

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրությունը գտնվում է Երևան-19, Բարեկամություն, 24րդ հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

Ըճգիւանուր և Ֆիզիկական Բիւժիտ

Մարտիրոսյան Վ. Ա. — *Քրոմային հանքերում պարունակվող օքսիդների շարահարմանով շարացման պրոցեսի թերմոդինամիկայի մասին* 93

Մարտիրոսյան Վ. Ա. — *Քրոմային հանքերում պարունակվող բարդ օքսիդների շարացման պրոցեսի թերմոդինամիկայի մասին* 100

Գեորգյան Ա. Վ., Հովսեփյան Մ. Ե., Սաֆարով Ա. Շ. — *Հուծուլթում բեհուային (պոլյար) մակրոուլիկուլների համասեղելիության մասին* 107

Աղաջյան Գ. Կ., Սիրակյանյան Մ. Ա., Քրիստոստուրյան Ե. Թ. — *Քացախաթթվային միջավայրում աարբեր անոդների վրա Pb⁴⁺/Pb²⁺ սեղոցս սխեմի էլեկտրաքիմիական բնույթը* 113

Անօրգանական և անալիտիկ Բիւժիտ

Վաստանյան Կ. Ա., Հակոբյան Ա. Զ. — *Գերմանասային ազակիների գծային ընդարձակման գործակիցը* 120

Գրիգորյան Վ. Զ. — *CaO—As₂O₃—H₂O սխեմի ուսումնասիրությունը* 127

Այնշտայն Վ. Գ., Դավրյան Գ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Վ. — *Էրզնանի բանաձևի որոշ պարամետրերի վերաբերյալ* 134

Մանվիլյան Մ. Գ., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Վարուժանյան Ա. Ա. — *Նեֆելինային սիենիտների մշակումից ստացված սիլիկատի ուլարածակուպին կաուսցիտից եռակալումը* 139

Մանվիլյան Մ. Գ., Դավրիզով Ն. Ս. — *Անտիբիոտիկների ֆիլտրման պրոցեսում ֆիլտր-փուշու կերպումը* 147

Միրզայան Յ. Վ., Քառայան Վ. Մ., Կարապետյան Զ. Ա. — *Թթվության ազդեցությունը ֆոսֆորամուլիբդենական թթվի հիանդուլիանիտի բազալ-բուլայան վրա* 152

Զուլաչենկո Մ. Ն., Վարդիրեսյան Գ. Յ. — *Թթվանի որոշումը ֆոսֆորոզանական միացություններում* 158

Օրգանական Բիւժիտ

Ազբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Զ., Քուժանյան Կ. Ի. — *Մոնո- և դիէթանուլամինների ռեակցիան Բ-աբսիլակիլաթթուների հետ* 163

Հախնազարյան Ա. Հ., Մանուկյան Մ. Ա., Դանդյան Մ. Ց. — *2,7-Դիալիլ-2-ամին-նա-5-օքսիտան-1,8-գիթթվի Կ-լակտոնների սինթեզ* 167

Շիրոյան Յ. Ռ., Ավետյան Վ. Ց. — *Ինդուլի տանցյալներ: LIX. 2-Ալիլի(ֆենիլ)-12Ե-ֆենիլլոկատհիզոնիզոլա(2,3-2)քինուլիններ* 170

Գոզոյան Գ. Մ., Կարապետյան Թ. Գ., Ավանեսյան Է. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *2-Վինիլբենզոլայան թթվի մի քանի շահեցած էսթերների և ալիլամիդի սինթեզը և պոլիմերումը* 176

Գոզոյան Գ. Մ., Մկրտչյան Ա. Ց., Մացոյան Ս. Գ. — *Մի քանի 4-վինիլբենզիլ-լիզենամինների սինթեզ և պոլիմերում* 181

Կարև Խաղորդումներ

Գեորգյան Ա. Հ., Ասաբեկյան Ա. Ս., Քիզանցյան Ն. Մ. — *Արոմատիկ ածխաջրածինների ալիլումը դիհիդրոպերաններով* 186

Գեորգյան Ա. Հ., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Ս. Վ. — *Գրինայրի ռեակտիվների ստացումը 4-մեթիլ-α-գրիդրոպերանի և 4-մեթիլենաերանիդրոպերանի միջավայրում* 189

Միրզայան Ռ. Գ., Խաչատրյան Վ. Է., Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ. — *2-Ալիլօքսիդեն-գիլ սեղակաված պերիմիդիլքացախաթթուների մասս-սպեկտրները* 191

Նամակներ Խմբագրությանը

Ակլյան Ժ. Ա., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճնիկյան Մ. Հ. — *Ացետոնի հետ բրոմական արեֆենիլ(2-ֆենիլպրոպոպիլենիլ)ֆոսֆոնիումի փոխազդումը* 194

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мартirosян В. А.</i> — К термодинамике хлорирования отдельных окислов, входящих в состав хромовых руд, хлористым водородом	93
<i>Мартirosян В. А.</i> — К термодинамике хлорирования сложных окислов, входящих в состав хромовых руд, хлористым водородом	100
<i>Геворкян А. В., Овсепян М. Е., Сафаров А. Ш.</i> — О совместимости полярных макромолекул в растворах	107
<i>Агасян П. К., Сиракянян М. А., Кристостурян Е. Т.</i> — Электрохимическое поведение редокс системы Pb^{4+}/Pb^{2+} на разных анодах в среде уксусной кислоты	113

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Костякян К. А., Акопян А. Д.</i> — Коэффициент термического расширения германатных стекол	120
<i>Григорян В. Э.</i> — Исследование системы $SaO-As_2O_3-H_2O$	127
<i>Айиштейн В. Г., Давтян Г. А., Григорян Р. В.</i> — Некоторые замечания о параметрах формулы Эргана	134
<i>Манвелян М. Г., Оганесян К. Б., Оганесян Э. Б., Варужанян А. А.</i> — Спекание ультрапористой структуры кремнезема—продукта комплексной переработки нефелинового сиенита	139
<i>Манвелян М. Г., Давыдова Н. С.</i> — Применение фильтр-порошка в процессе фильтрации антибиотиков	147
<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Каралетян Э. А.</i> — Влияние кислотности на состав гетерополианиона фосфорномолибденовой кислоты	152
<i>Чумаченко М. Н., Вардересян Г. Ц.</i> — Определение кислорода в фосфорорганических веществах	158

Органическая химия

<i>Агбалиян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.</i> — О реакции β -ароилакриловых кислот с моноэтаноломином и диэтаноломином	163
<i>Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т.</i> — Синтез γ -лактонов 2,7-диалкил-2-амино-5-оксиктан-1,8-диовых кислот	167
<i>Широкий Ф. Р., Аветян В. Т.</i> — Производные индола. LIX. 2-Алкил(фенил)-12b-фенилоктагидроиндола(2,3-а)-хинолизины	170
<i>Погосян Г. М., Каралетян Т. Г., Аванесян Э. С., Мацоян С. Г.</i> — Синтез и полимеризация некоторых ненасыщенных эфиров и аллиламида 2-винилбензойной кислоты	176
<i>Погосян Г. М., Мкртчян А. Т., Мацоян С. Г.</i> — Синтез и полимеризация некоторых 4-винилбензилиденаминов	181

Краткие сообщения

<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С., Хизанцян Н. М.</i> — Алкилирование ароматических углеводов дигидропиранами	186
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В.</i> — Получение реактивов Гриньяра в 4-метил- α -дигидропирани и 4-метилэнтетрагидропирани	189
<i>Мирзоян Р. Г., Хачатурян В. Э., Мелик-Оганджян Р. Г.</i> — Масс-спектры 2-алкоксбензилзамещенных пиримидилуксусных кислот	191

Письма в редакцию

<i>Аклян Ж. А., Хачатурян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие бромистого трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония с ацетоном	194
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Martirosian V. A.* — About the Process of Thermodynamics Is the Chlorination by HCl of Oxides Containing in Chromade Mines 93
- Martirosian V. A.* — About the Thermodynamics of the Chlorination of Complex Oxides Contained in Chromium Ores with Hydrogen Chloride 100
- Guevorkian A. V., Hovsepian M. E., Safarov A. Sh.* — On the Compatibility of Polar Macromolecules in Solutions 107
- Aghasian P. K., Sirakanian M. A., Kristosturlan E. T.* — The Electrochemical Behaviour of Pb^{4+}/Pb^{2+} Redox Systems on Different Anodes in Acetic Acid Medium 113

Inorganic and Analytical Chemistry

- Kostanian K. A., Hakopian A. I.* — The Linear Thermal Expansion Coefficient of Germanium Glasses 120
- Grigorian V. Z.* — Investigation of the system $CaO-As_2O_3-H_2O$ 127
- Ainshteln V. G., Davtian G. A., Grigorian R. V.* — About Certain Parameters of the Argan Formula 134
- Manvellan M. G., Hovhanissian K. B., Hovhanissian E. B., Varuzhanian A. A.* — Caking of the Ultraporous Structure of Silica Obtained during the Treatment of Napheline Syenites 139
- Manvellan M. G., Davldova N. S.* — Application of the Filter-Powder in Antibiotic Filtration Processes 147
- Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Karapetian Z. A.* — The Influence of Acidity upon the Composition of Phosphoromolybdic Acid Heteropolyanion 152
- Choumachenko M. N., Varteressian G. Ts.* — Determination of Oxygen in Organic Compounds Containing Phosphorus 158

Organic Chemistry

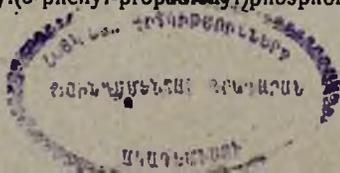
- Aghballan S. G., Khachikian R. I., Tumanian K. I.* — On the Reaction of β -Aroylacrylic Acids with Monoethanolamine and Diethanolamine 163
- Hachnazarian A. H., Manukian M. A., Danghian M. T.* — Synthesis of γ -Lactones of 2,7-Dialkyl-2-amino-5-hydroxyoctane-1,8-dicarboxylic Acids 167
- Shiroyan F. R., Avettian V. T.* — Indole Derivatives. LIX. 2-Alkyl(phenyl)-12b-phenyl-octahydroindolo(2,3-a)quinolizines 170
- Poghossian G. M., Karapetian T. G., Avanesian E. S., Matsoyan S. G.* — Synthesis and Polymerization of Some Unsaturated Esters and Allyl Amide of 2-Vinylbenzoic Acid 176
- Poghossian G. M., Mkrtchian A. T., Matsoyan S. G.* — Synthesis and Polymerization of Some 4-Vinylbenzylidenamines 181

Short Communications

- Guevorkian A. H., Arakellian A. S., Chizantsian N. M.* — Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by Dihydropyrans 186
- Guevorkian A. H., Kazarian P. I., Avakian S. V.* — The Preparation of Grignard Reagents in 4-Methyl- α -dihydropyran and 4-Methylenetetrahydropyran Medium 189
- Mirzoyan R. G., Khachatryan V. E., Melik-Ohanjantan R. G.* — Mass-Spectra of 2-Alkoxybenzylsubstituted Pyrimidylacetic Acids 191

Letters to the Editor

- Aklian Zh. A., Khachatryan R. A., Injikian M. H.* — Interaction of Triphenyl(3-phenyl-propyl)phosphonium Bromide with Acetone 194



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+546.763

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ
 ОКИСЛОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ХРОМОВЫХ РУД,
 ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 I 1976

Рассчитаны значения энергии Гиббса для реакции отдельных окислов (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2), входящих в состав хромовых руд, с хлористым водородом с восстановителем и без него в интервале 298—1500°K для выяснения принципиальной возможности переработки хромовых руд путем селективного хлорирования хлористым водородом с извлечением дихлорида железа и получением обезжелезистого хромового концентрата. Установлено, что в отмеченном температурной интервале термодинамически возможно вести селективное хлорирование.

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

Процесс хлорирования хромовых руд хлористым водородом весьма сложен. При этом возможно одновременное протекание как параллельных, так и последовательных реакций. Критерием самопроизвольности протекания этих реакций при постоянных давлении и температуре является убыль энергии Гиббса (ΔG_T^0).

В том случае, когда все реагирующие вещества и продукты реакций находятся в их стандартных состояниях, т. е. когда их активности равны единице, критерием самопроизвольности протекания процесса служит отрицательная величина ΔG_T^0 . В большинстве случаев как продукты реакции, так и реагирующие вещества не находятся в их стандартных состояниях. При этом движущей силой реакции является ΔG_T^0 . Для определения направления процесса необходимы данные активности реагирующих веществ, отсутствие которых заставляет пользоваться лишь величинами ΔG_T^0 . Сравнение значений ΔG_T^0 позволяет определить предпочтительность протекания одной реакции перед другой.

Расчет значений ΔG_T^0 можно провести при помощи уравнения

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

В полном виде уравнение можно представить так:

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^{\tau} \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^{\tau} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

или

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_{298}^0 - aT \lg T + bT^2 + cT^{-1} + dT \quad (3)$$

Неточность этих формул довольно велика и является, главным образом, следствием ошибки в экспериментально найденных значениях теплот образования при комнатной температуре. Точность до ± 1000 кал может считаться хорошей; ошибки от 3000 до 8000 кал уже превышают допустимые [1].

Ввиду того, что изменение энтропии реакции для одного и того же вещества в определенном агрегатном состоянии мало зависит от температуры, членом $T \int_{298}^{\tau} \frac{\Delta C_p}{T} dT$ можно пренебречь.

Сравнение значений изменения теплосодержания для указанных реакций показывает, что при нагревании от 298 до 1500°К ΔH_{τ}^0 изменяется на величину не больше 1000—3000 кал [2]. Оказывается, что кривые для многих веществ мало отличаются от прямых. Это было показано Ричардсоном и Джеффесом для большого числа соединений, аналогичных нашим [3]. Поэтому в большинстве случаев без ущерба для точности можно определить ΔG_{τ}^0 на основании, например, простого уравнения

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_x^0 - T \Delta S_x^0 \quad (4)$$

где ΔH_x^0 и ΔS_x^0 мало отличаются от значений ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 [4].

Ввиду того, что в нашем процессе число возможных реакций очень велико, для ориентировочной оценки возможности протекания той или иной реакции расчеты велись по уравнению (4), тем более, что нас интересуют не абсолютные значения ΔG_{τ}^0 , а относительные. Как считают Кубашевский и Эванс [1], возрастание объема арифметических вычислений при использовании многочисленных уравнений ничем не оправдано, т. к. незначительная погрешность, возникающая в результате упрощения уравнения лежит в пределах экспериментальной точности определения теплового эффекта реакции. Практически все кривые, построенные по уравнению (4), мало отличаются от прямой линии, что дает основание рекомендовать его для расчета.

Расчеты проведены для реакций отдельных окислов (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2), входящих в состав хромовых руд, с газообразным хлористым водородом в интервале 298—1500°К (окислы кобальта, кальция и никеля во внимание не принимались из-за ничтожного содержания их в руде— $\sim 0,2\%$).

Для наглядного сравнения относительного средства различных металлов к хлористому водороду расчеты проведены на 1 моль хлористого водорода.

Все расчеты проводились для реакций без восстановителя и с восстановителем. В реакциях с восстановителем употреблялся твердый углерод.

В расчетах использованы термодинамические константы, опубликованные за последнее время в отечественной и зарубежной литературе.

Если в принятом температурном интервале наблюдались фазовые переходы, то учитывались соответствующие изменения теплосодержания и энтропии.

Значения ΔG_T^0 для реакций указанных окислов с хлористым водородом как с восстановителем, так и без него приводятся в таблице, а кривые зависимости значения энергии Гиббса от температуры построены на рисунке*.

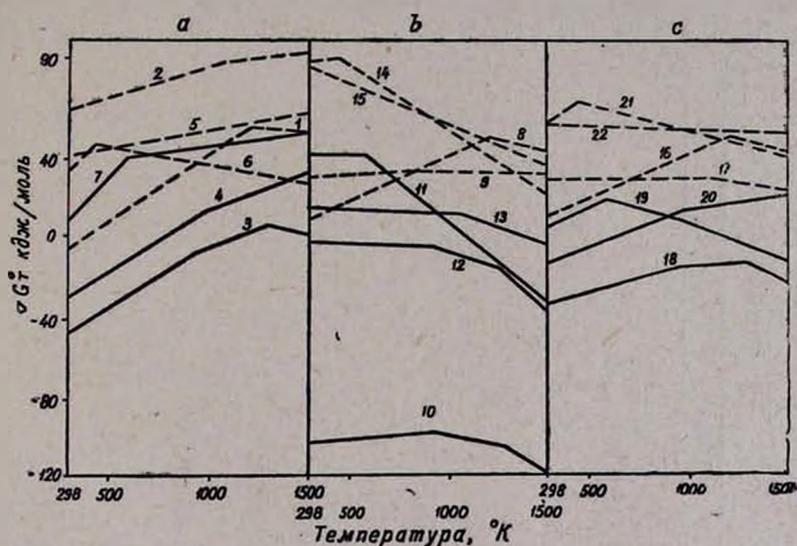


Рис. Значение энергии Гиббса (ΔG_T^0) для реакции отдельных окислов, входящих в состав хромовых руд, с хлористым водородом без восстановителя (а), с восстановителем с образованием CO (б) и с образованием CO_2 (с). Сплошные линии — окислы железа и магния.

Сопоставление термодинамических данных показывает, что независимо от наличия восстановителя наиболее отрицательные значения энергии Гиббса из изученных простых окислов имеют реакции окислов железа и магния с хлористым водородом (рис. а, б, с, кр. 3, 4, 7, 10—13, 18—20), причем более вероятно образование дихлорида железа (кр. 3, 12, 18), чем трихлорида (кр. 7, 11, 19).

Для этих окислов значения ΔG_T^0 находятся в пределах $120 + 40$ кдж/моль. Значения энергии Гиббса для окислов хрома, алюминия и кремния выше ($-5 \div +90$ кдж/моль). По уменьшению сродства

* Числа на кривых соответствуют номерам реакций в таблице.

Значения энергии Гиббса в интервале 298—1500°K $\Delta G^0 = A + BT$, кал/моль

№ реакции	У р а в н е н и е р е а к ц и и	A	B	Температурн. интервал, °K
1	2	3	4	5
1	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-6106 12794	15,499 -0,041	298—1218 >1218
2	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{O}_2$	12984 16834	6,934 3,374	298—1088 >1088
3	$\frac{1}{2} \text{FeO} + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-18136 -11036 3964	14,729 9,329 -2,301	298—950 950—1285 >1285
4	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-11616 -6416	14,559 9,359	298—330 987—1500
5	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	6164 7864	10,349 5,049	298—330 330—1500
6	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	4274 13174	15,352 -4,248	298—453 >453
7	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-5937 5063	25,307 7,457	298—592 >592
8	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{6} \text{CO} + \frac{1}{6} \text{H}_2$	-906 17994	10,151 5,384	298—1218 >1218
9	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{CO}$	6380 10240	1,579 -1,981	298—1088 >1088
10	$\frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-25291 -20141 -5141	1,559 -3,821 -15,511	298—950 950—1285 >1285

1	2
11	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
12	$\frac{1}{2} \text{FeO} + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
13	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
14	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}$
15	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
16	$\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
17	$\frac{1}{4} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{3}{8} \text{C} = \frac{1}{2} \text{CrCl}_3 + \frac{3}{8} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
18	$\frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{8} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
19	$\frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{3} \text{H}_2 + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O}$
20	$\frac{1}{2} \text{MgO} + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
21	$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2$
22	$\frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 = \frac{1}{4} \text{SiCl}_4 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Продолжение таблицы

Термодинамические функции хлорированных оксидов

97

3	5	5
9755	-0,203	298-592
20705	-19,023	> 592
-445	-1,29	298-950
4655	-6,723	950-1285
19655	-18,423	> 1285
4105	-6,463	298-987
9255	-6,663	> 987
19965	3,577	298-453
28865	-16,023	> 453
21855	-4,571	298-330
23555	-9,871	> 330
-757	10,017	298-1218
18143	-5,523	> 1218
6603	0,107	298-1088
10463	-3,403	> 1088
-10454	6,859	298-950
-5306	1,429	950-1285
9694	-10,261	> 1285
2455	11,614	298-592
8495	7,116	> 592
-6237	9,077	298-987
-1087	3,877	> 987
9653	13,85	298-453
18577	-5,75	> 453
11543	4,867	298-330
13243	-0,44	> 330

к хлористому водороду отдельные окислы располагаются в следующей последовательности: Fe_2O_3 , FeO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Из рисунка видно, что без восстановителя (а) вероятность образования как трихлорида, так и дихлорида железа из окиси железа невысокая (рис. а, кр. 3, 7). В присутствии же восстановителя (рис. б, с) облегчается хлорирование всех окислов и, хотя значение энергии Гиббса в данном интервале температур изменяется незначительно, имеется тенденция к более отрицательным значениям энергии Гиббса при высоких температурах (наклон кривых книзу на диаграммах б и с по сравнению с а).

Следует отметить также, что вероятность образования хлорида магния как с восстановителем, так и без него одинакова (рис. а, б, с, кр. 4, 13, 20). Сопоставление значений ΔG_r^0 для реакций с образованием окиси и двуокиси углерода во всех случаях показывает несколько большую вероятность первой реакции. Относительное расположение кривых в обоих случаях сохраняется (рис. б, с).

Отметим также, что наличие восстановителя при высокотемпературном хлорировании увеличивает вероятность хлорирования всех компонентов. Следовательно, количество восстановителя при селективном извлечении железа и магния должно быть ограничено, т. к. при большом его содержании возможно извлечение и других компонентов.

Для практической проверки выводов термодинамических расчетов проводились экспериментальные исследования [5], которые полностью подтвердили выводы термодинамического анализа.

**ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ՕՔՍԻԴԵՆՆԻ
ՔՆՈՐԱՋՐԱՇՆՈՎ ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՄԱՍԻՆ**

Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Որոշված է Գիրքսի էներգիայի արժեքները քրոմիտային հանքերում պարունակվող առանձին օքսիդների (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) և քլորաջրածնի միջև ընթացող ռեակցիաների համար, վերականգնիչի ներկայությամբ և առանց վերականգնիչի, $298-1500^\circ$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Պարզաբանված է, որ թերմոդինամիկ տեսակետից հնարավոր է նշված ջերմաստիճանային միջակայքում տանել ընտրողական քլորացում, երկաթի երկքլորիդի և քրոմի կոնցենտրատի ստացումով:

ABOUT THE PROCESS OF THERMODYNAMICS IS THE
CHLORINATION BY HCl OF OXIDES CONTAINING IN
CHROMADE MINES

V. A. MARTIROSIAN

The Gibbs energy values have been determined for the reactions taking place between separate oxides, contained in chromium ores (FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) and hydrochloric acid in the presence of reducing agents or without them, in a temperature range of 298—1500°C. It has been established that thermodynamically it is possible to carry out selective chlorination in the temperature range mentioned above, and obtain ferrous chloride and chromium concentrate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
2. К. Е. Уйке, Ф. Е. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, Изд. «Металлургия», М., 1965.
3. F. D. Richardson, J. H. F., J. Iron and Steel Inst., 160, 261 (1948).
4. Термодинамические свойства неорганических веществ, Справочник, Атомиздат, 1965, стр. 40.
5. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Промышл. Армении, № 12, 1973, стр. 25.

УДК 541.127+542.944.03+546.763

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ХЛОРИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ,
ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ХРОМОВЫХ РУД,
ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 I 1976

Термодинамическими расчетами путем сопоставления значений энергии Гиббса для реакции сложных окислов (типа шпинели) с хлористым водородом показано, что в температурном интервале 298—1500°K возможно вести селективное хлорирование с выделением железа в виде дихлорида и получить обезжелезистый хромовый концентрат.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Настоящая работа является продолжением исследований по вопросу термодинамики хлорирования хромовых руд хлористым водородом [1].

Опубликованные ранее данные относятся к хлорированию отдельных свободных окислов SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , в то время как известно, что в руде эти окислы находятся молекулярными группировками типа шпинели в виде хромита магния (MgCr_2O_4), хромита железа (FeCr_2O_4), алюмината магния (MgAl_2O_4) и магнетита (Fe_3O_4).

Цель данной работы—рассмотреть термодинамику хлорирования сложных окислов типа шпинели, содержащихся в хромовых рудах, хлористым водородом для выяснения возможности селективного выделения хлорида железа с получением обезжелезистого хромового концентрата.

Для определения энергии Гиббса (ΔG_T°) для реакции хлорирования сложных окислов хлористым водородом было использовано приближенное уравнение [2]

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (1)$$

Полное уравнение не могло быть применено ввиду отсутствия ряда исходных термодинамических данных. Расчеты проводились для реакций MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , MgAl_2O_4 и Fe_3O_4 с хлористым водородом в присутствии твердого углерода, с окислением его до окиси и двуокиси в интервале 298—1500°K.

Ввиду того, что хлорированию могут подвергаться или оба окисла, входящих в состав соединения, или один из них, расчеты проводились в двух-трех вариантах для каждого соединения.

Если в принятом температурном интервале наблюдались фазовые переходы, то учитывались соответствующие изменения теплосодержания и энтропии. Для наглядности сравнения относительного сродства металлов к хлористому водороду расчеты проведены на 1 г-моль хлористого водорода.

При расчетах использованы термодинамические константы, имеющиеся в литературе [2—4]. Отсутствующие данные определены приближенным расчетом или оценены по аналогии.

Энтальпия образования хромита магния из элементов была вычислена с помощью известных стандартных значений энтальпии образования окиси магния и окиси хрома [5] из элементов и хромита магния из окислов [6].

$$\Delta H_{298\text{MgCr}_2\text{O}_4}^0 = \Delta H_{298\text{MgO}}^0 + \Delta H_{298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)}$$

$$= -143,84 - 269,7 - 5,0 = -418,54 \text{ ккал/моль.}$$

Так же:

$$\Delta H_{298\text{FeCr}_2\text{O}_4}^0 = \Delta H_{298\text{FeO}}^0 + \Delta H_{298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)}$$

$$= -63,7 - 269,7 - 1,3 = -334,6 \text{ ккал/моль.}$$

Значение $\Delta H_{298\text{MgAl}_2\text{O}_4}^0 = -3,69$ из окислов принято по аналогии с известной величиной образования CaO , Al_2O_3 из окислов [7]. Так,

$$\Delta H_{298\text{MgAl}_2\text{O}_4}^0 = \Delta H_{298\text{MgO}}^0 + \Delta H_{298\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)}$$

$$= 143,84 - 399,09 - 3,69 = -546,62 \text{ ккал/моль.}$$

В таблице приводятся значения ΔG_T^0 для сложных реакций, рассчитанные по уравнению (1), и на основании данных этих расчетов построен график зависимости значения ΔG_T^0 от температуры для реакций указанных окислов типа шпинели с хлористым водородом без восстановителя и с восстановителем в интервале 298—1500°K°.

Судя по полученным данным, в указанном интервале температур почти все рассмотренные реакции термодинамически возможны, т. к. значения энергии Гиббса отрицательные. Значения ΔG_T^0 находятся в интервале +100 ÷ -120 кдж/моль, следовательно, хлорирование шпинелидов должно протекать сравнительно легче, чем отдельных окислов, входящих в состав этих шпинелидов [1]. Наиболее отрицательные значения ΔG_T^0 имеют реакции хлорирования магния в хромите и алюминате магния (кр. 4, 6, 15, 22, 25), далее следуют реакции хлорирования железа в хромите железа и магнетите (кр. 1, 2, 10, 13, 19, 21), причем более вероятно образование дихлорида железа, чем трихлорида (кр. 2, 13, 21 по сравнению с кр. 1, 10, 19).

* Числа на кривых соответствуют номерам реакций в таблице.

Значения энергии Гиббса в интервале 298—1500°K. $\Delta G_T^0 = A + B$, кал/моль

№ реакции	Уравнение реакции	A	B	Температур. интервал, °K
1	2	3	4	5
1	$\frac{1}{8} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-7690	15,09	298—576
		-2490	6,11	576—592
		560	0,96	592—950
		1860	-0,4	950—1280
		5610	-3,32	950—1285
2	$\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-181390	15,5	298—950
		-176140	10,05	950—1285
		-161790	-1,63	> 1285
3	$\frac{1}{8} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-49910	15,49	298—950
		-48630	14,13	950—1285
		-30680	-0,43	> 1285
4	$\frac{1}{2} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-215290	14,32	298—987
		-210140	9,12	> 987
5	$\frac{1}{6} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{6} \text{MgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-74010 -44080	15,46 -0,14	298—1218 > 1218
6	$\frac{1}{8} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-58410	15,2	298—987
		-57140	13,90	987—1218Ш
		-42910	2,20	> 1218
7	$\frac{1}{2} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-281590	14,9	298—987
		276440	9,7	> 987
8	$\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-67180	15,27	298—453
		-60480	0,50	453—987
		-59180	-0,81	> 987
9	$\frac{1}{6} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{6} \text{C} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	8010	-10,22	298—950
		13160	-15,64	950—1285
		28160	-27,34	> 1285

1

2

- 10 $\frac{1}{9} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{4}{9} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{4}{9} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 11 $\frac{1}{3} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO}$
- 12 $\frac{1}{6} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{3} \text{C} = \frac{1}{6} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{CrCl}_2 + \frac{2}{3} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 13 $\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 14 $\frac{1}{8} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 15 $\frac{1}{2} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 16 $\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 17 $\frac{1}{9} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{9} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{2}{9} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 18 $\frac{1}{6} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{3} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 19 $\frac{1}{5} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Продолжение таблицы

3	4	5
8110	2,18	298 - 576
14980	-9,74	576 - 592
19010	-16,64	> 592
-107840	8,45	298 - 576
-100930	-3,48	576 - 592
-96890	-10,38	> 592
-40470	-9,82	298 - 950
-38770	-11,63	950 - 1088
-36270	-13,88	1087 - 1285
-31250	-17,80	> 1285
-165690	-0,58	298 - 950
-160540	-6,0	950 - 1285
-145540	-17,7	> 1285
-42720	-0,85	298 - 987
-41420	-2,15	987 - 1218
-27220	-13,8	> 1218
-199600	-1,73	298 - 987
-191450	-6,93	> 987
-51490	-0,83	298 - 543
-44790	-15,55	453 - 987
-43190	-16,86	> 987
8010	-10,22	298 - 950
13160	-15,64	950 - 1283
28160	-27,34	> 1285
8110	2,18	298 - 576
14980	-9,74	576 - 592
19010	-16,64	> 592
-114560	15,507	298 - 576
-107650	3,577	576 - 592
-103660	-3,323	> 592

1	2
20	$\frac{1}{9} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{9} \text{C} = \frac{1}{9} \text{FeCl}_2 + \frac{2}{9} \text{CrCl}_3 + \frac{2}{9} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
21	$\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
22	$\frac{1}{2} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
23	$\frac{1}{6} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{6} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{3} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
24	$\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{Al}_2\text{Cl}_3 + \frac{1}{4} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
25	$\frac{1}{2} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Продолжение таблицы

3	4	5
-38690	+11,822	298-576
-36390	7,842	576-592
-35040	5,562	592-1218
-22390	-4,778	> 1218
-177287	9,98	298-950
-172137	4,56	950-1285
-157137	-7,14	> 1285
-209540	8,83	298-987
-204390	3,63	> 987
-6550	3,75	298-987
-63700	2,03	987-1088
-61100	-0,36	> 1088
-61780	9,73	298-455
-55080	-4,99	453-987
-53780	-6,3	> 987
-276187	9,38	298-987
-271037	4,18	> 987

Таким образом, термодинамические расчеты показывают возможность селективного выделения дихлорида магния из хромовых руд путем высокотемпературного хлорирования хлористым водородом в присутствии ограниченного количества восстановителя.

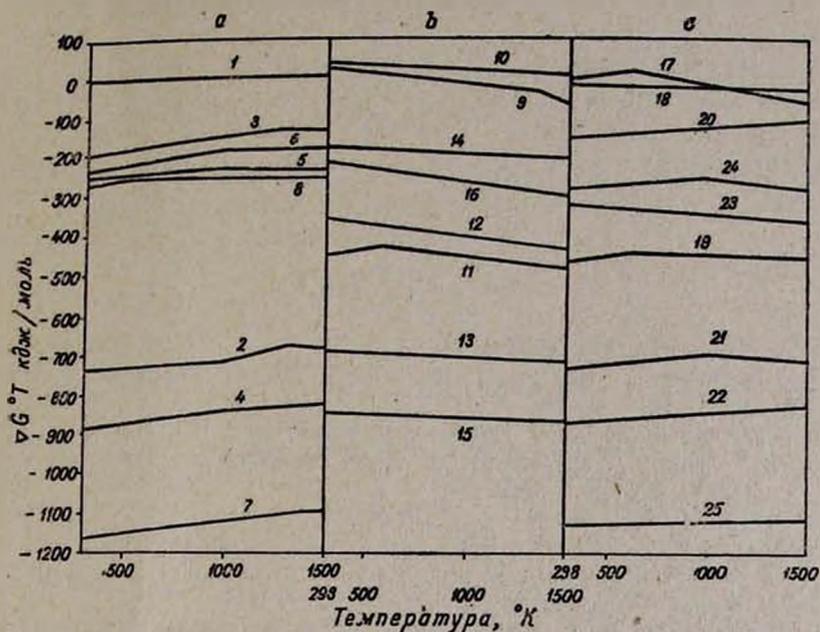


Рис. Значение энергии Гиббса (ΔG°_T) для реакции сложных окислов (типа шпинели) с хлористым водородом без восстановителя (а), с восстановителем с образованием СО (b) и с образованием CO_2 (с).

Экспериментальные исследования полностью подтвердили выводы термодинамических расчетов [8—10].

ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴԵՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱԶՐԱԾՆՈՎ ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հաշվված է քրոմային հանքերում պարունակված շպինելային տիպի բարդ օքսիդների և քլորաջրածնի միջև ընթացող ռեակցիաների թերմոդինամիկան: Ցույց է տրված սկզբունքային հնարավորությունը քրոմային հանքերի ընտրողական քլորացման, որի հետևանքով ստացվում է երկաթի երկքլորիդ և քրոմի կոնցենտրատ:

ABOUT THE THERMODYNAMICS OF THE CHLORINATION
PROCESS OF COMPLEX OXIDES CONTAINED IN CHROMIUM
ORES WITH HYDROGEN CHLORIDE

V. A. MARTIROSSIAN

The thermodynamics of the reaction between complex oxides, contained in chromium ores, and hydrochloric acid has been investigated. The possibility of selective chlorination of chromium ores was pointed out leading to the formation of ferrous chloride and chromium concentrate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мартиросян, Арм. хям. ж., 31, 93 (1978).
2. Термодинамические свойства неорганических веществ, Справочник, Атомиздат 1965, стр. 41.
3. О Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
4. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, Госстройиздат, 1962.
5. F. D. Rossini, D. D. Waggoner, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, N. B. S. Washington, 1956.
6. O. Kubaschewski, E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1955.
7. I. T. Conglin, J. Amer. Chem. Soc., V, 78, № 21, 1956.
8. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, Сб. научн. тр., том 34, серия химия и химическая технология, вып. 3, 1971, стр. 36.
9. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Промышл. Армении, № 9, 1972, стр. 48—50.
10. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Арм. хим. ж., 26, 881 (1973).

О СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛЯРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и А. Ш. САФАРОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 V 1976

Исследования диаграмм фазового равновесия, кинетической устойчивости, оптических и гидродинамических свойств растворов показывают, что на совместимость макромолекул в растворах тройных систем существенное влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия дипольного характера.

Результаты настоящего исследования могут быть положены в основу разработок различных полимерных композиций, обладающих комплексом эксплуатационных свойств.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 8.

Результаты недавно проведенных исследований [1—5] дают основание утверждать, что при совмещении полярных (и слабополярных) макромолекул в растворах возникшие сильные межмолекулярные взаимодействия типа полимер-растворитель (или полимер-полимер) определяют характер совместимости полимерных продуктов.

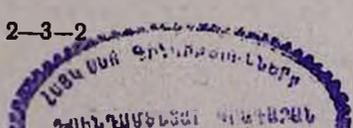
В настоящей работе рассматривается молекулярная совместимость интересной с прикладной точки зрения пары полимеров—хлорированный стереорегулярный изопреновый каучук с поливинилметилловым эфиром.

Хлорированный каучук, являясь хорошим пленкообразующим с высокими физико-механическими показателями, практически лишен эластичности, которую можно восстановить введением в композицию высокомолекулярного растворителя (пластификатора)—ПВМЭ.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез исходных полимеров описан нами ранее [6, 7]. Очистка и приготовление растворов полимеров проводились согласно методике [4].

Молекулярная совместимость ХСКИ с ПВМЭ была исследована в растворах бензола, хлороформа, хлорбензола, нитробензола, толуола и тетрахлорметана на основании измерений характеристической вязкости, удельного парциального объема, оптической плотности, а также по кинетике расщепления и фазового равновесия смесей полимеров.



Смеси растворов полимеров готовили путем смешения определенных количеств растворов компонентов с известной концентрацией. Перед измерениями смеси растворов полимеров выдерживали в конических колбах с притертыми пробками в течение 24 час. при периодическом взбалтывании.

При исследовании фазового равновесия тройных систем совместимость полимеров оценивали визуально по растворимости, прозрачности растворов, величине частиц дисперсной фазы (микроскопически), а также по скорости расслаивания и времени достижения относительного равновесия (для оценки кинетической устойчивости системы). Фазовое разделение системы прослеживалось в делительных воронках емкостью 25 мл. Химический состав верхнего и нижнего слоев растворов определяли из аналитических данных.

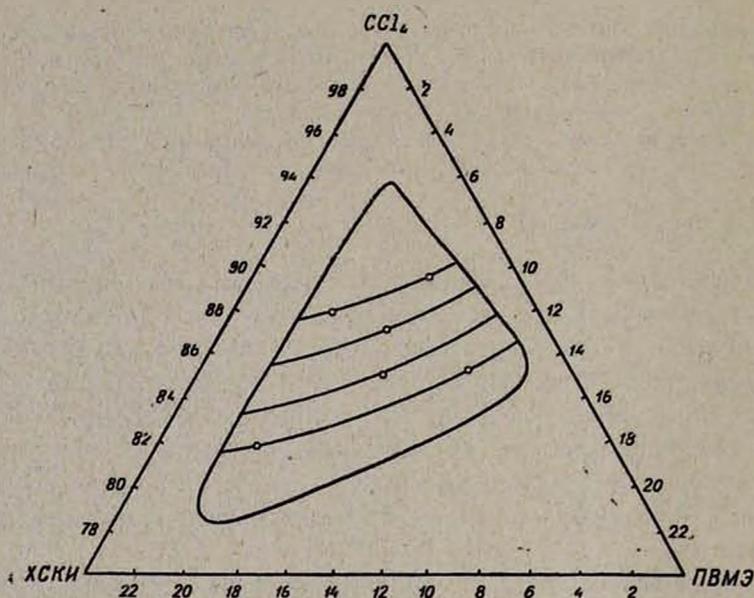


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия растворов ХСКИ + ПВМЭ в тетрагидрофуране.

Взаимная растворимость полимерных молекул была оценена на основании результатов измерений: плотности растворов смесей полимеров (точность порядка $\sim 10^{-3}$), удельного парциального объема (пикнометрически с погрешностью меньше 0,2—0,3%), характеристической вязкостью (с точностью 1—2%) и оптической плотностью. Характеристическую вязкость смесей растворов полимеров определяли модифицированным вискозиметром типа Убеллоде со временем истечения растворителя $\tau \sim 100$ сек. Оптическую плотность определяли фотометрическим колориметром ФЭК-М. Измерения плотности и вязкости проводили с точностью термостатирования 0,1°.

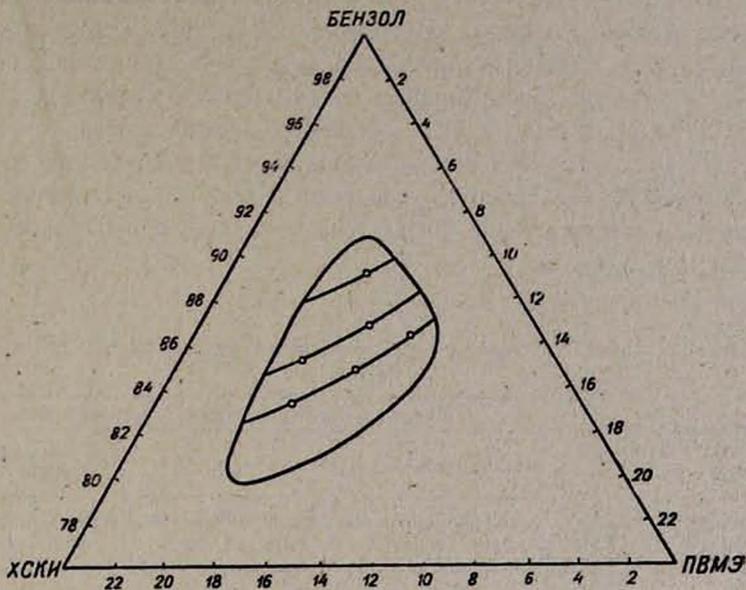


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия тройной системы ХСКИ + ПВМЭ + бензол.

Таблица 1

Результаты анализа фазового состояния смесей растворов ХСКИ + ПВМЭ в тетрахлорметане

Характеристика смешанных растворов по приготовлению		Характеристика системы по фазовому составу после 20 суток выдерживания при 20°					
		концентрация, %		объем, %		соотношение компонентов	
		верхнего слоя	нижнего слоя	верхнего слоя	нижнего слоя	в верхней фазе	в нижней фазе
50 : 50	13,0	11,3	15,4	55	45	16 : 84	80 : 20
20 : 80	14,0	13,2	18,7	90	10	12 : 88	85 : 15
67 : 33	12,0	9,8	12,4	18	82	19 : 81	76 : 24
32 : 68	10,6	9,8	12,3	81	19	20 : 80	75 : 25
78 : 22	18,4	13,2	18,8	17	83	11 : 89	87 : 13
50 : 50	15,0	12,2	16,7	56	44	14 : 86	80 : 20

Результаты исследований фазового равновесия тройных систем (табл. 1 и 2, рис. 1, 2) показывают сильное влияние полярности растворителя на совместимость макромолекул в растворах. Смесии растворов полимеров ХСКИ с ПВМЭ в сильно полярной среде (нитробензоле) не проявляют никакой тенденции к фазовому разделению во всем рассмотренном диапазоне концентраций и соотношений компонентов. Это качественное различие в термодинамическом поведении растворов трой-

ных систем можно проследить также по концентрационной зависимости оптической плотности, представленной на рис. 3. В то время как зависимость $D=D(C)$ для растворов в толуоле (соотношение компонентов 1:1) имеет прямолинейно возрастающий характер, для растворов в тетрахлорметане и бензоле наблюдается перегиб на кривой оптической плотности при концентрации $C=3,2$ и $4,5\%$ для соотношений ХСКИ/ПВМЭ=1:1 и 4:1, соответственно, свидетельствующий о появлении в системе второй фазы уже через несколько часов после смешения (рис. 4).

Таблица 2

Результаты анализа фазового состояния смесей растворов ХСКИ + ПВМЭ в бензоле

Характеристика смешанных растворов по приготовлению		Характеристика системы после расслоения					
		концентрация, %		объем, %		соотношение ХСКИ : ПВМЭ	
соотношение ХСКИ : ПВМЭ	концентрация растворов, %	нижнего слоя	верхнего слоя	нижнего слоя	верхнего слоя	в нижней фазе	в верхней фазе
50 : 50	10,7	12,1	10,1	29	71	69 : 31	40 : 60
50 : 50	13,2	15,5	11,4	35	65	74 : 26	33 : 67
37 : 63	13,6	17,7	12,5	10	90	77 : 23	30 : 70
66 : 34	14,7	15,4	11,6	78	22	73 : 27	34 : 66
68 : 32	16,7	17,5	12,7	75	25	76 : 24	31 : 69

При исследовании характера молекулярной упорядоченности (или плотности упаковки) макромолекул при их смешении нами в работе [4] была предложена методика оценки совместимости на основании измерений удельного парциального объема смесей полимеров (\bar{V}). Преимуществом этой методики является то, что, определив с достаточной точностью удельный парциальный объем, полученные результаты можно отнести к конденсированному состоянию, т. к. различие в

$\bar{V} = \frac{1}{d_{\text{полимер}}}$, обусловленное сольватацией растворителя, составляет всего лишь 5—10% [8].

