Butyl-hydroperoxide and β -Diethyl-aminoethanol in Water	269

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Balayan M. A.</i> — Investigation of Isotope Exchange and adsorption in the System $Na_2[SiO_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ — Equilibrium Solution	274
<i>Babayan H. G., Mkhitarian R. S., Panossian G. S., Shakhnazarian A. A.</i> — Solubility Studies in the Systems $Fe_2(SO_4)_3 - CuSO_4 - H_2O$ and $Fe_2(SO_4)_3 - CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ at 25°C	283
<i>Manvelian M. G., Najarian A. K., Nikoghossian R. B., Grigorian K. T., Vardanian L. S.</i> — A Study of NaOH Treatment of Nepheline Seyenites at Elevated Temperatures	288

Organic Chemistry

<i>Avetissian A. A., Melikian G. S., Danghlan M. T.</i> — Studies on Unsaturated Lactones. XV. Copolymerization of Substituted Δ^3 -Butenolides with vinyl monomers	295
<i>Mnjoyan H. L., Mkrtchian A. T., Hakopian N. Ye.</i> — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXXVII. α -(<i>p</i> -Alkoxybenzyl)glutarimides	300
<i>Papayan H. L., Badoyan H. A.</i> — Indole Derivatives. The Interaction Products of (1-benzylindolyl-3)- of Methylidenmalonic Acid with Potassium Cyanide	306
<i>Arshakouny R. G., Gabrellian G. A., Goldin V. A.</i> — Gas-Phase Induced Polymerization of Chloropren with Polyethylene Subjected to γ -Radiation	311
<i>Danielian V. H., Barkhudarian V. G., Matsoyan S. G.</i> — The Study of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. V. The Study of the Unperturbed Dimensions of Cross Copolymer Dimethylvinylethynylcarbinol—Metacrylic Acid in Different Solvents	316
<i>Mnatsakanian V. H., Haroutyunian L. S., Aghababian E. Y.</i> — Modification of Structure of Alkaloids. VII. Synthesis of Amino Derivatives of Lupinine and Epilupinine	325

Short Communications

<i>Alchujian A. A., Melkoumov M. A.</i> — The Influence of Temperature and Bulk Speed of H_2 on the Activity of Metallic Nickel Catalysts	332
<i>Vartanian S. A., Vartanian A. G., Barsomian S. P., Arurattian E. A., Tarverdian M. M., Toumassian D. A.</i> — The Synthesis of Some Bisstilbenes	335
<i>Babayan A. A., Yessayan H. T.</i> — The Reactions of Conversion of 3-Nitro-4-oxy and 3-Nitro-4-methoxy Benzylchlorides. VII. The Synthesis of Dicarboxylic Acid Esters	337

Letters to the Editor

<i>Pogosian A. A., Mkrtian G. M.</i> — Prototropic Isomerisation of 1-Alkoxyalkenes-2,4	339
---	-----

C r o n i c l e

<i>Yessayan H. T.</i> — V. I. Issagoulyants	341
---	-----