Из экспериментальных данных по удельному парциальному объему смесей полимеров в растворах (также их плотности) наглядно прослеживается роль растворителя на природу совместимости макромолекул в полярных полимерных системах (рис. 5).

Совокупность изложенных экспериментальных данных (а также ранее опубликованных работ по данному вопросу [4, 5]), свидетельствует, что возникшие под влиянием полярных молекул окружающего растворителя сильные межмолекулярные взаимодействия (в том числе и типа полимер-полимер) обуславливают характер совместимости макромолекул в растворах многокомпонентных систем.

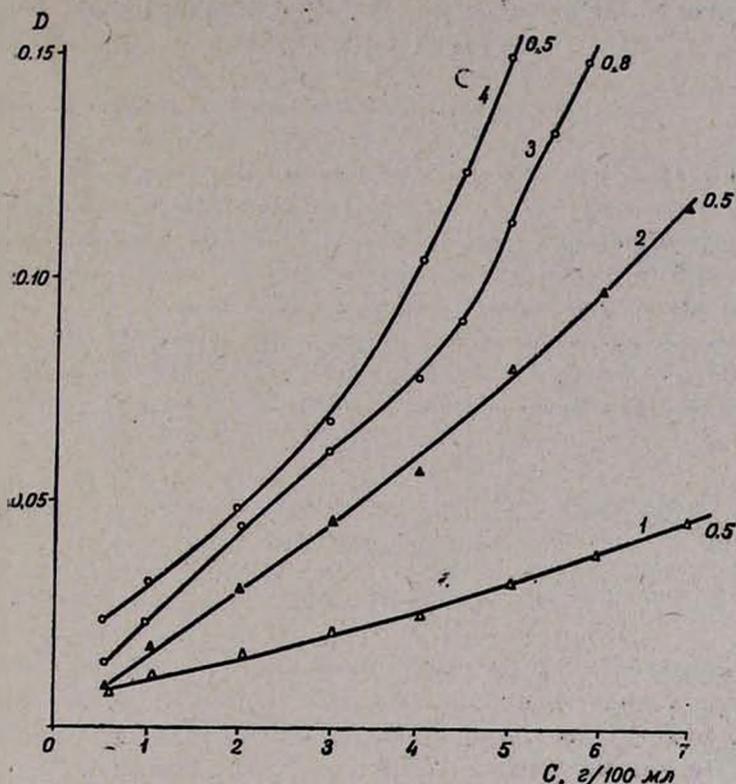


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов ХСКИ + ПМВЭ от концентрации: 1 — в толуоле, 2 — в бензоле, 3, 4 — в тетрахлоорметане (цифры у кривых — содержание ХСКИ в системе).



Рис. 4. Кинетика расщавления 10% растворов полимеров ХСКИ + ПМВЭ в тетрахлоорметане при различных соотношениях компонентов (цифры на кривых — содержание ХСКИ в системе).

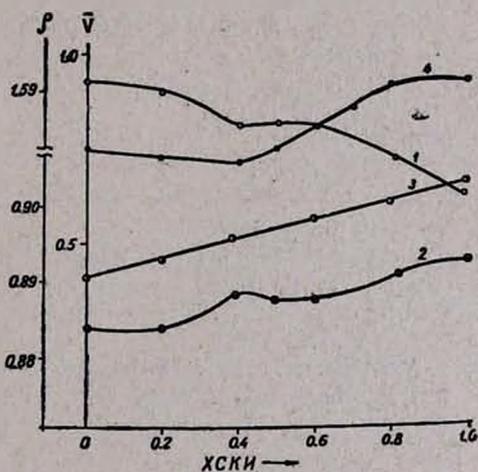


Рис. 5. Влияние состава смеси ХСКИ + ПМВЭ на удельный парциальный объем (\bar{V}) в толуоле (1), плотность в толуоле (2), в бензоле (3) и в тетрахлоорметане (4).

ԼՈՒԹՈՒՅՔՈՒՄ ԲԵՎԵՌԱՑԻՆ (ՊՈԼՅԱՐ) ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՏԵՂՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Վ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Ե. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Շ. ՍԱՖԱՐՈՎ

Լուծույթների ֆազային հավասարակշռության դիագրամների, կինետիկական կայունության, օպտիկական և հիդրոդինամիկական հատկությունների ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ յուրաքանչյուր սխեմաների լուծույթներում մակրոմոլեկուլների համատեղության վրա էսպես ազդում են դիպոլային բնույթի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները:

Ներկա ուսումնասիրության արդյունքները կարող են հիմք ծառայել էքսպլատացիոն հատկությունների որոշակի կոմպլեքսով զանազան պոլիմերային կոմպոզիցիաների ստեղծման համար:

ON THE COMPATIBILITY OF POLAR MACROMOLECULES
IN SOLUTIONS

A. V. GUEVORKAIN, M. E. HOVSEPIAN and A. Sh. SAFAROV

Investigations of phase equilibrium diagrams, kinetic stability, optical and hydrodynamical properties of solutions indicate that the macromolecule compatibility in solutions of a ternary system is greatly influenced by intermolecular interactions of dipole character.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симосян, Уч. зап. ЕГУ, вып. 2, 56 (1972).
2. А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симосян, М. Е. Овсепян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 237 (1972).
3. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, Л. Х. Симосян, А. Ш. Сафаров, ЖПХ, 45, 2696 (1972).
4. М. Е. Овсепян, А. В. Геворкян, А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симосян, Coll., 38, 1764 (1973).
5. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, Л. Х. Симосян, А. Ш. Сафаров, Уч. зап. ЕГУ, вып. 3, 77 (1974).
6. А. В. Геворкян, Л. Х. Симосян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомол. соед., А16, 385 (1974).
7. Н. А. Геворкян, М. Х. Минасян, А. В. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, вып. 2, 115 (1974).
8. Т. Н. Некрасова, В. Е. Эскин, Высокомол. соед., А15, 2429 (1973).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС СИСТЕМЫ Pb^{4+}/Pb^{2+} НА РАЗНЫХ АНОДАХ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

П. К. АГАСЯН, М. А. СИРАКАНЯН и Е. Т. КРИСТОСТУРЯН

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 IV 1977

Изучено электрохимическое поведение уксуснокислых растворов свинца (II) на разных анодах: свинцовом, графитовом, платиновом, платинированном платиновом, из двуокиси свинца, осажденной на разные основы. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие генерацию Pb^{4+} со 100% выходом по току.

Рис. 4, библи. ссылки 6.

В настоящем сообщении приведены данные об оптимальных условиях электрогенерации Pb^{4+} со 100% выходом по току, изложенных нами ранее в [1].

Известные в литературе немногочисленные работы относятся лишь к препаративному синтезу Pb^{4+} при больших плотностях тока генерации [2—6]. Так как наша задача заключалась в электросинтезе с малыми плотностями тока малых количеств Pb^{4+} , который в момент выделения мог бы непосредственно взаимодействовать с определяемыми восстановителями, то мы изучали выход по току генерации Pb^{4+} из диацетата свинца на разных анодах из различных материалов в ледяной уксусной кислоте, содержащей ацетат калия. При этом имелось ввиду также возможное влияние воды, присутствующей в том или ином количестве в фоновом растворе, которая приводила бы к разложению продукта электролиза. Поляризационные кривые $E = f(I)$, снятые коммутаторным способом, служили основой исследования указанных факторов.

Анализ кривых $E = f(I)$ с применением электрода из свинцового стержня при температуре $22 \pm 0,1^\circ$ (термостатированный режим) в растворах ацетата калия в ледяной уксусной кислоте (фон) и диацетата свинца + фон подтвердил, что в этих условиях окисление Pb^{2+} на этом аноде практически не имеет места. Учитывая потенциалы, приобретаемые электродом при его анодной поляризации, можно предположить, что происходит растворение металлического свинца.

Результаты подобного же исследования с использованием графитового (пропитанного парафином под вакуумом) электрода :

$S_{\text{вид}} = 4,5 \text{ см}^2$ на том же фоне, содержащем диацетат свинца, при той же температуре показали, что окисление как фона, так и фон+диацетат свинца протекает при больших положительных значениях потенциала электрода. При этом заметно, что имеет место окисление Pb^{2+} . 100% эффективность окисления свинца (II) при заданных условиях не достигалась. Наблюдалось лишь ее некоторое возрастание при небольших величинах тока электролиза ($\sim 0,5\text{—}1 \text{ ма}$), отвечающих потенциалу электрода $+1,370\text{—}1,400 \text{ в}$ относительно насыщенного каломельного электрода (отн. нас. к. э.). Это связало с происходящей наряду с частичным электроокислением на аноде Pb^{2+} разрядкой кислорода из фонового раствора. Потенциал начала анодного окисления Pb^{2+} соответствует $\sim 1,2 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.) и лежит в области потенциалов электрода, близких к разложению фона.

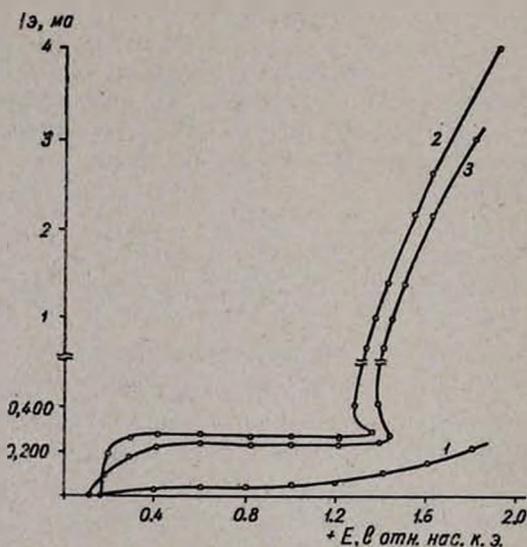


Рис. 1. Кривые $E=f(i)$ платинового электрода. $S=2 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$.
1 — $0,6 \text{ М } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{К}$ в ледяной уксусной кислоте (фон),
2 — фон + $1 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 3 — фон + $0,5 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Иная картина наблюдалась на платиновом электроде с $S_{\text{вид}} = 2 \text{ см}^2$. Соответствующие кривые $E=f(i)$ в тех же условиях приведены на рис. 1. На кривой $E=f(i)$ появляется некоторый перегиб, соответствующий небольшим значениям тока электролиза ($200\text{—}250 \text{ мка}$) при потенциалах электрода $+1,250\text{—}1,400 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.). Дальнейшее увеличение тока электролиза вызывает закономерное возрастание эффективности тока анодного процесса (до $\sim 93\%$). По всей вероятности, оно связано с тем, что генераторный электрод уже работает как платиновый анод, покрытый двуокисью свинца.

Представляло интерес изучить также зависимость эффективности тока окисления Pb^{2+} на платиновом аноде от температуры электролита. При этом имелось ввиду, что повышение температуры будет

способствовать растворению пленки двуокиси свинца с поверхности электрода.

Исследования показали, что, как и в предыдущем случае ($t=22^\circ$), при весьма малых величинах тока электролиза ($J_s \leq 0,030 \text{ ма}$), когда еще платиновый электрод не пассивируется окисной пленкой (при 75° из-за ее растворения), окисление Pb^{2+} происходит со 100% эффективностью уже при величинах тока электролиза 50—800 $\mu\text{ка}$, отвечающих потенциалам анода +0,03—130 в (отн. нас. к. э.). При более положительных значениях эффективность тока падает, т. к. заметно возрастает фоновый ток.

При изучении поведения платинового сетчатого анода с $S_{\text{вид}} = 18 \text{ см}^2$ при 22° на кривых ток—потенциал не наблюдается появления ранее отмеченных явлений перегиба и образования пленки, что можно объяснить малыми плотностями тока электролиза.

Аналогичные исследования проведены с платинированным платиновым электродом, учитывая его высокоразвитую поверхность с многочисленными активными центрами, способными катализировать процесс окисления Pb^{2+} . При этом, естественно, плотность тока электролиза оставалась бы малой. Однако, если при температуре электролита 22° процесс частичного окисления деполяризатора наблюдался, то при 75° он практически отсутствовал, т. е. разрядка фона на таком электроде заметно облегчалась.

Интересные результаты получились на электроде, приготовленном путем электролитического осаждения двуокиси свинца на платиновом сетчатом электроде с $S_{\text{вид}} = 18 \text{ см}^2$. Кривые $E=f(i)$, построенные в отсутствие и присутствии 1 М диацетата свинца на фонах, приведены на рис. 2. На фоне II пределы значений потенциалов анода (+1,60——1,260 в отн. нас. к. э.) и величины тока электролиза (до 3,5 ма), отвечающие 100% выходу по току окисления Pb^{2+} , более широки, чем на фоне I. При более положительных значениях потенциалов анода эффективность тока окисления Pb^{2+} падает, остается постоянной ($\sim 90\%$) при содержании деполяризатора 1 М на фоне II и падает до 80% при уменьшении концентрации ацетата калия в 2 раза.

Однако работать с этим электродом очень неудобно, т. к. сцепление двуокиси свинца с платиновой основой очень слабое и покрытие рассыпается, не говоря уж о том, что величина тока электролиза, необходимая для окисления деполяризатора со 100% выходом, ограничена.

Попытка заменить основу электрода для получения более стойкого рабочего анода путем никелирования платиновой сетки перед осаждением двуокиси свинца хотя и увенчалась успехом, но полученные результаты с электрохимической точки зрения оказались аналогичными предыдущим. Повышение температуры электролита привело к расширению интервала величин тока электролиза, обеспечивающих окисление Pb^{2+} со 100% выходом.

Однако несмотря на то, что кривые поляризации показали протекание окисления Pb^{2+} со 100% эффективностью тока, кулонометрического титрования, например гидрохинона, осуществить в этих условиях не удалось. Многочисленные опыты показали, что, хотя на аноде и протекает окисление Pb^{2+} , продуктом его из-за гидролиза полученных электросинтезом микроколичеств Pb^{4+} является двуокись свинца, т. е. направление процесса и выход Pb^{4+} зависят от тщательного обезвоживания уксусной кислоты и диацетата свинца. Поэтому казалось целесообразным изучить кривые ток—потенциал разных электродов в среде обезвоженной уксусной кислоты с различными содержаниями безводного диацетата свинца и ацетата калия. Изучение проводили на платиновом, графитовом и из двуокиси свинца анодах, т. к. эти 3 генераторных электрода более целесообразны с точки зрения успешного протекания данного анодного процесса на фоне ледяной уксусной кислоты.

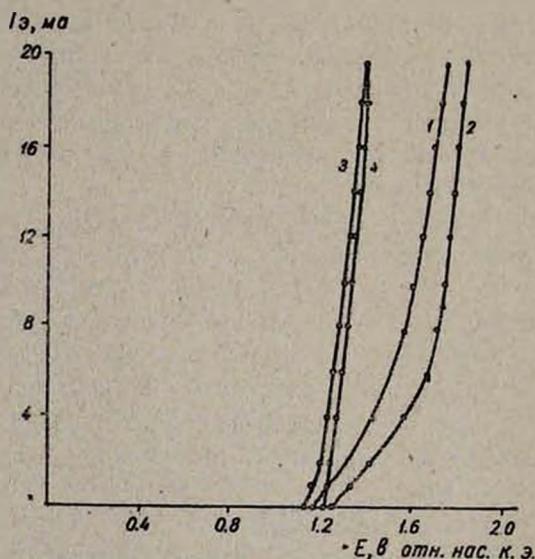


Рис. 2. Кривые $E=f(I)$ анода из двуокиси свинца, электроосажденной на платиновом сетчатом электроде. $S_{\text{вид}}=16 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$. 1—0,3 М CH_3CO_2K в ледяной уксусной кислоте (фон I), 2—0,6 М CH_3CO_2K в такой же кислоте (фон II), 3—фон I+1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 4—фон II+1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$.

На кривых $E=f(i)$ платинового анода с $S_{\text{вид}}=2 \text{ см}^2$ при температуре электролита 22° в обезвоженной уксусной кислоте, содержащей 10% по объему уксусного ангидрида, 0,3 или 0,6 М ацетата калия (фон I или II, соответственно), а также 0,5 или 1 М диацетата свинца, уже не появляется перегиба (покрытие поверхности электрода пленкой не наблюдается также визуально), эффективность тока окисления Pb^{2+} подходит к 100%, но только при малых значениях величины тока электролиза (250—500 $\mu\text{ка}$).

Из кривых $E=f(i)$ графитового электрода в тех же условиях видно, что как в ледяном уксуснокислом растворе диацетата свинца, так и при обезвоживании этого раствора анодный процесс окисления Pb^{2+} не протекает со 100% эффективностью тока.

Только применение анода из электроосажденной двуокиси свинца на никелевой пластинке с $S_{\text{внд}}=40 \text{ см}^2$ обеспечивало необходимый выход тока генерации даже при комнатной температуре. Кривые зависимости ток—потенциал этого электрода в аналогичных условиях иллюстрированы на рис. 3, а рассчитанные по ним $\tau_1^0 = f(j_0)$ — на рис. 4. Как показывают приведенные данные, возрастание концентрации вспомогательного реагента и фонового электролита приводит к увеличению области величин тока электролиза (до 20 ма), в пределах которой соблюдается 100% выход по току.

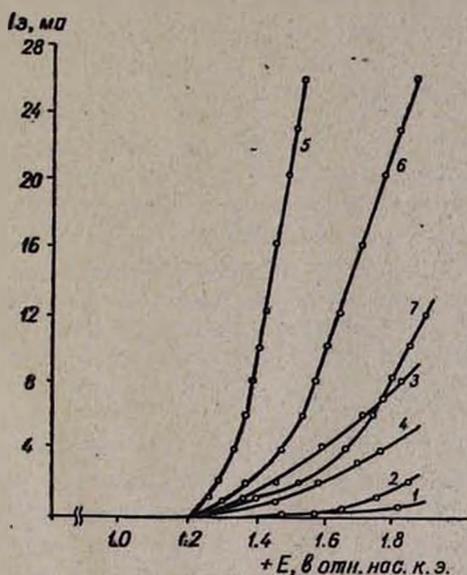


Рис. 3. Кривые $E=f(i)$ анода из двуокиси свинца, электроосажденной на никелевой пластинке. $S_{\text{внд}}=40 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$. 1 — 0,3 М CH_3CO_2K в обезвоженной уксусной кислоте (фон I), 2 — 0,6 М CH_3CO_2K в такой же кислоте (фон II), 3 — фон I + 1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 4 — фон II + 0,5 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 5 — фон II + 1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 6 — фон II + 0,5 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 7 — фон II + 0,1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$.

Полученные результаты еще раз подтвердили, что на аноде из электроосажденной двуокиси свинца окисление Pb^{2+} протекает более эффективно, чем на платине и графите, несмотря на меньшее перенапряжение разрядки фона на первом электроде, т. к. процесс окисления Pb^{2+} происходит при заметно менее положительных значениях потенциала рабочего анода.

Для подтверждения того, что продуктом окисления в данном случае является именно Pb^{4+} , а не двуокись свинца, и эффективность тока, рассчитанная по кривым поляризации, соответствует действитель-

ности, предварительно генерировали предполагаемый продукт в количестве, теоретически необходимом для кулонометрического титрования $\sim 90\%$ заданных количеств гидрохинона. Затем после внесения последнего в электролитическую ячейку завершали кулонометрическое титрование с индикацией конечной точки титрования потенциометрически при $i=0$ с автоматической записью кривых потенциал электрода (E)—время генерации (τ). Результаты этих экспериментов приведены в [1].

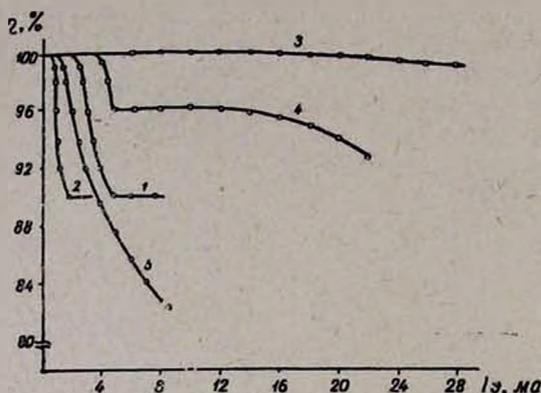


Рис. 4. Кривые $\eta\% = f(J_*)$. Электрод — двуокись свинца, электроосажденная на никелевой пластинке. $S_{\text{вид}} = 40 \text{ см}^2$, $t = 22^\circ$.
 1 — фон I + 1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 2 — фон I + 0,5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$,
 3 — фон II + 1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 4 — фон II + 0,5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$,
 5 — фон II + 0,1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Таким образом, установлены оптимальные условия, обеспечивающие генерацию именно Pb^{4+} со 100% выходом по току: анолит—обезвоженная уксусная кислота, содержащая 0,6 M ацетата калия, 1 M диацетата свинца и 10% по объему уксусного ангидрида, католит—0,6 M ацетата калия в ледяной уксусной кислоте, генераторный анод—двуокись свинца, электроосажденная на никелевой пластинке, катод—платиновая пластинка, плотность тока генерации 0,025—0,5 ма/см^2 .

ՔԱՅԱԽԱՔՔՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏԱՐԲԵՐ ԱՆՈՒՆԵՐԻ ՎՐԱ $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ ՌԵԴՕՔՍ ՍԻՍՏԵՄԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԵՄԻՍՏՐԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅՔԸ

Պ. Կ. ԱՂԱՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ և Ե. Թ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Pb^{2+} -ի քաղցախաթթվային լուծույթների էլեկտրաքիմիական բնույթը տարբեր անոդների՝ կապարի, պլատինի, պլատինապատված պլատինի, տարբեր հիմքերի վրա նստեցրած կապարի դիօքսիդի վրա:

Որոշված են Pb^{4+} -ի էլեկտրոտինթեզի 100% ելքը ըստ հոսանքի ստացման օպտիմալ պայմանների:

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Pb^{4+}/Pb^{2+} REDOX SYSTEMS ON DIFFERENT ANODES IN ACETIC ACID MEDIUM

P. K. AGHASSIAN, M. A. SIRAKANIAN and E. T. KRISTOSTURIAN

The electrochemical behaviour of acetic acid solutions of Pb^{2+} on different anodes (lead, graphite, platinum, galvanized platinum, PbO_2 deposited on different materials) has been studied.

Optimum conditions to provide generation of Pb^{4+} in 100% yield at a given current have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. К. Агасян, М. А. Сираканиан, ЖАХ, 26, 993 (1971).
2. С. Schall, W. Melzer, Z. Electrochem., 28, 474 (1922).
3. М. Я. Фиошин, В. А. Гуськов, ДАН СССР, 112, 303 (1957).
4. К. Elbs, Z. Electrochem., 3, 70 (1896).
5. М. Я. Фиошин, Л. Л. Казакова, ЖОХ, 28, 2005 (1958).
6. В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцян, М. Я. Фиошин, С. С. Кругликов, Л. Л. Казакова, Труды МХТИ им. Менделеева. Электрохимия, вып. 32, 1961, стр. 249.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.01:536.413

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ
 ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЫАН и А. Д. АКОПЯН

Поступило 8 VIII 1975

Исследован коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{BaO}, \text{SrO}, \text{PbO}$) в твердом и расплавленном состояниях. Показано, что с ростом ионного радиуса двухвалентного катиона растет его действие на КЛТР. Установлено, что КЛТР твердых германатных стекол больше КЛТР соответствующих расплавов. Дана интерпретация влияния состава на КЛТР германатных стекол.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 14.

Среди стеклообразных систем КЛТР сравнительно подробно изучен у силикатных и боратных стекол. В литературе имеются скудные данные о КЛТР германатных стекол. В работах Риблинга [1] приводятся концентрационные зависимости коэффициента объемного расширения изученных германатных стекол в расплавленном состоянии, КЛТР стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ приведены в [2], а $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{GeO}_2$ — в [3].

В настоящей работе изучен КЛТР шести бинарных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ с 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мол. % Na_2O в твердом и расплавленном состояниях. Влияние окислов двухвалентных металлов на КЛТР натрий-германатных стекол изучено в сериях стекол общего молекулярного состава $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}(80-x)\text{GeO}_2$ и $30\text{Na}_2\text{O}10\text{RO}60\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}, \text{ZnO}, \text{PbO}$).

Описание варки исследованных стекол приведено в [4]. КЛТР измерялся на кварцевом dilatометре конструкции Государственного института стекла. Точность измерения прибора $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Воспроизводимость от образца к образцу одной варки составляет $\pm 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ и от варки к варке $\pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

Определение объемного коэффициента расширения расплавленного стекла основано на измерении его плотности, описанном в работе [5]. Температурный коэффициент удельного объема (величина, обратная плотности) и представляет собой коэффициент объемного теплового расширения (β).

Таблица 1

Значения плотности исследованных стекол

Обозначение стекло	$d, \text{г/см}^3$				
	температура, °C				
	25	100	110	120	130
5Na	3,909	3,682	3,664	3,636	3,628
10Na	4,001	3,705	3,682	3,665	3,648
15Na	4,030	3,642	3,606	3,568	3,532
20Na	4,000	3,462	3,434	3,406	3,376
25Na	3,815	3,355	3,324	3,294	3,262
30Na	3,657	3,220	3,196	3,172	3,148
20Na 10Be	3,971	3,535	3,574	3,564	3,554
20Na 5Mg	3,905	3,444	3,420	3,392	3,344
20Na 10Mg	3,710	3,378	3,342	3,324	3,308
20Na 20Mg	3,495	—	—	3,280	3,256
20Na 10Zn	3,962	3,535	3,520	3,508	3,496
20Na 20Zn	3,863	3,560	3,546	3,534	3,520
20Na 10Ca	3,837	—	3,388	3,384	3,380
20Na 10Ba	3,986	3,621	3,600	3,577	3,555
20Na 20Ba	4,269	3,778	3,758	3,740	3,723
20Na 30Ba	4,451	3,950	3,927	3,904	3,880
20Na 10Pb	4,165	3,958	3,938	3,916	3,894
20Na 20Pb	4,524	4,350	4,348	4,346	4,342
20Na 30Pb	5,063	4,675	4,658	4,644	4,630
30Na 10Be	3,937	3,531	3,514	3,500	3,486
30Na 10Mg	3,422	3,148	3,145	3,122	3,110
30Na 10Zn	3,609	2,283	3,268	3,250	3,233
30Na 10Ca	3,435	3,182	3,159	3,136	3,113
30Na 10Sr	3,643	3,257	3,232	3,210	3,199
30Na 10Ba	3,863	3,454	3,428	3,402	3,378
30Na 10Pb	4,051	3,790	3,780	3,758	3,748

В табл. 1 приведены результаты графической обработки экспериментальных данных по плотности, в табл. 2—численные значения коэффициентов линейного термического расширения (α) твердых и коэффициентов объемного расширения расплавленных стекол, а также дилатометрические температуры стеклования (t_g).

Концентрационная зависимость линейного термического расширения твердых и расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ приведена на рис. 1. На оси ординат отложены α и $\beta/3$ для сопоставления с данными КЛТР твердых и расплавленных стекол.

Для сравнения с германатными стеклами на рис. 2 приведены данные, характеризующие концентрационные зависимости КЛТР натрий-боратных и натрий-силикатных стекол и расплавов. При сопос-

Таблица 2

Коэффициент термического расширения (α , β) и t_g
исследованных стекол

Обозначение стекла*	$\alpha \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$ 50—300°	$\beta \cdot 10^7, \frac{\text{см}^3}{\text{гр} \text{ } ^\circ\text{C}}$ 1000—1300°	$t_g, \text{ } ^\circ\text{C}$
5Na	78,19	135	456
10Na	94,16	145	510
15Na	101,35	290	518
20Na	113,60	250	520
25Na	131,20	251	482
30Na	144,35	236	443
20Na 10Be	114,50	95	500
20Na 10Ve	115,52	70	500
20Na 10Mg	110,51	153	455
20Na 20Mg	120,53	—	430
20Na 10Zn	115,74	109	462
20Na 20Zn	121,18	97	430
20Na 10Ca	114,00	—	470
20Na 20Ca	122,50	—	460
20Na 10Sr	117,12	—	473
20Na 20Sr	124,31	—	475
20Na 10Ba	117,53	180	461
20Na 20Ba	127,55	125	420
20Na 30Ba	138,50	154	420
20Na 10Pb	130,31	146	398
20Na 20Pb	134,95	16	393
30Na 10Be	151,66	135	470
30Na 10Mg	152,24	135	410
30Na 10Zn	151,24	154	420
30Na 10Ca	162,47	131	412
30Na 10Sr	157,37	—	396
30Na 10Ba	176,64	221	367
30Na 10Pb	180,11	26	370

* Цифры перед индексом элемента обозначают мольные проценты соответствующих оксидов, а остальное — двуокись германия, например, 10Na — 10 мол. % Na_2O и 90% GeO_2 ; 20Na, 10Be — 20 мол. % Na_2O , 10 мол. % BeO , 70 мол. % GeO_2 .

тавлении рис. 1 и 2 у германатных стекол выявляются интересные закономерности: а) повышение содержания окиси натрия в силикатных и боратных расплавах приводит к повышению КЛТР, в германатных же рост наблюдается до 15 мол. % Na_2O , выше которого КЛТР изменяется незначительно; б) вопреки ожиданиям, изменения координации в германатных стеклах [6, 7] в отличие от боратных приводит не к сни-

жению, а к повышению КЛТР (рис. 1); в) в отличие от силикатных и боратных стекол КЛТР твердых германатных больше расплавленных во всем интервале составов.

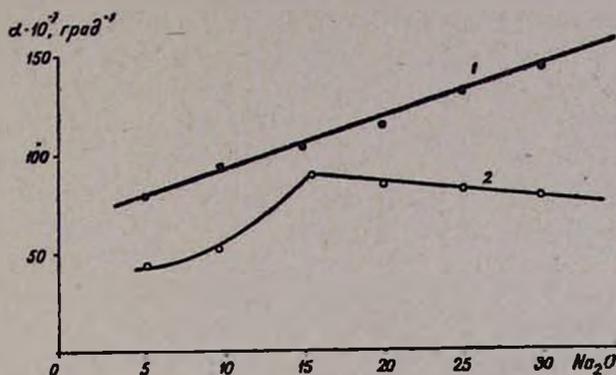


Рис. 1. Концентрационные зависимости КЛТР стекол и расплавов системы: 1 — КЛТР_{50–300°}, 2 — КЛТР_{1100–1300°}.

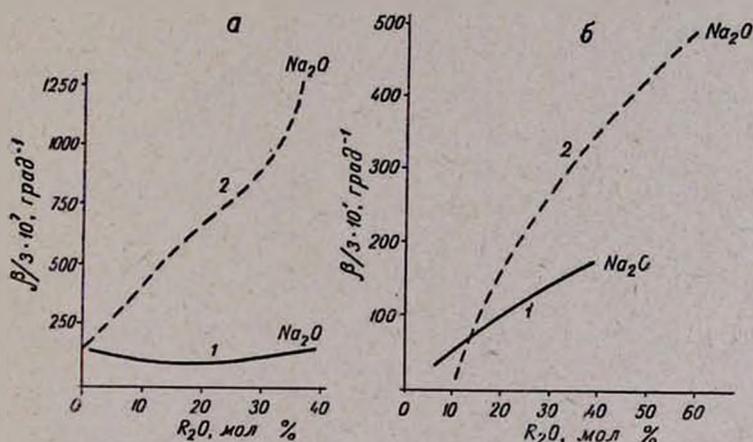


Рис. 2. Концентрационные зависимости КЛТР стекол и расплавов системы: а — натрий-боратных, б — натрий-силикатных стекол и расплавов: 1 — КЛТР_{20–300°} [14], 2 — КЛТР_{850–1150} [13], 3 — КЛТР_{20–400°} [12], 4 — КЛТР_{1400°} [10].

На рис. 3 приведена зависимость КЛТР твердых и расплавленных стекол серии $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO} (80-x)\text{GeO}_2$ и $30\text{Na}_2\text{O}x\text{RO} (70-x)\text{GeO}_2$ от вида и концентрации окиси двухвалентного металла. Замена GeO_2 на RO при постоянном содержании Na_2O (20 и 30 мол. %) в твердом состоянии вызывает повышение КЛТР исходного стекла, а в расплавленном — снижение.

Для трехкомпонентных германатных стекол, подобно бинарным, характерны высокие значения КЛТР твердых стекол по сравнению с соответствующими расплавами.

Наблюдается зависимость между КЛТР твердых германатных стекол и радиусом вводимого двухвалентного иона. На рис. 4 показана такая зависимость α для серии $20\text{Na}_2\text{O}20\text{RO}60\text{GeO}_2$. Как видно из рис. 4, с повышением ионного радиуса R^{+2} повышается и КЛТР стекла.

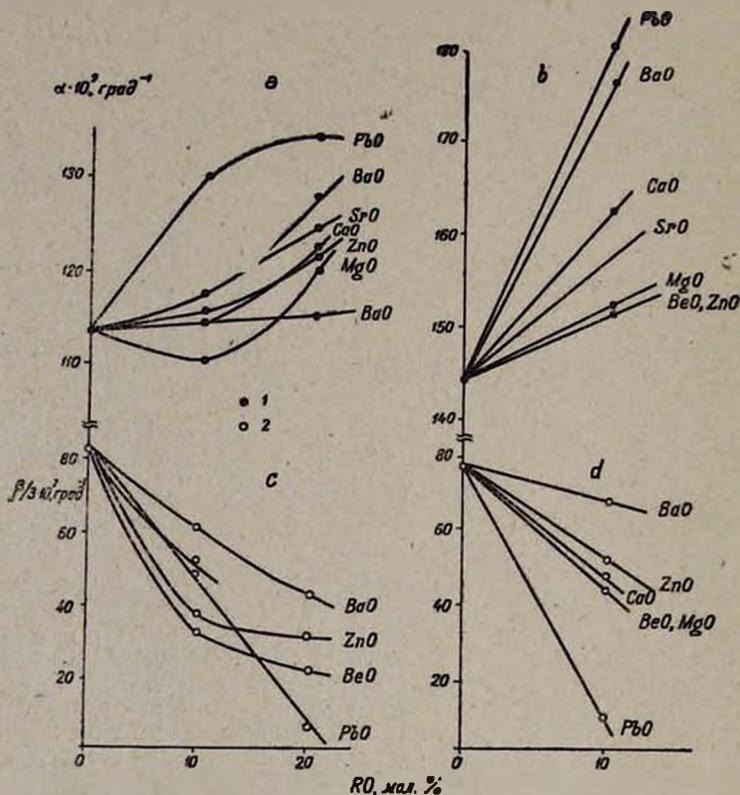


Рис. 3. Концентрационная зависимость КЛТР стекол и расплавов серии: а, с — при содержании 30 мол. % Na_2O ; б, d — при содержании 20 мол. % Na_2O . 1 — КЛТР_{50–300°}. 2 — КЛТР_{1000–1300°}.

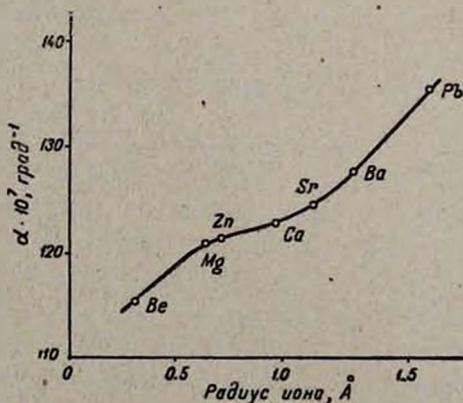


Рис. 4. Зависимость КЛТР_{50–300°} стекол от радиуса R^{+2} .

Приведенные данные (рис. 2, 4) показывают, что в отличие от силикатных и боратных КЛТР твердых германатных стекол намного выше КЛТР соответствующих расплавов. Более того, введение RO в расплавленное бинарное стекло приводит к понижению КЛТР расплава. Такое отклонение в поведении германатных стекол, возможно, является следствием некоторых их структурных особенностей.

Принятая в настоящее время большинством исследователей структурная модель щелочно-германатных стекол предполагает, что замещение GeO_2 на R_2O приводит к переходу части атомов германия из четырех в шестикоординированное состояние без образования «немостиковых» кислородов. При этом сохраняется непрерывная сетка, где октаэдры всеми вершинами соединены с вершинами тетраэдров. С ростом концентрации R_2O плотность упаковки такой структуры, вероятно, меняется и при превышении какого-то граничного значения щелочи перестройка структуры происходит иначе. В этом случае могут образоваться «немостиковые» кислороды наряду с ростом числа октаэдров $[\text{GeO}_6]$ [1, 7, 8].

Приведенная гипотеза подтверждается экспериментальными данными, указывающими на то, что многие физико-химические свойства щелочно-германатных стекол имеют экстремумы на графиках свойство—состав в области 15—20 мол. %.

В работах [8, 9] утверждается, что координационные изменения германия в стеклах сопровождаются образованием цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов. Возможно, это и является причиной повышения КЛТР, помимо уплотнения структуры стекла.

Для интерпретации влияния RO на КЛТР твердых и расплавленных германатных стекол, по-видимому, надо исходить из наличия двух факторов.

1. Введение RO взамен GeO_2 увеличивает количество слабых связей ($\text{O}-\text{R}-\text{O}$) в стекле, что приводит к повышению его КЛТР.

2. Высокие температуры приводят к разрушению цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов, имеющих в стекле, что в свою очередь приводит к понижению КЛТР.

Общая зависимость, возможно, зависит от преобладания одного из этих факторов. В твердом состоянии стекла важную роль играет первый фактор, а в расплавленном—второй.

Таким образом, исследования КЛТР стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{BeO}$, MgO , ZnO , CaO , BaO , SrO , PbO) показали, что введение окислов двухвалентных металлов в натрий-германатное стекло в твердом состоянии приводит к повышению КЛТР по мере увеличения ионного радиуса вводимого катиона, а в расплавленном—к понижению. Низкие значения КЛТР расплавов объясняются разрушением цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов при высоких температурах.

ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԳԾԱՑԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ
ԳՈՐԾԱԿԻՑԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Զ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Հետազոտված է $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ և $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (որտեղ $\text{RO}=\text{BeO}$, MgO , CaO , BaO , ZnO , SrO , PbO) սիստեմների ապակիների և հալույթների գծային ընդարձակման գործակիցը: Ցույց է տրված, որ երկվալենտ իոնի շառավղի մեծացման հետ միասին մեծանում է ապակու գծային ընդարձակման գործակիցը: Հաստատված է, որ պինդ վիճակում գերմանատային ապակիների գծային ընդարձակման գործակիցը ավելի մեծ է, քան հալույթում: Տրված է ենթադրությունների տեսական բացատրությունը:

THE LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF
GERMANIUM GLASSES

K. A. KOSTANIAN and A. I. HAKOPIAN

The linear thermal expansion coefficient of $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ glass systems (where $\text{RO}=\text{BeO}$, MgO , ZnO , CaO , SrO , PbO) has been investigated in solid and fused states. It has been established that the linear thermal expansion coefficient increased with the increase in the radius of the bivalent ion, and in the case of germanium glasses, it was higher in the solid rather than in the fused state.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. T. Riebling, J. Chem. Phys., 39, 3022 (1963); 41, 451 (1964); 43, 499 (1965); J. Am. Cer. Soc., 51, 143 (1968).
2. Y. E. Shelby, J. Am. Cer. Soc., 57, 438 (1974).
3. N. M. Parikh, H. E. Simpson, J. Am. Cer. Soc., 35, 99 (1952).
4. К. А. Костанян, А. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 190 (1970).
5. L. Shartsis, S. Spinner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 176 (1951).
6. M. K. Murthy, Phys. Chem. Glasses, 6, 162 (1965).
7. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, сер. хим., 145, 797 (1962).
8. В. Н. Морозов, ЖПС, 8, 830 (1968); Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 5, 979 (1969).
9. N. Ingri, C. Lundgren, Acta Chem. Scand. 17, 607 (1963).
10. J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, J. L. White, Trans. Farad. Soc., 52, 299 (1956).
11. C. E. Robbins, E. M. Levin, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, 127 (1961).
12. H. F. Shermer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 73 (1956).
13. J. Takeuchi, J. Yamata, J. Soc. Mater. Sci. Japan, 14, 225 (1965).
14. М. М. Скорняков, Опытнo-мех. промышленность, № 1, (1957).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$

В. З. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии, Ереван

Поступило 26 VII 1974

Методами физико-химического анализа изучены растворимость и взаимодействие в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$. Выделены два арсенита: $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. В интервале 25—120° устойчивы кристаллогидраты $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сняты рентгенограммы, термограммы, а также изучены кристаллооптические свойства этих солей.

При 550—800° в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3$ происходят две химические реакции: 1) диспропорционирование трехвалентного мышьяка с получением элементарного мышьяка и арсената кальция, 2) окисление арсенита в арсенат.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Литературные данные по исследованию системы $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ весьма противоречивы. Авторы [1, 2] доказывают, что в системе образуются $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. Другие исследователи утверждают, что ими получены и изучены арсениты состава: $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ [3], $3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$.

Взаимодействие в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ широко используется в процессах очистки промышленных растворов и сточных вод, а также при производстве ядохимикатов.

Экспериментальная часть

Система $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ нами изучалась методом кажущихся объемов при 25° и термобариметрически в интервале температур 25—1000°.

Учитывая метастабильность системы $\text{As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, мы избежали наличия в ней твердого As_2O_3 и его растворов, близких к насыщению. Исходными веществами являлись свежепрокаленная окись кальция марки «х.ч.» и мышьяковистый ангидрит марки «ч.». Последний подвергался тщательной доочистке дистилляцией в соляной кислоте, нейтрализацией аммиаком, удалением NH_4Cl , возгонкой, промывкой водой до полного удаления NH_4Cl , окислением, растворением с помощью H_2O_2 , фильтрацией раствора, восстановлением SO_2 , промывкой и сушкой кристаллического As_2O_3 .

Изотерма системы при 25°. Готовились растворы 1,334 г/л CaO и 23,520 г/л As₂O₃. Во все ячейки наливали по 20 мл раствора As₂O₃, добавляли разные количества раствора CaO (от 10 до 400 мл) и разбавляли водой до объема 420 мл в каждой ячейке. Исходная концентрация As₂O₃ во всех ячейках составляла 1,120 г/л. Систему термостатировали в течение 3 месяцев. В первых двух ячейках осадка не выпало, в следующих двух образовалось мало осадка. Параллельно были поставлены запасные ячейки с исходной концентрацией 10 г/л As₂O₃ и с расчетным количеством окиси кальция (табл. 1).

После установления равновесия в течение 3 месяцев отмечали кажущийся объем осадка и раствор отделяли от него. Осадок отжимали на фильтровальной бумаге. Химическому анализу подвергали осадок и фильтрат. Определяли также pH, электропроводность, вязкость и удельный вес фильтратов. Как и следовало ожидать, изменения вязкости и удельного веса фильтратов находились в пределах точности определений (очень разбавленные растворы). Твердые фазы системы изучали кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

Как видно из табл. 1, изменения свойств раствора хорошо удовлетворяют принципу соответствия.

В интервале $n = 0,1 + 4,0$ выделяются два арсенита кальция: CaO·As₂O₃ и 2CaO·As₂O₃. При наиболее низких n системы и pH фильтрата образуется CaO·As₂O₃ (в области $\text{pH} \leq 8,3$). При $n \geq 1$ и $\text{pH} \geq 9,7$ в системе выделяется осадок состава 2CaO·As₂O₃. В промежутке между этими двумя областями выделяется осадок, представляющий смесь двух арсенитов.

Термогравиметрическое исследование системы. Исследовали смеси двух окислов с мольными отношениями окиси кальция и трехоксида мышьяка 1; 1,5; 2,5; 3; 4, приведенные в равновесие в присутствии воды при комнатной температуре в атмосфере азота. Для этого расчетные навески окислов тщательно перемешивали в ступке в присутствии избытка воды, помещали в эксикатор с хлористым кальцием. В течение первых 2 месяцев раз в неделю смеси перемешивали. Они высохли через 6 месяцев. Для получения точного состава возможных гидратов системы выдерживали еще 20 дней в присутствии насыщенного раствора NaCl.

Термогравиметрическое исследование проводили при помощи дериватографа. Нагрев проводили со скоростью 10°/мин.

Изучение системы CaO—As₂O₃—H₂O показало, что при 25° существуют два арсенита кальция. Термогравиметрический анализ дал возможность определить гидратные формы этих арсенитов и доказать отсутствие других соединений между CaO и As₂O₃ при температурах выше 25°. Фазовые превращения не наблюдались. Изменения крутизны кривых ТГ (вес—температура), ТА (время—температура) и производных от них ДТГ и ДТА хорошо совпали; наблюдаемые иногда отклонения не превышали 10—20° (рис. 1). Расчеты по этим кривым показали, что:

Таблица 1

Система $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°

n	Фильтрат				Осадок			Состав твердых фаз**
	CaO	As_2O_3	$\times 10^{-4}$	pH	кажущ. объем, мл	CaO, %	As_2O_3 , %	
	мг/л	мг/л	$\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{СМ}^{-1}$					
0,10	31,7	1120,0	3,934	8,25	—	—	—	
0,10*	280,0	10000,0	—	7,70	—	—	—	
0,25	79,2	1120,0	4,587	8,55	—	—	—	
0,25*	314,0	7240,0	—	8,10	—	18,64	66,48	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
0,50	145,1	1080,3	5,094	8,60	следы	22,29	63,48	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,50*	340,0	6120,0	—	8,10	—	16,82	59,38	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
0,75	174,1	1056,0	5,645	8,70	1,0	24,75	65,91	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,75*	185,0	4080,0	—	8,30	—	18,34	56,09	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
1,00	258,8	1017,3	6,863	9,70	2,0	32,05	56,01	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,25	215,2	850,0	5,318	9,75	7,0	32,00	57,00	То же
1,50	217,7	659,5	4,645	9,80	11,0	30,74	54,89	"
1,75	185,8	459,4	3,852	9,90	14,0	30,94	55,23	"
2,00	154,1	259,1	2,560	9,90	18,2	31,77	56,85	"
2,25	144,1	113,6	2,606	10,45	23,5	32,31	56,99	"
2,50	161,1	22,2	2,584	10,70	23,2	31,18	55,82	"
2,75	228,7	9,9	4,550	11,10	23,0	32,55	56,05	"
3,00	317,8	3,5	8,637	11,60	24,0	31,89	56,35	"
3,25	387,8	3,5	15,563	11,75	24,0	31,55	54,77	"
3,50	467,1	3,5	18,420	11,85	23,1	31,99	55,54	"
3,75	539,4	3,5	25,200	11,90	24,2	32,98	56,43	"
4,00	607,8	3,5	30,200	12,00	23,1	33,25	55,95	"

* Приведены опыты, поставленные с твердой окисью кальция и раствором 10 г/л мышьяковистого ангидрида.

** Формулы кристаллогидратов установлены термогравиметрическим анализом.

1) гидратными формами двух обнаруженных арсенитов кальция при 25° являются $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые обезвоживаются при 120°;

2) обезвоживание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из смеси $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 520° и завершается в зависимости от содержания при 550—580°;

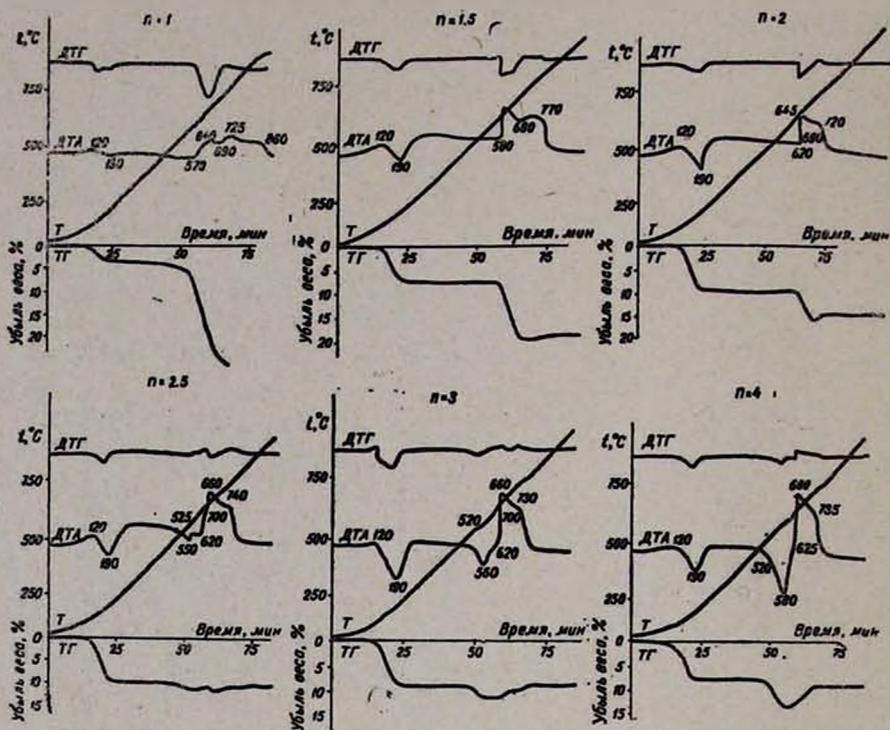
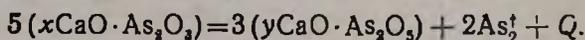


Рис. 1. Дериватограммы шихты с молекулярными соотношениями $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 = n$, приведенных в равновесие в присутствии воды.

3) при значениях n от 1 до 4 в системе происходит реакция диспропорционирования с большим положительным тепловым эффектом по уравнению



Диспропорционирование в арсените $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 570°, в $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и его смесях с CaO — при 620°. В первом случае процесс ведет к получению $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$, в остальных — возможно, более основных арсенатов.

В атмосфере воздуха арсениты кальция окисляются только при высоких температурах. Окисление $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 620° и продолжается параллельно с реакцией диспропорционирования. С повышением в смеси содержания CaO снижается температура окисления трехвалентного мышьяка. Начало окисления $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ определено при 610°, т. е. на 10° ниже начала реакции диспропорционирования. Для всех

образцов имеется широкий температурный интервал, в пределах которого обе реакции протекают совместно. Если для образцов, содержащих $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3$, сначала идет процесс диспропорционирования, то для образцов $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и его смеси с известью первоначальным процессом является окисление кислородом воздуха. В этом отношении среднее место принадлежит смеси с $n \approx 2,0$.

Рентгенографический анализ твердых фаз. В справочнике [4] приведены спектры $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$. Данные же по спектрам арсенидов кальция в литературе отсутствуют. Учитывая это, дополнительно анализировали уравновешенные смеси, термограммы которых приводятся в статье. Дифрактограммы сняты на УРС-50 ИМ. Рентгенографический анализ (рис. 2) подтвердил образование в системе только мета- ($n=1$) и пиро- ($n=2$) арсенидов кальция, рентгенограммы которых приведены в табл. 2.

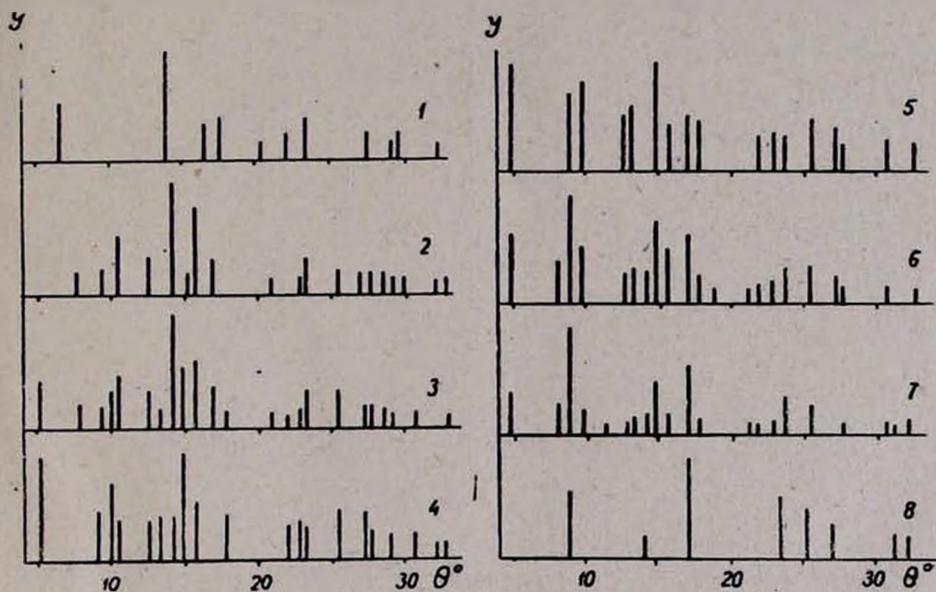


Рис. 2. Рентгенограммы As_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и их смесей с мольными соотношениями $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3=1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4$, приведенных в равновесие в присутствии воды.

Кристаллооптическое описание арсенидов кальция. Образцы исследовали поляризационным микроскопом МИН-8 в препаратах иммерсионных жидкостей. Показатель преломления жидкостей проверяли на рефрактометре ИРФ-22.

$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — местами округлые, местами призматические кристаллы. Интерференционная окраска от серой до фиолетовой. Цвет минерала буроватый. Средняя величина частиц составляет 37 мк. Показатель преломления $N=1,780$ (1,400—1,780).

$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — исследовались все осадки систем из поля его кристаллизации. Крупнозернистые призматические и бесформенные кристаллы. Цвет светлый, желто-зеленый. Удлинение положительное $l = +$; $N_g \parallel C$; $n_g = 1,740$; $n_p = 1,724$; $n_p - n_g = 0,016$.

Таблица 2
Рентгенограммы арсенидов кальция

$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
J	d/n	J	d/n
5	5,90	90	8,84
7	4,69	12	4,84
40	4,25	60	4,43
20	3,49	12	4,23
100	3,15	12	3,50
7	2,93	20	3,30
70	2,83	16	3,15
26	2,65	100	2,99
5	2,16	40	2,82
24	1,94	24	2,51
15	1,80	10	2,05
5	1,78	16	1,97
12	1,69	10	1,96
10	1,66	36	1,73
12	1,61	8	1,75
5	1,57	24	1,67
5	1,52	12	1,65
4	1,51	5	1,57
5	1,41	6	1,50
		4	1,44
		6	1,42

$\text{CaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի ուսումնասիրումի արդյունքները

4. 2. ԳՐԻՂՈՐԳԱՆ

Նշված սիստեմն ուսումնասիրվել է լուծելիության, լուծույթների խտության, ջրածնային ցուցչի, տեսակարար հաղորդակցության, նստվածքի թվացող ծավալների չափման մեթոդներով 25° -ում և թերմոգրավիմետրիական մեթոդով $25-1000^\circ$ սահմաններում: Քիմիական, ռենտգենազոոֆիական, թերմոգրավիմետրիական և բյուրեղաօպտիկական եղանակներով ապացուցվել է, որ 25° -ում գոյություն ունեն միայն երկու աղեր՝ $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ և $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Երբ $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 \geq 1$ ($\text{pH} \geq 9,7$) առաջանում է միայն երկրորդ աղը: Այդ բյուրեղահիդրատները ջրազրկվում են 120° -ում: Սիստեմի հետագա տաքացումը չի բերում նոր արսենիտների առաջացման կամ ֆազային փոխարկումների: $550-800^\circ$ -ում սիստեմում տեղի են ունենում քիմիական երկու պրոցեսներ՝ դիսպրոպորցիոնացում ($5\text{As(III)} \longrightarrow 3\text{As(V)} + \text{As}_2$) և օքսիդացում օդի թթվածնի օգնությամբ ($\text{As(III)} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{As(V)}$):

INVESTIGATION OF THE SYSTEM $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

V. Z. GRIGORIAN

The title system has been investigated by solubility and thermogravimetric methods. The solid phases were identified by chemical, X-ray and thermogravimetric analyses. It has been shown that calcium meta and pyroarsenites are only formed whose crystallohydrates are stable up to 120°C . As (III) was oxidised and disproportionated between the interval of $550-800^\circ\text{C}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. Masson*, *Ann. chim.*, vol. 3, 253 (1958).
2. *J. Masson, H. Guerin*, *Bull. Soc. chim. France*, № 3, 400 (1958).
3. *O. B. Kün*, *Arch. Pharm.*, 69, 273 (1958).
4. *Л. И. Миркин*, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Госиздат физ.-мат. литературы, М., 1961.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ПАРАМЕТРАХ ФОРМУЛЫ ЭРГАНА

В. Г. АЙНШТЕЙН, Г. А. ДАВТЯН и Р. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 V 1977

Исследовано сопротивление неподвижного слоя зернистого материала при различных температурах процесса в диапазоне от 20 до 500°C в условиях ламинарного течения воздуха через слой. Обнаружено, что с ростом температуры уменьшается численный множитель формулы Эргана. Сделана попытка качественного объяснения отмеченного явления на основе изменения активной поверхности трения с температурой.

Рис. 1, библиограф. ссылок 3.

Широкое распространение имеют химико-технологические процессы, в которых зернистый материал используется в виде неподвижного, движущегося и взвешенного слоя (аппараты с псевдооживленным слоем, смесители, питатели и дозаторы, бункеры, барабанные аппараты, пневмо- и гидротранспорт и др.).

Наряду с тепловыми, массообменными и другими технологическими характеристиками данные о гидродинамических характеристиках зернистого материала необходимы также при математическом моделировании химико-технологических процессов.

В настоящее время для расчета скорости начала псевдооживления зернистого материала представляется предпочтительной формула Тодеса с сотр. из-за большей общности и отсутствия различных поправочных множителей для различных режимов движения оживающего агента (при выводе формулы авторы воспользовались уравнением Эргана [1] для перепада давления при движении газа через неподвижный зернистый слой в широком диапазоне изменения числа Рейнольдса, охватывающем ламинарный и турбулентный режимы). Однако ее применимость для ряда промышленных зернистых материалов (в данном случае для алюмосиликата) требует экспериментальной проверки.

Одной из гидродинамических характеристик неподвижного слоя является зависимость модифицированного коэффициента сопротивления $f_m \equiv g \Delta P d \varepsilon_0^3 / H_0 \gamma w (1 - \varepsilon_0)$ от числа Рейнольдса $Re \equiv wd/\nu$, которая в соответствии с формулой Эргана [1] может быть представлена в виде

$$f_m \equiv A \frac{1 - \varepsilon_0}{Re} + B \quad (1)$$

где g —ускорение силы тяжести; H_0 —высота рабочего участка неподвижного слоя, на котором измеряется сопротивление ΔP ; d —диаметр частиц; ε_0 —порозность неподвижного слоя; w —скорость потока в расчете на сечение незаполненного аппарата; γ и ν —удельный вес и кинематическая вязкость потока.

Опыты проводились на экспериментальной установке, представляющей собой металлическую цилиндрическую колонку диаметром 67 мм, общей высотой 630 мм с сетчатой газораспределительной решеткой большого гидравлического сопротивления, собранной на базе экспериментальной установки КС-105 [2]. На боковой поверхности колонны было предусмотрено присоединение импульсных трубок для измерения перепада давления в неподвижном слое. Колонка была изолирована от окружающей среды и посажена непосредственно на газораспределительную решетку, через которую снизу продувался вентилятором воздух низкой или повышенной температуры.

Зернистый материал загружали в колонну и измеряли высоту неподвижного слоя с помощью специального измерителя, установленного внутри колонны. Это позволяло с помощью известных соотношений рассчитать порозность неподвижного слоя ε_0 . Постепенно увеличивая подачу воздуха от нулевого расхода до максимально возможного (определяемого границами ламинарного режима), регистрировали показания приборов; скорость воздуха в расчете на полное сечение аппарата w находили по показаниям реометра, а перепад давления ΔP на рабочем участке неподвижного слоя (высота участка— H_p)—по показаниям дифференциального манометра (в качестве последнего использовали двухжидкостный манометр, заполненный подкрашенной водой и бензолом)

Границы диапазона расхода воздуха определяли по формуле

$$Q = \frac{F_a \cdot Re \cdot \nu \cdot T_a}{a \cdot T_{ca}} \quad (2)$$

где F_a —площадь полного поперечного сечения аппарата, T_{ca} и T_a —абсолютные температуры воздушного потока в неподвижном слое и реометре, соответственно.

В ходе эксперимента задавался диапазон изменения числа Рейнольдса от 0,1 до 5,0. При таких значениях числа Рейнольдса обеспечивалось ламинарное течение воздуха через неподвижный слой зернистого материала.

При этом определяли порозность неподвижного слоя по формуле $\varepsilon_0 = 1 - (\gamma_n / \gamma_k)$ (где γ_n и γ_k —насыпной вес слоя и кажущаяся плотность частиц), высоту неподвижного слоя H_0 , сопротивление неподвижного слоя ΔP (по показаниям микроманометра) и w (по показаниям газового счетчика—реометра).

Нами проведен эксперимент при ламинарном $\left(B \ll A \frac{1 - \varepsilon_0}{Re} \right)$ восходящем движении воздуха через неподвижный слой сферических час-

тиц алюмосиликагеля (узкая фракция 1,0—1,50 мм), средний диаметр $d=1,25$ мм, кажущаяся плотность 1,27 г/см³ при различных температурах (от 20 до 500°).

Результаты эксперимента, обработанные в манере формулы (1), образуют в логарифмических координатах семейство падающих прямых с наклоном 135° (рис. а). При этом с повышением температуры t множитель A (ордината при абсциссе $Re/(1-\varepsilon_0) = 1$) систематически понижается (рис. б):

t (°C),	20	100	200	300	400	500
A ,	160	128	100	84	73	64

Примечательно, что при комнатной температуре найденное нами значение A практически совпадает с множителем Эргана, полученным статистической обработкой опытных данных ряда авторов [1].

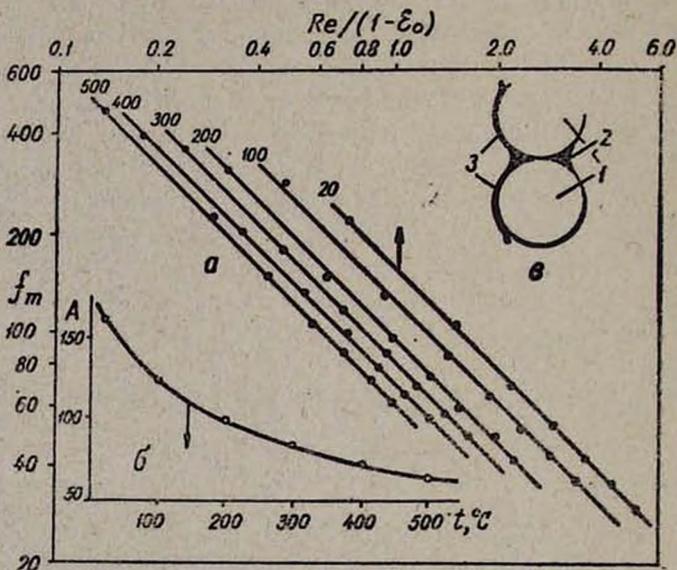


Рис. Влияние температуры на параметры формулы Эргана: а — зависимости $f_m = f(Re/1 - \varepsilon_0)$ при разных температурах, б — зависимость $A = f(t)$, в — модель обтекания соприкасающихся сфер. 1 — сферические частицы, 2 — застойные зоны, 3 — активная поверхность контакта частиц с потоком.

Согласно выводу формулы Эргана [3], множитель $A \equiv a/\cos^2\varphi_0$ определяется извилистостью поровых каналов, характеризуемой средним углом φ_0 отклонения потока в слое от вертикального направления. Коэффициент a формально зависит только от принятого допущения о геометрической форме поперечного сечения эквивалентного канала. Если слой одинаковых сфер в ходе анализа считать эквивалентным системе прямых каналов круглого сечения, то $a=72$. Нетрудно показать, что средний по поверхности сферы угол $\varphi_0 \approx 32^\circ 40'$, $\cos^2\varphi_0 =$

$= 0.708$ и $A = 102$, не совпадает* с эмпирическим множителем Эргана $A = 150$. Это отличие указывает на существование некоторых эффектов, игнорируемых при анализе движения потока через неподвижный слой. Заметим, что при $t > 400^\circ$ множитель $A < 72$, что при $a = 72$ формально приводит к величине $\cos^2 \varphi_0 > 1$ (?). Этот факт также свидетельствует о недостатках теоретического анализа.

К числу неучтенных при анализе эффектов в первую очередь, вероятно, следует отнести принципиальное отсутствие гидродинамической стабилизации потока в извилистых каналах переменного сечения при движении газа (жидкости) через неподвижный слой. Нестабилизованный поток характеризуется повышенным гидравлическим сопротивлением по сравнению со стабилизированным, что и отражается возрастанием A от 102 до 150.

По поводу изменения параметра A с температурой могут быть высказаны следующие соображения.

Влияние температуры на физические свойства потока уже учтено в формуле (1). Попытка объяснить существенную зависимость A от температуры термическим расширением твердых частиц к успеху не приводит. По нашим оценкам, при повышении температуры от 20 до 500° диаметр частиц увеличивается менее чем на 1%.

Зависимость множителя A от температуры может быть вызвана наличием зоны малоподвижного газа в окрестности точки касания двух сфер (рис. в). Поверхность частиц в этой зоне практически не участвует в гидродинамическом взаимодействии с потоком. Вследствие возникновения конвективных эффектов с увеличением температуры уменьшается размер указанных зон и снижается поперечная неравномерность газового потока**. В результате закономерно уменьшается гидравлическое сопротивление неподвижного слоя, что и отражается в эксперименте понижением множителя A . Разумеется, вполне возможны и другие объяснения зависимости A от температуры.

ԷՐԳԱՆԻ ԲԱՆԱԶԵՎԻ ՈՐՈՇ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Վ. Գ. ԱՅԵՇՏՅՅՆ, Գ. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ռ. Վ. ԿՐԻԳՈՐՅԱՆ

1,0—1,5 մմ տրամագծով ալյումոսիլիկազելի զնդիկներից բաղկացած անշարժ շերտում հիդրոդինամիկական կորուստների հետազոտությունը օդի բարձր շերմաստիճաններում ($20—500^\circ\text{C}$) ցույց տվեց, որ շերտի հիդրոդինամիկական դիմադրությունը կախված շերմաստիճանից նվազում է սահուն կորով, որը հակասում է էրգանի բանաձևին:

Վերջինս մենք բացատրում ենք բարձր շերմաստիճաններում օդի և շերտի մասնիկների միջև ընդգրկման մակերևույթի փոփոխությունը:

* Если эквивалентные прямые каналы трактовать как узкие щели, то теоретический расчет приводит к величине $A = 153$. Совпадение с эмпирической константой Эргана, разумеется, является случайным.

** Указано М. А. Гольдштаком.

ABOUT CERTAIN PARAMETERS OF THE ERGAN FORMULA

V. G. AINSHTEIN, G. A. DAVTIAN and R. V. GRIGORIAN

Investigations of hydrodynamic losses in the range of air temperatures from 20 to 500°C in the fixed bed composed of aluminosilica granules in diameters of 1,0—1,5 mm showed that the hydrodynamic resistance of the layer depends on the temperature and diminishes in such a manner which is not in accord with the Ergun's formula. An attempt was made to explain this on the basis of changes in the active surface between the air and the particles of the layer at high temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Ergun, Chem. Eng. Progr., 48, 89 (1952).
2. Г. А. Давтян, В. Г. Айнштейн, Р. В. Григорян, М. Г. Амамлян, Изв. АН Арм.ССР, серия техн. наук., 20, 5, 1976, стр. 36.
3. М. Лева, Псевдооживление, Госпотехиздат, М., 1961, стр. 93.

СПЕКАНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМА—
ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФЕЛИНОВОГО СИЕНИТА

М. Г. МАНВЕЛЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и А. А. ВАРУЖАНЫН

Институт общей и неорганической химии АН Арм.ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1977

Методами адсорбции и электронной микроскопии исследован процесс спекания кремнезема, выделенного из нефелинового сиенита. Показано, что прогрев кремнезема при 200—1300° приводят к сокращению поверхности (S) от 428 до 2,4 м²/г в зависимости от продолжительности обработки. Снижение S при $t < 700^\circ$ вызвано «срастанием» глобул по поверхности контакта; при $t > 800^\circ$ начинается объемное «слияние» глобул в агрегаты, а затем в грубодисперсную или непористую стеклообразную массу. При $t > 1000^\circ$ в кремнеземе наблюдается образование кристобалита.

Термическая обработка кремнезема вызывает постепенное спекание ультрапоры (внутриглобульных и межглобульных в зависимости от температуры и продолжительности обработки). Полностью ультрапоры спекаются при 800—900° в течение 8 час.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

В работе [1] было показано, что кремнезем, выделенный из нефелинового сиенита по способу, разработанному в ИОНХ АН Арм.ССР, имеет развитую ультрапористую структуру, т. е. содержит большое количество объемных ОН-групп [2]. Поскольку основная область применения кремнезема оптическое и кварцевое стекловарение, а объемные ОН-группы заметно ухудшают свойства кварцевого стекла [3, 4], то необходимо найти условия, опосредствующие ликвидации этих ультрапор. Как было показано в [5], такая возможность создается при высокотемпературной термической обработке.

Исходный образец—кремнезем опытно-заводского производства (содержание примесей не более 10^{-3} вес. %), прогревался при 200—1300° в течение 1, 4 и 8 час. Структура полученных образцов исследовалась, как и в [1], методами адсорбции и электронной микроскопии. Все образцы после соответствующей термообработки выдерживались в воде при 90° в течение 12 дней (регидроксилирование поверхности [5, 6]), в случае образования спека образец предварительно размельчался в агатовой ступке [7]. Как и в [1, 5, 8], о наличии ультрапористой структуры судили по сопоставлению удельных поверхностей S , рассчитанных по БЭТ из изотерм адсорбции Кг, CH₃ОН и Н₂О [9].

Применение уравнения БЭТ для расчета S образцов, имеющих ультрапористую структуру, носит формальный характер, но полученные значения $S_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ и $S_{\text{H}_2\text{O}}$ могут служить для качественной оценки ультрапористости при сравнении с S_{Kr} .

В таблице и на рис. 1 приводятся основные результаты исследования.

Таблица

Структурные характеристики термически обработанных образцов кремнезема

Условия обработки		Величины удельной поверхности, S , $\text{м}^2/\text{г}$			Отношения поверхностей	
температура, $^{\circ}\text{C}$	экспозиция, часы	криптона	метанола	воды	$S_{\text{СН}_3\text{ОН}}/S_{\text{Kr}}$	$S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{Kr}}$
Исходный		428	508	788	1,20	1,84
500	1	409	517	726	1,26	1,77
	4	398	484	629	1,22	1,60
	8	361	447	551	1,24	1,52
700	1	388	485	663	1,25	1,70
	4	295	349	457	1,18	1,55
	8	108	131	146	1,21	1,35
800	1	369	441	655	1,20	1,77
	4	173	181	241	1,05	1,39
	8	69	74	82	1,07	1,20
900	1	347	401	495	1,16	1,40
	4	81	90	102	1,10	1,25
	8	30	28	32	0,94	1,05
1000	1	287	383	474	1,33	1,65
	4	43	48	55	1,12	1,30
	8	21	27	38	1,27	1,80

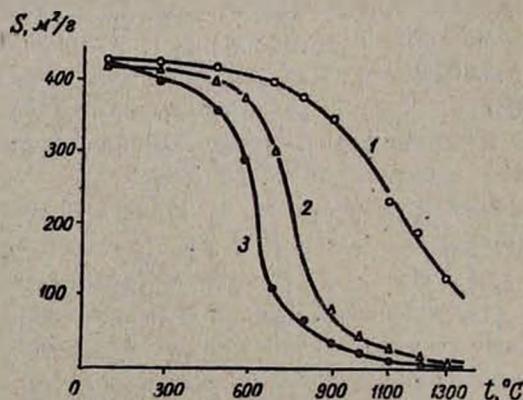


Рис. 1. Кривые зависимости величины удельной поверхности кремнезема от температуры прогрева при экспозициях: 1 — 1 часа, 2 — 4 час., 3 — 8 час.

Как видно из таблицы, термическая обработка приводит к уменьшению поверхности кремнезема тем большему, чем выше температу-

ра и больше экспозиция. При кратковременном прогреве (рис. 1, кр. 1) значительное снижение S наблюдается лишь при $t \geq 800^\circ$. Однако даже при очень высоких температурах прогрева кремнезем все еще имеет достаточно развитую поверхность, например, при 1000, 1300° $S=287, 121 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Кривые зависимости S от t прогрева при $\tau=4$ и 8 час. несколько отличаются от первой. Для них характерен почти вертикальный ход в области средних температур (в первом случае точке перегиба соответствует 600, во втором—500°), что указывает на значительное сокращение S при росте t прогрева. В целом, как это видно из таблицы и рис. 1, при всех температурах обработки наибольшая интенсивность сокращения S достигается при 8-часовой экспозиции.

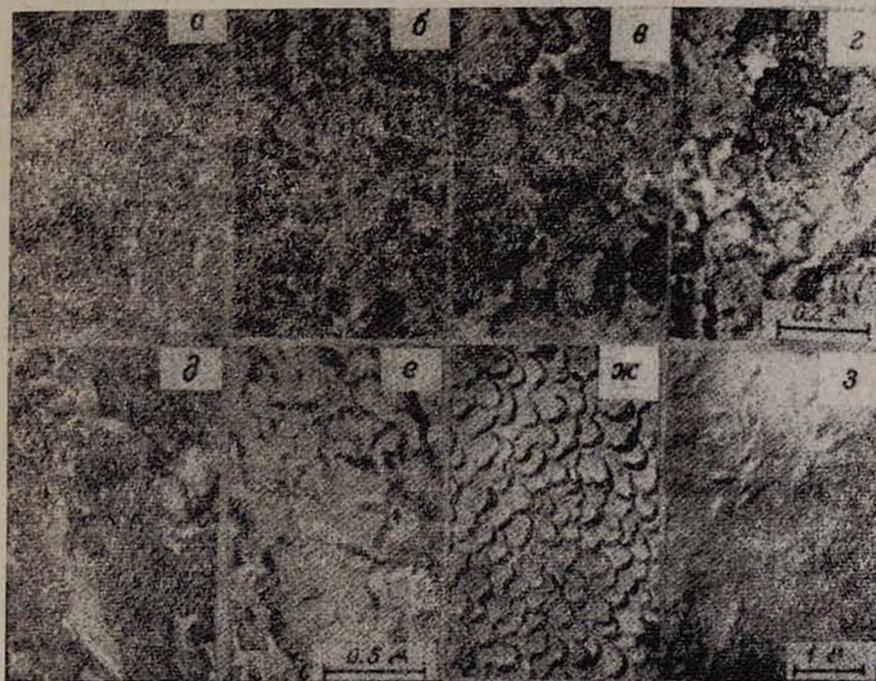


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки реплик исходного кремнезема (а) и термически обработанных в течение 8 час. при б — 500, в — 700, г — 800, д — 900, е — 1000, ж — 1200, з — 1300°.

Ряд электронно-микроскопических снимков, представленных на рис. 2а-з, дает возможность проследить те структурные изменения в SiO_2 , которые вызывает термическая обработка*.

* Здесь приводятся лишь микрофотографии образцов третьей серии, т. к. более глубокие и резко выраженные изменения в глобулярном скелете кремнезема дают наглядное представление о процессе спекания.

Глобулярный скелет исходного кремнезема (размер глобул $D_{з.м.} \sim 50-100 \text{ \AA}$, рис. 2а) при 500° несколько уплотняется; отмечается «срастание» глобул в цепочки и агрегаты (рис. 2б.), при 700° агрегация глобул носит массовый характер (рис. 2в), видны агрегаты в поперечнике до 800 \AA , состоящие из множества частично или полностью «сросшихся» глобул (этому состоянию соответствовало резкое сокращение S —почти в 4 раза); повышение t до 800° приводит к образованию бесформенной пористой массы, напоминающей губчатые структуры (рис. 2г). Рельеф поверхности расплывшейся массы показывает, что такая структура образовалась в результате внутри- и межагрегатного «срастания». Грубодисперсную структуру, образованную из непористых массивных агрегатов, имеет кремнезем, прокаленный при 900° (рис. 2д). При 1000° в грубодисперсной массе наблюдается образование игольчатых кристаллов (рис. 2е). Повышение прогрева до 1300° приводит к переходу глобулярного скелета SiO_2 через своеобразное капельносплавленное состояние (рис. 2е; $t=1200^\circ$) в сплошную стеклообразную массу (рис. 2з), на поверхности которой видны упакованные в пачки игольчатые кристаллы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при $t \geq 1000^\circ$ в аморфной массе кремнезема образуется кристаллическая фаза (межплоскостные расстояния на рентгенограммах этих образцов— $4,03, 3,13, 2,84 \text{ \AA}$, что соответствует кристобалиту [10]). Такой же формы кристаллы кристобалита были получены в [11, 12].

Таким образом, сокращение поверхности кремнезема при термообработке является результатом постепенного уплотнения и укрупнения элементов структуры—«срастание» глобул в агрегаты, «срастание» самих агрегатов и, наконец, объемное, вязкотекучее [13] сплавление глобул в сплошную стекломассу. Процесс этот аналогичен слиянию капель жидкости, например, ртути, но проходит при высоких t вследствие большой вязкости SiO_2 . В таком вязкотекучем состоянии становится возможным ориентированная перестройка кремнекислородных тетраэдров—зародышеобразование и рост кристаллической фазы.

В таблице приведены также значения S , рассчитанные из изотерм адсорбции CH_3OH и H_2O , и их отношения к $S_{Kг}$, характеризующие ультрапористость кремнезема (при отсутствии ультрапор величины $S_{\text{CH}_3\text{OH}}/S_{Kг}$, $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{Kг} \approx 1$).

Сопоставление величин $S_{Kг}$ и $S_{\text{H}_2\text{O}}$ показывает, что в сравнении с $Kг$ при всех режимах термообработки происходит большее уменьшение адсорбционной способности кремнезема по отношению к воде. Отношение $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{Kг}$ с ростом t и продолжительности обработки постепенно уменьшается. Так как поверхность всех образцов перед снятием изотерм адсорбции регидроксилировалась, то уменьшение адсорбции воды после термообработки кремнезема можно объяснить лишь устранением ультрапор.

Более наглядное представление об ультрапористости кремнезема и уменьшении ее после термообработки дает сравнение изотерм адсорбции пара воды (рис. 3), формально отнесенных к единице поверхности, определенной по адсорбции криптона (абсолютные изотермы адсорбции).

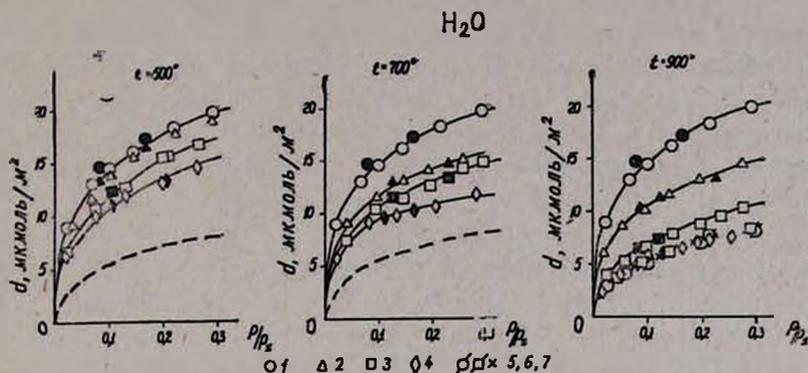


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды, отнесенные к S_{Kr} на исходном (1) и прокаленных образцах кремнезема в течение: 2 — 1 час., 3 — 4 час., 4 — 8 час. Кр. 5, 6, 7 и соответствующая им пунктирная кривая взяты из [5]. Черные точки на кривых — десорбционные.

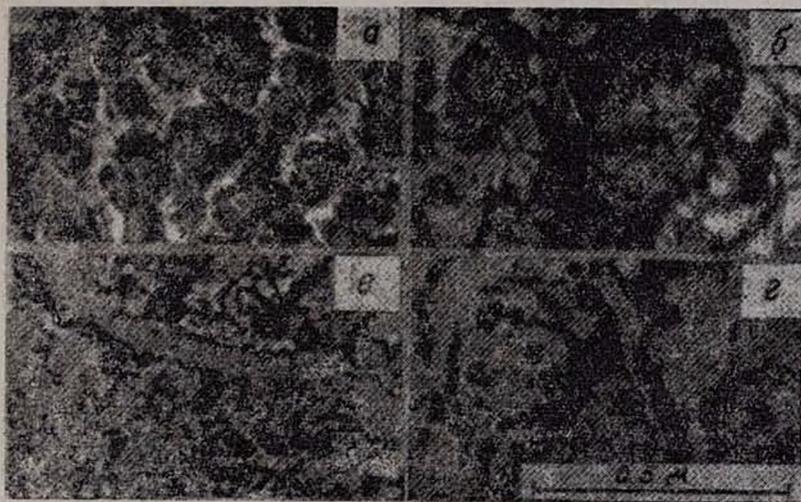


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки реплик образцов кремнезема после термической обработки при 900°: а — 1 час., б — 4 час.; при 1000°: в — 1 час., г — 4 час.

Адсорбция воды, отнесенная к S_{Kr} , на исходном SiO_2 значительно превышает абсолютную адсорбцию воды на неультрапористой поверхности SiO_2 (пунктирные кр., соответствующие кр. 5, 6, 7 [5]), что указывает на дополнительную адсорбцию молекул H_2O в ультрапорах

(рис. 3, кр. 1). После термической обработки кремнезема при 500, 700°, $\tau=1, 4$ и 8 час. абсолютная адсорбция воды на этих образцах последовательно уменьшается, но лишь после 8 час. экспозиции при 900° она совпадает с соответствующими изотермами неультрапористых силикагелей (рис. 3, кр. 4—7). Это свидетельствует о почти полной ликвидации ультрапор, доступных молекулам воды.

Несколько иная картина наблюдается при сравнении величин $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ с $S_{\text{K}_2\text{O}}$. После термообработки кремнезема при $t \leq 800^\circ$ в большинстве случаев $S_{\text{CH}_3\text{OH}}/S_{\text{K}_2\text{O}}$ даже несколько увеличивается или, в лучшем случае, остается без изменения (табл.). Лишь после термообработки при 800, 900° ($\tau=8$ час.) $S_{\text{CH}_3\text{OH}}/S_{\text{K}_2\text{O}} \approx 1$. Повышение t обработки до 1000° вновь приводит к некоторому росту $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $S_{\text{H}_2\text{O}}$ при уменьшении $S_{\text{K}_2\text{O}}$. Такой же эффект увеличения абсолютной адсорбции CH_3OH и H_2O после термической обработки в этом режиме отмечался в [5] и был связан с возможной кристаллизацией аморфного SiO_2 (растрескивание образца и дополнительная адсорбция в микротрещинах). Действительно, при 1000°, $\tau=8$ час. в аморфной SiO_2 отмечается образование кристобалита (рис. 2е).

Согласно представлениям, развитым в [1, 8], ультрапора в глобуле SiO_2 образуется в результате нарушения упорядоченности наращивания полимерного каркаса макромолекулы кремнезема, например, обрыва полимерной цепи и наращивания ее в другом направлении. Иными словами, ультрапора—это структурный дефект в пространственном полимерном каркасе макромолекулы SiO_2 . Поэтому прогрев кремнезема и увеличение подвижности всех звеньев макромолекул,

в том числе и наиболее подвижных объемных $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ (ср. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}- \\ \diagdown \end{array}$ $\text{O}-\text{Si} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$), могут привести к своего рода „замыканию“ близлежащих OH

групп, связанных между собой водородной связью (процесс поликонденсации) и ликвидации дефектов упаковки, т. е. ультрапор. Чем выше t и глубже прогрев (в зависимости от экспозиции), тем больше амплитуда колебаний гидроксильного конца и, следовательно, больше вероятность «спекания» ультрапор и диффузии объемной воды к поверхности глобулы. Лишь длительная термообработка при высоких t создает благоприятные условия для диффузии объемной воды [4, 14]*.

Принято считать [1, 5], что внутриглобульные ультрапоры частично доступны и более крупным молекулам CH_3OH (при благоприятной ориентации OH-группы к входу в ультрапору). Поэтому, если уменьшается общее число внутриглобульных ультрапор, доступных молекулам H_2O ($S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{K}_2\text{O}}$), то должна уменьшаться соответственно и величина $S_{\text{CH}_3\text{OH}}/S_{\text{K}_2\text{O}}$. Некоторый рост абсолютной адсорбции CH_3OH

* Кратковременный прогрев кремнезема при высоких t способствует лишь быстрому прогреву поверхности и ее стеклованию, что препятствует выделению объемной воды из ультрапоры. Внутриглобульная вода может «заплавиться» в объеме глобулы или агрегированных образований.

по сравнению с водой, наблюдаемый после термической обработки кремнезема, по-видимому, можно объяснить протеканием, параллельно процессу спекания внутриглобульных ультрапор процесса образования новых ультрапор. Очевидно, они образуются в результате постепенного «зарастания» устьев пор—сужения макропор*. Максимальное количество таких межглобульных ультрапор содержится внутри агрегатов, состоящих из множества частично «сросшихся» глобул, и устраняются они при полном объемном сплавлении глобул (ср. рис. 2, 4 и данные табл.).

Таким образом, полученные результаты показывают, что для полного спекания ультрапор и удаления внутриглобульной воды из кремнезема необходима 8-часовая термическая обработка при 800—900°. В противном случае, оставшаяся внутриглобульная вода может стать причиной образования пузырей и мушек, т. е. ухудшить оптические свойства кварцевых стекол.

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ յՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՆՈՂԻ ՈՒՆՏՐԱՍՏԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՌԱԿԱԼՈՒՄԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼԻԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆԻՍԻԱՆ,
Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆԻՍԻԱՆ և Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆԻԱՆ

Ադսորբցիոն էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ մեթոդներով ուսումնասիրված է նեֆելինային սիենիտների վերամշակումից ստացված սիլիկաճողի եռա-կալման պրոցեսը: Ցույց է տրված, որ սիլիկաճողի տաքացումը 200-ից—1300°-ում կախված մշակման տեղումից ուղեկցվում է մակերևույթի կրճատումով 428-ից մինչև 2,4 մ²/գ.: Մակերևույթի կրճատումը 700°-ից սկսած հարուցվում է գրորուների կցաճումով կոնտակտների տեղերում:

Երբ ջերմաստիճանը $\geq 800^\circ$ -ից, սկսվում է գրորուների ծավալային «միա-ձուլումը» ագրեգատների, իսկ ապա՝ ապակեման ոչ ծակոտկեն մասայի: Կրիստորալիտի առաջացումը դիտվում է 1000°-ից սկսած:

Սիլիկաճողի ջերմային մշակումն ուղեկցվում է սկտրածակոտիների աստիճանական եռակալումով: Ուտրածակոտիներն ամբողջությամբ եռակալվում են 800—900°-ում 8 ժամվա ընթացքում:

CAKING OF THE ULTRAPOROUS STRUCTURE OF SILICA OBTAINED DURING THE TREATMENT OF NAPHELINE SYENITES

M. G. MANVELIAN, K. B. HOVHANISSIAN, E. B. HOVHANISSIAN
and A. A. VARUZHANIAN

The caking process of silica obtained from a complex treatment of nepheline syenites has been studied by adsorption and electronic microscopy. It has been shown that on heating silica at a temperature range

* Более крупная молекула K_2 сферической формы в такую пору уже не входит, а для молекулы H_2O она еще не является ультрапорой.

of 200—1300°C a reduction in the surface area from 428 to 2.4 m^2/g takes place depending on the time of treatment. This is due to an „increase“ of globules at the contact sites. At 800° a volume „reduction“ of globules into aggregates takes place further leading to the formation of a vitreous and nonporous mass.

The thermal treatment of silica was accompanied by a gradual caking of ultrapores which were completely caked during 8 hours at 800—900°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, 1011 (1976).
2. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. Я. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).
3. Л. В. Волков, Ю. И. Байков, Тезисы III Всесоюзн. научно-техн. конференции по кварцевому стеклу, Изд. ВНИИЭСМ, М., 1973, стр. 76.
4. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Е. А. Рябенко, Т. И. Титова, Р. С. Ющенко, Колл. ж., 38, 12 (1976).
5. Н. В. Акшинская, Т. А. Байгубекова, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Колл. ж., 28, 164, (1966).
6. С. П. Жданов, ДАН СССР, 68, 99 (1949); ЖФХ 32, 699 (1958).
7. В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 56.
8. З. З. Высоцкий, М. В. Поляков, Колл. ж., 23, 255 (1961); ДАН СССР, 152, 1166 (1963).
9. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева, Изд. МГУ, М., 1973, стр. 108, 198.
10. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957, стр. 389, табл. 260.
11. О. М. Flöker, Z. Kristallogr., 118, 470, 1963.
12. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95 (1967); 30, 232 (1968).
13. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и техн. физики 16, 29 (1964).
14. Т. Н. Бурушкин, В. И. Колычев, В. В. Стрелко, Колл. ж., 38, 777 (1976).

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТР-ПОРОШКА В ПРОЦЕССЕ
 ФИЛЬТРАЦИИ АНТИБИОТИКОВ

М. Г. МАНВЕЛЯН и Н. С. ДАВЫДОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1977

Исследована возможность применения регенерированного отработанного фильтрующего порошка определенного гранулометрического состава в качестве вспомогательного слоя в процессе фильтрации культуральных жидкостей в производстве антибиотиков. Показано, что для многократного использования необходимо к регенерированному порошку добавлять до 50% свежего исходного порошка.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Одним из трудоемких узлов в производстве различных антибиотиков является процесс отделения культуральных жидкостей различных антибиотиков от мицелия. Последний представляет собой остатки тканей микроорганизмов, твердые остатки питательной среды и вещества, вызывающие быструю эрозию почвы и загнивание отходов.

Отделение фракций тонкодисперсных коллоидных частиц в фильтровальном материале требует применения вакуум-барабанных фильтров со вспомогательным слоем (ВФМ), где в качестве ВФМ используют различные порошки, древесную муку, фильтроперлит, дикалиты и другие [1—6].

Нами исследован и рекомендован перлитовый фильтр-порошок «Арагац» с объемным весом 135—145 г/л и гранулометрическим составом, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав фильтр-порошка „Арагац“

Размер частиц, мк	380	280	220	200	190	160	140	130	110	30	—30	Итого
Остаток отделенных фракций на ситах, % по весу	9,12	4,20	5,70	0,21	2,50	4,05	10,19	10,19	15,10	15,74	22,90	100,00

Для образования вспомогательного слоя берется 0,5—1,5% фильтровального порошка от объема культуральной жидкости и готовится водная суспензия. При нанесении на фильтровальную поверхность барабанного фильтра ($S_{\text{о. ф.}} = 0,87 \text{ м}^2$) создается вакуум порядка 0,7—0,5 ат и в течение одного часа вспомогательный намывной слой толщиной в 50—70 мм.

Результаты испытаний на Курганском заводе медпрепаратов (КЗМП) и во ВНИИА г. Москвы показали, что порошок обеспечивает чистоту раздельного нативного раствора, сохраняя при этом высокую производительность барабанных фильтров со вспомогательным слоем, заменивших ранее используемые рамные пресс-фильтры. Скорость фильтрации культуральной жидкости антибиотика при этом составляет 700—900 л/м²·час против 100—200 л/м²·час для применяемых фильтров, а потери на стадии фильтрации—1—2%.

Предложенный нами порошок по своим фильтрующим свойствам превосходит отечественные и импортные порошки, применяемые в промышленности в настоящее время [6].

Однако применение фильтр-порошка в качестве вспомогательного слоя вносит в процесс дополнительные трудности. Это связано с необходимостью утилизировать мицелиальные отходы в смеси с фильтр-порошком, а высокая стоимость последнего требует обеспечения регенерации. Кроме того, сброс в отвал даже высушенной смеси неэкономичен и не отвечает санитарным требованиям по защите окружающей среды. Ввиду этого первоочередное значение имеет вопрос регенерации и повторного применения фильтр-порошка [7].

Регенерацию смеси фильтровального порошка с органическими отходами (мицелий) предлагается осуществлять в две стадии: при 250—300 и 650—750°. Низкотемпературная обработка производится в печи кипящего слоя, а высокотемпературная—в трубосушилке. Сушка на первой стадии осуществляется за счет тепла отходящих газов со второй стадии.

Разработанный способ утилизации смеси с последующей регенерацией фильтр-порошка позволил обеспечивать получение продукта, близкого по фильтрующей способности к исходному [7, 8], а также возможность многократного его использования. С этой целью на КЗМП в крупнолабораторных условиях был апробирован в процессе фильтрации регенерированный фильтр-порошок.

Для обоснования возможности применения отработанного порошка были проведены опыты по многократной термической обработке исходного продукта. Пятикратная термическая обработка показала, что фильтр-порошок по своему химическому составу в основном не изменяется и совпадает с исходным. Так, содержание окислов элементов составляет в среднем (%): SiO₂—75,22; Al₂O₃—14,32; Fe₂O₃—0,43; CaO—1,02; Na₂O+K₂O—7,05; пп+вл—1,99 (рис.). Как показал спектральный анализ, по содержанию Mg, Mn, Ti, Se, Ba, P, Zr значения также совпадают с исходными.

Гранулометрический состав регенерированных порошков (P₁; P₂; P₃; P₄; P₅) по сравнению с контрольным исходным в своей части в пределах средних фракций (d частиц=2,85—1,42 мм) почти не изменяется. Однако за счет размягчения острых граней и сужения пор частиц порошка происходит изменение состава верхнего и нижнего пределов, что ведет за собой частичное укрупнение гранул и увеличение

объемного веса. Так, объемный вес порошка, регенерированного из смеси с мицелием канамицина, равен уже 249,7, эритромицина—393,3, а для окситетрациклина—138,3 г/л.

Результаты определений приведены в табл. 2.

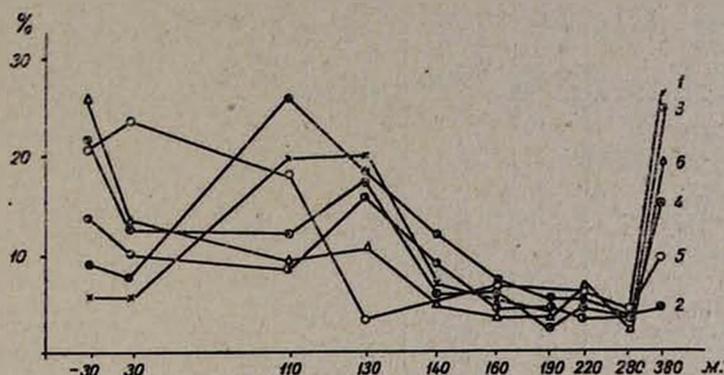


Рис. Кривые распределения гранулометрического состава фильтр-порошков, подвергшихся 5-кратной термической обработке: 1 — ф/п „Арагац“, 2 — P₁, 3 — P₂, 4 — P₃, 5 — P₄, 6 — P₅.

Таблица 2

Ситовый состав регенерированных порошков в смеси с мицелиями

Мицелий антибиотика	Объемный вес, г/л	Ситовый состав, мк									Итого	
		380	280	220	190	160	140	130	110	30		—30
Окситетрациклин	138,2	6,01	1,45	1,66	0,21	3,33	2,88	1,66	4,35	4,35	75,15	100,0
Канамицин	249,7	2,41	1,61	2,81	0,80	5,43	3,22	2,81	5,83	5,83	69,25	100,0
Эритромицин	294,3	1,44	1,64	3,69	1,03	5,95	4,51	3,69	7,18	7,52	63,55	100,0

Для получения утилизированного порошка, близкого по своему гранулометрическому составу и механическим свойствам к исходному, нами исследован процесс фильтрации с добавкой к регенерированному от 10 до 50% исходного.

Многочисленные опыты, проведенные на культуральных жидкостях антибиотиков канамицина, фузидина, окситетрациклина (ОТЦ), эритромицина и биомицина показали, что качество получаемого фильтрата (прозрачность, общая жидкость, рН, активность) по сравнению с используемыми импортными порошками, древесной мукой и фильтроперлитом не ухудшается, а сухой остаток в норме. Скорость же фильтрации изменяется незначительно и близка к данным для порошка «Арагац» (табл. 3).

Таблица 3

Скорость фильтрации и жесткость фильтратов культуральных жидкостей некоторых антибиотиков

Наименование порошков	Добавка свеж. порошка, %	ОТЦ		Эритромицин		Фузидин	
		скорость фильт., л/м ² .час	жестк., мг-экв/л	скорость фильт., л/м ² .час	жестк., мг-экв/л	скорость фильт., л/м ² .час	жестк., мг-экв/л
Дикалит № 4258	—	—	—	—	—	391	0,021
Мука древесная	—	317	—	—	—	318	—
Фильтроперлит Мытищ. завода	—	420	30,3	620	2,3	212	—
Ф/п „Арагац“ исходный	—	336	33,0	450	417,0	413	0,022
Регенерирован. ф/п при 550—750°	—	272	—	525	—	353	0,013
	10	1911	—	518	—	369	—
	20	250	34,6	450	4,0	372	0,028
	30	278	—	476	—	379	—
	40	260	—	533	—	378	—
	50	248	31,0	405	4,0	369	0,018

ԱՆՏԻԲԻՈՏԻԿՆԵՐԻ ՖԻԼՏՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՖԻԼՏՐ-ՓՈՇՈՒ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ Ե Ն. Ս. ԴԱՎԻԴՈՎԱ

Ուսումնասիրված է լվացող վակուում-թմբուկային ֆիլտրի վրա օգտագործված ֆիլտրող փոշու կիրառումը անտիբիոտիկների արդյունաբերության մեջ կուլտուրալ հեղուկների ֆիլտրման պրոցեսում:

Ցույց է տրված, որ վերականգնված ֆիլտր-փոշիները կարող են օգտագործվել ֆիլտրման հիմնական պրոցեսում (ելանյութի հետ խառնված մինչև 50% հարաբերությամբ):

APPLICATION OF THE FILTER-POWDER IN ANTIBIOTIC FILTRATION PROCESSES

M. G. MANVELIAN and N. S. DAVIDOVA

The possibility of the application of the regenerated filter-powder used in washing vacuum filters in the filtering process of cultural solutions in antibiotics industry has been investigated. It was shown that the regenerated filter-powders may be freely used in the main process of filtration mixed with the initial product up to 50%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Y. Wheel, Filtration and separation, 1, 41 (1964).
2. R. L. Nat, Chem. Rundschau, 8, 470 (1955).
3. The Encyclopedia of Chemical Processequiment, New-York, p. 389, 1964.
4. С. А. Жуковская, В. П. Романюк, Проблемы антибиотиков, 2/19, 76 (1967).
5. М. Г. Манвелян, Г. С. Палян, Н. С. Давыдова, Р. В. Манукян, Авт. свид. СССР № 245734, 3.04.69.
6. О. С. Линькова, С. А. Жуковская, Н. С. Давыдова, ЖФХ № 5, М., 1976.
7. М. Г. Манвелян, Г. Н. Саргсян, Н. С. Давыдова, Р. В. Григорян, Н. И. Гельперин, Авт. свид. СССР № 489518, 30.10.75.
8. Г. Н. Саргсян, Р. В. Григорян, Н. И. Гельперин, Е. Р. Влошек, ХФЖ, № 7, М., 1976.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА СОСТАВ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНА ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1977

Исследовано влияние кислотности на состав твердофазного соединения: анион фосфорномолибденовой гетерополикислоты—катион основного красителя. В качестве последнего использован кристаллический фиолетовый (КФ). Установлено, что в зависимости от кислотности исследуемого раствора в интервале $\ln \text{HNO}_3$ —рН 1,7 образуются ионные ассоциаты состава: $(\text{КФ})_3\text{ФМК}$, $(\text{КФ})_5\text{ФМК}$ и $(\text{КФ})_7\text{ФМК}$. При постоянной кислотности аналогичное изменение состава исследуемого соединения наблюдается также при последовательном снижении концентрации фосфат-иона.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее было установлено [1], что при взаимодействии фосфоромолибдат-аниона (ФМА) с катионом основного красителя кристаллического фиолетового (КФ), образуются ионные ассоциаты различного состава. При сравнительно высоких концентрациях фосфат-иона выделяется соединение $(\text{КФ})_3\text{ФМА}$, содержащее 3 катиона реагента-красителя. Из разбавленных растворов фосфата выделяется твердофазное соединение, содержащее семь катионов красителя $(\text{КФ})_7\text{ФМА}$. Это различие было объяснено изменением состава самой фосфорномолибденовой гетерополикислоты, точнее, изменением состава исходной фосфорной кислоты вследствие ее ступенчатой гидратации.



Сдвиг равновесий (1) и (2) вправо, естественно, зависит не только от разбавления раствора фосфата, но и от его кислотности, с повышением которой гидратация будет подавляться. Для экспериментального подтверждения этого предположения следовало детально изучить влияние кислотности на равновесия (1) и (2), определить составы образующихся при этом соединений и установить оптимальные условия их образования.

Экспериментальная часть

Реагенты и методика исследования. Используются:

0,2 М водный раствор NaH_2PO_4 («ч.»), стандартизированный гравиметрически; 0,12М свежеприготовленный водный раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»); 0,1% водный раствор основного красителя кристаллического фиолетового («ч.д.а»).

Растворы нужной концентрации были получены разбавлением исходных дистиллированной водой. Все растворы хранились в полиэтиленовой посуде.

Были применены азотная кислота («ос.ч.») и ацетон («ч.д.а.»).

Методика исследования описана ранее [2]. О степени связывания фосфат-иона в соединении КФ-ФМК судили по оптической плотности (ОП) их ацетоновых растворов. Последняя измерялась на спектрофотометре СФ-4А ($\lambda = 595 \text{ нм}$), а равновесные значения рН водных растворов—на потенциометре ЛПУ-01.

Влияние кислотности на состав фосфоромолибдата КФ.

Следует отметить, что подобная зависимость изучалась и другими авторами, но при одной определенной концентрации молибдат-иона. Однако наши предварительные опыты показали, что практически полного связывания фосфат-иона в соединение КФ-ФМК можно достичь при различной кислотности, если одновременно регулировать и концентрацию молибдат-иона. Последнее представляет интерес для разработки соответствующего метода количественного определения фосфат-иона, установления более широкой области оптимальной кислотности, а также четкого определения возможности повышения чувствительности определения микрограммовых количеств фосфат-иона.

Приведенные на рис. 1 результаты экспериментов, проведенных с вышеуказанной целью, свидетельствуют о том, что с повышением кислотности исследуемого раствора понижается мольный коэффициент погашения (ϵ) ацетоновых растворов соответствующего ионного ассоциата КФ-ФМК. Переход от слабых растворов (рН 1,4—1,7, кр. 3) к более кислым (рН 0,8—1,1, кр. 2 и рН 0,0—0,3 кр. 1) приводит к снижению величины мольного коэффициента погашения ацетоновых растворов соединения КФ-ФМК $\epsilon = 5,8 \cdot 10^5$ (кр. 3), $\epsilon = 5 \cdot 10^5$ (кр. 2) и $\epsilon = 3 \cdot 10^5$ (кр. 1). Последнее значение мольного коэффициента сохраняется неизменным при дальнейшем повышении кислотности и одновременном увеличении концентрации молибдат-иона. Понижение кислотности (рН 1,7—1,8) приводит к уменьшению ϵ ацетоновых растворов, что, очевидно, обуславливается как разложением фосфоромолибденовой кислоты, так и необходимостью снизить концентрацию молибдата натрия, иначе при этих условиях образуется простая соль молибдата с КФ*.

Результаты изучения зависимости выхода соединения КФ-ФМК от концентрации реагента-красителя показали, что ее дальнейшее по-

* В избранных нами условиях ОП «холостых» растворов не превышала 0,05.

вышенне при соответствующих кислотностях не приводит к росту мольного коэффициента погашения исследуемого соединения КФ-ФМК.

Ацетоновые растворы выделенных при этом осадков имеют идентичные электронные спектры ($\lambda_{\max} = 595 \text{ нм}$), т. е. спектры однозарядной формы КФ.

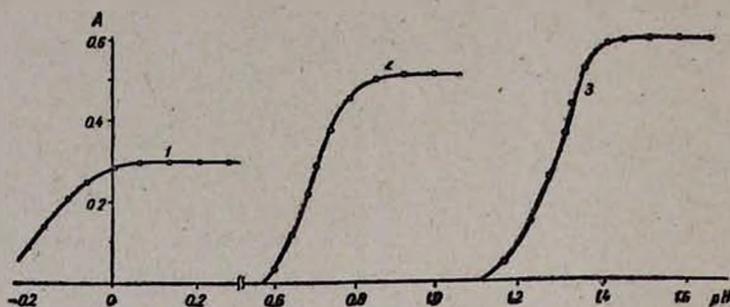


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия $[\text{MoO}_4^{2-}]$ ($\text{г-ион/л} \cdot 10^3$): 1 — 18, 2 — 1,2, 3 — 0,525. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$, $[\text{КФ}] = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль/л}$, $b = 0,1 \text{ см}$, $\lambda = 595 \text{ нм}$.

На основании вышеизложенного можно прийти к выводу, что изменение в ацетоновых растворах КФ-ФМК (полученных при различной кислотности) имеет место благодаря тому, что как в образовании ФМК, так и КФ-ФМК принимают участие различно гидратированные формы фосфорной кислоты, т. е. соединения различного состава.

Состав образующихся соединений и условия, оптимальные для их образования

Для определения соотношения основных компонентов (КФ и ФМК) в исследуемых многокомпонентных соединениях был использован метод изомольных серий. При этом были поставлены серии опытов с различными суммарными концентрациями. Результаты приведены в таблице.

Таблица
Состав выделенных КФ-ФМК соединений при различных кислотностях и суммарных концентрациях компонентов

pH	$[\text{ФМК}] + [\text{КФ}] \cdot 10^5 \text{ М}$	КФ : ФМК
0,1	5,0—47,5	3 : 1
1,0	1,9—9,5	5 : 1
1,0	19—47,5	3 : 1
1,5	0,9	7 : 1
1,5	1,8—18	5 : 1

Соотношение компонентов в соединении, выделенном из растворов с рН 0,1 независимо от суммарных концентраций, равно 3:1. В менее кислых растворах это соотношение увеличивается до 5:1 (рН 1,0) и 7:1 (рН 1,5). Соответствующие графические зависимости характеризуются достаточно четкими экстремумами (рис. 2).

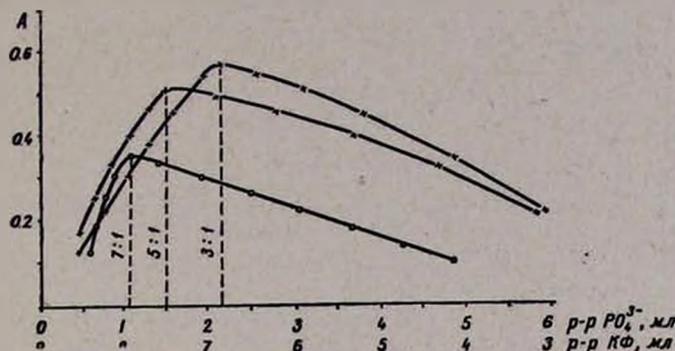


Рис. 2. Изомольные серии системы КФ—ФМК: 1 — $\sum [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{КФ}] = 9,0 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, рН 1,5, $b = 1,0$ см, 2 — $\sum [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{КФ}] = 1,9 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, рН 1,0, $b = 0,5$ см; 3 — $\sum [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{КФ}] = 3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, рН 0,1; ацетоновые растворы, разбавленные 3 раза, $b = 0,1$ см.

Полученные результаты весьма убедительно подтверждают вышеизложенные объяснения химизма влияния кислотности.

Как показывают приведенные в таблице данные, при постоянной кислотности соотношение компонентов зависит также от концентрации фосфат-иона, а именно, увеличивается с уменьшением последней.

Из вышеизложенного следует, что факт образования в рассматриваемой системе КФ—ФМК соединений различного состава требует определения пределов концентрации фосфат-иона, при которых четко образуется только лишь одно из упомянутых соединений постоянного состава, обладающее постоянным мольным коэффициентом погашения.

С этой целью была изучена зависимость ОП ацетоновых растворов соединений КФ—ФМК от концентрации фосфат-иона при вышеуказанных кислотностях и концентрациях молибдата натрия (рис. 3).

Протяженность каждого горизонтального участка указывает на область образования соединения постоянного определенного состава. Об этом свидетельствует указанное на ординате значение мольного коэффициента погашения. Поскольку мольный коэффициент светопоглощения ацетоновых растворов КФ был определен нами ранее [1], то, зная эту величину, легко можно определить отношение катиона КФ и

ФМК в данном соединении. При кислотности исследуемого раствора, равной рН 0,1, в интервале концентрации фосфат-иона $6 \cdot 10^{-7}$ М — $5 \cdot 10^{-5}$ М образуется соединение с соотношением компонентов (КФ:ФМК) = 3:1 (прямая 1).

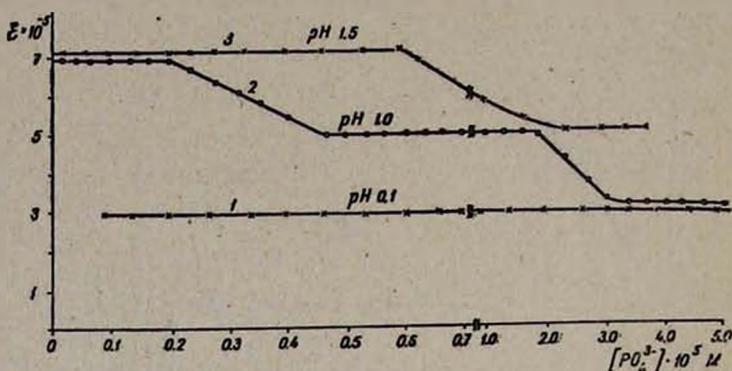
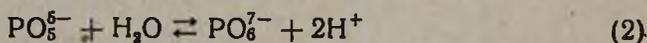
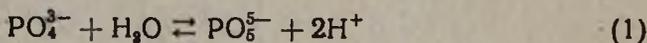


Рис. 3. Зависимость ϵ ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона. [КФ] = $2,45 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, 1 — рН 0,1, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; 2 — рН 1,0; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; 3 — рН 1,5 $[\text{MoO}_4^{2-}] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Понижение кислотности до рН 1,0 значительно сужает область образования соединения указанного состава ($3 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ М). Одновременно на этой ломаной 2 наблюдается заметный интервал концентраций фосфат-иона, свидетельствующий об образовании индивидуальных соединений (КФ)₅ФМ ($4,5 \cdot 10^{-6}$ М — $2 \cdot 10^{-5}$ М) и (КФ)₇ФМ ($1 \cdot 10^{-7}$ М — $2 \cdot 10^{-6}$ М).

При рН 1,5 значительно уменьшается интервал концентрации фосфат-иона, при котором выделяется твердофазное соединение (КФ)₅ФМК (ломаная 3) и достаточно расширяется область выделения (КФ)₇ФМК соединения ($1 \cdot 10^{-7}$ М — $6 \cdot 10^{-6}$ М).

Таким образом, образование соединения КФ-ФМК этого или иного состава находится в четкой зависимости также и от кислотности исследуемого раствора. Поскольку изучались растворы фосфат-иона довольно низких концентраций, то можно принять, что изменение претерпевают соответствующие анионы

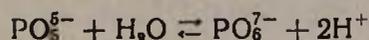
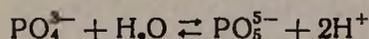


Сдвиг этих равновесий вправо при постоянной кислотности, естественно, зависит от степени разбавления фосфат-анионсодержащего раствора. На равновесия (1) и (2) должна влиять и кислотность среды. Повышение кислотности сдвинет равновесие в сторону образования PO_4^{3-} -аниона и соответственно гетерополисоединения соответствующего состава. Оба эти положения экспериментально подтверждаются.

ԹԹՎՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅՈՍՅՈՐԱՄՈՒԻԲԻԵՆԱԿԱՆ
ԹԹՎԻ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԻԱՆԻՈՆԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթվություն ազդեցությունը ֆոսֆորամոլիբդենական հետերոպոլիթթվի (ՖՄԹ) աղագույացման ընդունակության վրա, ելնելով վերջինի և բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ) փոխազդեցությունից առաջացող դժվարալուծ իոնական ասոցիատների ացետոնային լուծույթների օպտիկական խտության արժեքների մեծությունից: Պարզվել է, որ կախված ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիայից և լուծույթների թթվությունից, ֆոսֆորամոլիբդենական հետերոպոլիթթուն ընդունակ է առաջացնելու ինչպես կոորդինացիոն իմաստով ոչ հագեցած H_3PO_4 , այնպես էլ վերջինի և ջրի փոխազդեցության հետևանքով առաջացող կոորդինացիոն իմաստով առավել հագեցած H_5PO_5 և H_7PO_6 թթուները, համաձայն հետևյալ հավասարակշռությունների՝

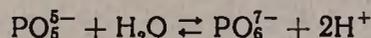
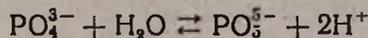


Թթվության որոշակի պայմաններում հաստատվել են ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիաների այն մարզերը, որտեղ առաջանում են որոշակի բաղադրության, այն է կոմպոնենտների՝ ԲՄ:ՖՄԹ—3:1, 5:1 և 7:1 հարաբերությանը և վերոհիշյալ թթուների հիմնայնությունը հաստատող իոնական ասոցիատներ:

THE INFLUENCE OF ACIDITY UPON THE COMPOSITION OF
PHOSPHOROMOLYBDIC ACID HETEROPOLYANION

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and Z. A. KARAPETIAN

The formation of solid ionic associates was established to be the result of the interaction between the basic dye crystal violet (CV) and phosphoromolybdic heteropolyacid (PMA). The formation of heteropolycompounds on the basis of H_3PO_4 , H_5PO_5 , H_7PO_6 acids has been found to depend on the acidity of the solutions and on the concentration of phosphate ions. The acids H_5PO_5 and H_7PO_6 were formed as a result of the chemical interaction between H_3PO_4 and H_2O as follows:



The ratio of component (CV:PMA) in the associates was 3:1, 5:1 and 7:1, stating the formation of PMA on the basis of acids H_3PO_4 , H_5PO_5 and H_7PO_6 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карпетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
2. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карпетян, ДАН Арм. ССР, 63, № 3, 168 (1976).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ

М. Н. ЧУМАЧЕНКО и Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 IV 1977

На основе пиролиза в слое углерода (сажи) в статистическом режиме в реакторе пробирочного типа разработан газо-хроматографический метод для определения кислорода в разнообразных фосфорорганических веществах. Доказано, что при этом создаются условия, обеспечивающие полноту превращения, т. к. элементный фосфор удаляется из зоны пиролиза.

Разработан микрометод определения кислорода в фосфорорганических веществах. Точность метода $\pm 0,2\%$ абс.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Основным затруднением при определении кислорода в фосфорорганических веществах методом Унтерцаухера [1] является дезактивация контактного слоя сажи (углерода) парами фосфора [2, 3]. Элементный фосфор, образующийся при термическом распаде фосфорорганических веществ, струей газа-носителя разносится по всему объему трубчатого реактора и оседает на контактном слое сажи, тем самым дезактивируя ее. Экспериментально было показано, что при этом выход окиси углерода значительно ниже содержания кислорода в веществе. Для предотвращения этого было предложено конденсировать пары фосфора [3] или для связывания фосфора проводить разложение фосфорорганических веществ в никелевой аппаратуре [2]. Это решение осложняет аппаратурное оформление метода и делает анализ ненадежным.

Однако, на наш взгляд, вследствие стадийности реакции термического распада эти предложения не могут разрешить проблему. При пиролизе фосфорорганических веществ в струе газа-носителя на контактный слой вымываются фосфорорганические продукты, образующиеся на ранних стадиях реакции, где претерпевают окончательный распад с выделением фосфора. Следовательно, избежать дезактивации сажи в реакторе трубчатого типа не представляется возможным.

Проведенный нами эксперимент [4] по пиролизу фосфорорганических веществ в статическом режиме по способу [5] показал, что в замкнутом объеме создаются условия для удаления фосфора из зоны реакции в момент его образования. Оптимальной замкнутой системой является пробирочный реактор, обеспечивающий возможность прове-

дения термического разложения вещества в слое углерода. При этом одновременно происходят три процесса—пиролиз исходного вещества, конверсия кислородсодержащих продуктов пиролиза в окись углерода и удаление фосфора из зоны пиролиза.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на ранее описанном приборе [6], состоящем из хроматографа ЛХМ-8МД (2 модель) и реактора, представляющего собой кварцевую пробирку, снабженную устройством для герметического ее закрывания [7].

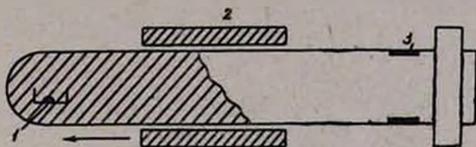


Рис. Схема проведения пиролиза: 1 — навеска вещества, 2 — электроды, 3 — возогнанный фосфор.

На рисунке показана схема проведения пиролиза. Анализируемое вещество помещается в слой углерода на дно кварцевой пробирки, реактор герметично закрывается. При этом газ-носитель по байпасной линии поступает на хроматографическую часть прибора. Пиролиз проводится путем медленного продвижения электродов (1150°) в сторону навески. В процессе проведения пиролиза образующийся фосфор в виду своей летучести возгоняется на холодную часть пробирки. Конденсации фосфора способствует и охлаждение (сжатым воздухом) места стыка пробирки с металлическим корпусом реактора, что исключает возможность дезактивации контактного слоя (углерода). После окончания пиролиза (8—10 мин) газообразные продукты элюируются из реактора на хроматографическую колонку и детектор. Измерение окиси углерода проводилось по высоте пика. Константы прибора устанавливались по лауриновой кислоте. Расчет результатов анализа на кислород в веществах проводился методом сравнения со стандартным веществом при измерении высоты пика (мм) окиси углерода по хроматограмме. В начале рабочего дня (после проверки готовности прибора к работе) анализировали две навески стандартного вещества и определяли константу прибора (K) по формуле

$$K = \frac{B \cdot A}{h \cdot 100}$$

где B — содержание кислорода в стандартном веществе, %; a — навеска вещества, мг; h — высота пика, мм.

Как видно из формулы, K соответствует количеству окиси углерода, приходящемуся на 1 мм высоты, т. е. отражает чувствительность прибора.

Содержание кислорода (X, %) в анализируемом веществе рассчитывалось по формуле

$$X = \frac{K_{\text{ср}} \cdot h}{a} \cdot 100$$

Для анализа с точностью $\pm 0,2\%$ абс. необходимо, чтобы K прибора отличались не более, чем на 2 единицы третьего численного знака. Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, K прибора, установленные по лауриновой и диметилфосфиновой кислоте, совпадают, что может служить прямым доказательством полного удаления фосфора из зоны пиролиза.

Таблица 1

Определение K прибора по лауриновой ($O=15,98\%$) и диметилфосфиновой кислотам ($O=34,05\%$)

Вещество	Навеска, мг	K прибора	K среднее
Лауриновая кислота $C_{12}H_{24}O_2$	0,785	0,0003482	0,0003491
	0,905	0,0003500	
	0,325	0,0003486	
	0,509	0,0003494	0,0003490
	0,615	0,0003476	
	0,671	0,0003500	
Диметилфосфиновая кислота C_2H_7OP	0,705	0,0003468	0,0003480
	0,730	0,0003492	
	0,544	0,0003448	0,0003456
	0,389	0,0003464	
	0,841	0,0003479	0,0003458
	0,413	0,0003479	

В табл. 2 приведены результаты анализа некоторых из проанализированных нами веществ. Как видим, результаты анализа совпадают с вычисленными в пределах $\pm 0,2\%$ абс., независимо от содержания фосфора в веществе. Стандартное отклонение, рассчитанное в результате анализа 10 навесок диметилфосфиновой кислоты ($O=34,05\%$) при $\bar{X}=34,04$, равно 0,0358. Время анализа 15—20 мин. Расход вещества на анализ от 1 до 0,300 мг.

На основании проведенного эксперимента очевидно, что при определении кислорода в фосфорорганических веществах оптимальным условием является статический режим в реакторе пробирочного типа.

Пиролиз в статическом режиме имеет еще то преимущество перед пиролизом в динамическом режиме, что контакт органического вещества с деструктурирующим агентом увеличивается во много раз, а время проведения анализа сокращается.

Таблица 2

Определение кислорода в фосфорорганических веществах

Вещество	Навеска, мг	Кислород, абс. %		Ошибка
		вычислено	найдено	
Пикрат эфира аминоксилфосфиявой кислоты $C_{20}H_4N_8P_2O_{20}$	1,621 1,526	38,35	38,27 38,42	-0,08 +0,07
3-Фенилкарбэтоксиметилфосфорилит $C_{22}H_{21}O_2P$	0,625 0,657		9,19	9,31 9,25
Дифенилфосфиновая кислота $C_{12}H_{11}O_2P$	1,371 1,526	14,66	14,64 14,58	-0,02 -0,08
Винилфенилфосфиновая кислота $C_8H_9O_2P$	1,252 1,075		19,03	19,16 18,98
Диметилфосфиновая кислота $C_2H_7O_2P$	1,705 1,698	34,05	33,98 34,10	-0,07 +0,05
n-Трибутилфосфат $C_{12}H_{27}O_4P$	1,987 2,006		24,03	24,20 23,94
Этиловый эфир диэтиламинилглицинфос- фиявой кислоты $C_8H_{16}N_2O_2P$	2,375 2,625	20,59	20,82 20,47	+0,23 -0,12
Диэтиловый эфир (N-метилсульфонил)- амидофосфорной кислоты $C_5H_{14}O_3SPN$	2,062 2,254		34,60	34,88 34,58
Ди-n-бромфенилфосфиновая кислота $C_{12}H_8Br_2O_4P$	1,452 1,425	15,68	15,69 15,45	+0,01 -0,23
Динитрофенилфосфиновая кислота $C_{12}H_8N_2O_8P$	1,565 1,503		37,63	37,79 37,53
Диалкиламмониевая соль дифенилфосфи- новой кислоты $C_{10}H_{16}O_2NP$	1,462 1,472	14,31	14,52 14,25	+0,21 -0,06
бис-Динизопропилтиофосфондисульфид $C_{12}H_{20}S_4P_2$	1,487 1,502		15,01	14,89 15,09
Фосфотаноламин $C_2H_5O_2NP$	1,889 1,493	45,39	45,40 45,29	+0,01 -0,15
Трифенилфосфат $(C_6H_5O)_2PO$	1,341 1,330		19,61	19,80 19,48
o-Фосфотреонин $C_4H_{10}O_6NP$	1,614 1,434	48,25	48,18 48,31	-0,07 +0,06

ԹԹՎԱՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖՈՍՖՈՐՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ն. ՉՈՒՄԱՋԵՆԿՈ և Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ

Մշակված է ֆոսֆորօրգանական միացություններում թթվածնի որոշման գազ-քրոմատոգրաֆիկ մեթոդը, ստատիկ պայմաններում ածխածնի շերտում պիրոլիզի միջոցով: Ցույց է տրված, որ ֆոսֆորօրգանական միացությունների պիրոլիզի ժամանակ, էլեմենտար ֆոսֆորի հեռացման շնորհիվ ստեղծվում են պայմաններ, թթվածին պարունակող միացություններին (CO_2 , H_2O) ամբողջությամբ վերածվելու ածխածնի օքսիդի (CO): Մշակված է ֆոսֆոր-

օրգանական միացություններում ֆոսֆորի որոշման միկրոանալիզի մեթոդի Մեթոդի բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,2\%$ է, անալիզի տևողությունը 20 րոպե է:

DETERMINATION OF OXYGEN IN ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING PHOSPHORUS

M. N. CHOUMACHENKO and G. Ts. VARTERESSIAN

A gas chromatographical method has been worked out for the determination of oxygen in organic compounds which contain phosphorous by subjecting the sample to pyrolysis on a carbon film under static conditions. The duration of the experiment is 20 minutes with an absolute error of $\pm 0,2\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. *Unterzaucher*, Anal. Chem. Acta, **77**, 584 (1952).
2. F. *Ehrenberger*, S. *Gorbach*, W. *Mann*, Z. anal. chem., **168**, 242 (1963).
3. B. *Holt*, Anal. Chem., **37**, 771 (1965).
4. Մ. Ն. Շումաչենկո, Գ. Շ. Վարդերեսյան, Մ. Վ. Եգորուշկինա, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, стр. 1346.
5. Մ. Ն. Շումաչենկո, Գ. Շ. Վարդերեսյան, Тезисы докл. XVIII научно-технич. конф. проф-препод. состава вузов Закавказья, Изд. ЕрПИ, Ереван, 1975, стр. 34.
6. Մ. Ն. Շումաչենկո, Գ. Շ. Վարդերեսյան, Մ. Վ. Եգորուշկինա, ЖАХ, **31**, 1533 (1976).
7. А. М. *Покровский*, М. Н. *Чумаченко*, Зав. лаб., **34**, 414 (1973).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.589+547.566

О РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С
 МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И ДИЭТАНОЛАМИНОМ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН и К. И. ТУМАНЯН
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 29 VI 1977

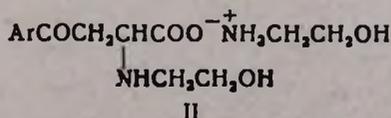
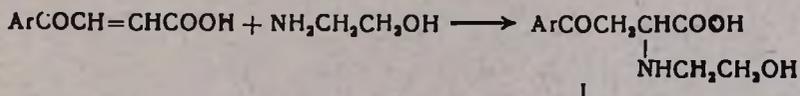
Реакция β-ароилакриловых кислот с моноэтанолламином приводит к образованию β-ароил-α-(2-оксиэтиламино)пропионовых кислот или их солей с моноэтанолламином.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

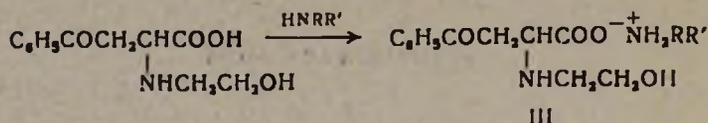
Реакции β-ароилакриловых кислот с соединениями, имеющими две реакционноспособные нуклеофильные группы, мало изучены. Исследование реакции присоединения по двойной связи β-ароилакриловых кислот моно- и диэтанолламинов может представить интерес, поскольку известно, что как спирты, так и амины способны взаимодействовать с двойной связью этих кислот [1].

Нужно было полагать, что в отсутствие катализаторов моноэтанолламин образует с β-ароилакриловыми кислотами производные α-амино-β-ароилпропионовых кислот. Нашими опытами было показано, что в зависимости от экспериментальных условий образуются α-аминокислоты I или их соли II. При проведении реакции в воде при комнатной температуре через 2—3 дня выпадают осадки аминокислот I. Согласно данным ИКС, они являются внутренними солями, поскольку в их спектрах не имеется полос поглощения кислотной карбонильной группы, однако присутствуют полосы поглощения, характерные для солей аминов.

Взаимодействие β-ароилакриловых кислот с избытком моноэтанолламина приводит к образованию солей II. Те же соли были получены из α-аминокислот I и моноэтанолламина.

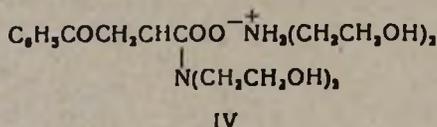


Осуществлены также реакции аминокислот I с метил- и диэтиламинами и получены соли III.



а) R=H, R'=CH₃; б) R=R'=C₂H₅

В отличие от моноэтаноламина диэтаноламин не вошел в реакцию с β-ароилакриловыми кислотами при комнатной температуре. Реакцию не удалось осуществить и в присутствии эквимольных количеств едкого кали. Нагреванием β-бензоилакриловой кислоты с диэтаноламином на водяной бане была получена соль IV. Различие в поведении моно- и диэтаноламина можно объяснить стерическими затруднениями.



Необходимо отметить, что при изучении реакций β-ароилакриловых кислот с различными аминами ранее не было замечено образования солей аминов. Помимо α-аминокислот, были получены амиды в реакциях с высококипящими аминами [2, 3].

Экспериментальная часть

Хроматографирование солей проводили на силуфоле в системе спирт—дистиллированная вода, 1:1. ИК спектры получили на приборе UR-10 (KBr).

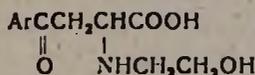
β-Ароил-α-(2-оксиэтиламино)пропионовые кислоты (I). К суспензии 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты в 10 мл воды добавили 0,63 г (0,012 моля) моноэтаноламина. Реакционную смесь выдерживали 2—3 дня при комнатной температуре. Образовавшийся объемистый осадок I отфильтровали, промыли водой и очистили перекристаллизацией из растворителей, указанных в таблице. ИК спектр, см⁻¹: 1680—1660 (C=O кетон), 2600—2000 (>NH_2^+), 3140, 3290—3230 (-NH₂).

Гидрохлориды получили действием раствора хлористого водорода в метаноле на аминокислоты I при комнатной температуре.

Взаимодействие β-бензоилакриловой кислоты с моноэтаноламином или диэтаноламином при нагревании. К суспензии 1,76 г (0,01 моля) β-бензоилакриловой кислоты в 10 мл воды добавили 0,02 моля моноэтаноламина или диэтаноламина, реакционную смесь нагревали на водяной бане досуха. Маслообразный остаток обработали эфиром,

затем ацетоном. образовавшиеся гигроскопичные кристаллы высушили в эксикаторе, получили соль II с т. пл. 260—262°, выход 53%. Найдено %: N 9,31. C₁₄H₂₂N₂O₅. Вычислено %: N 9,39 и соль IV с выходом 51%, R_f 0,85. Найдено %: N 6,84. C₁₈H₃₀N₂O₇. Вычислено %: N 7,30.

Таблица



Ar	Выход, %	Т. пл., °С растворитель для кристал- лизации	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., °С гидро- хлорида
			С	Н	N	С	Н	N	
C ₆ H ₅	86	145—146 спирт—ацетон	61,18	6,01	6,17	61,17	6,36	5,90	139
p-CH ₃ C ₆ H ₄	91	168—170 спирт—метанол	62,19	6,90	6,01	62,14	6,80	5,57	152—153
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	93	172—173 спирт—ацетон	58,04	6,33	5,30	58,42	6,41	5,24	92—93
	87	121—123 спирт—эфир— ацетон	64,42	7,29	5,25	64,74	7,53	4,97	— гигро- скопич.

Взаимодействие β-бензоил-α-(2-оксиэтиламино)пропионовой кислоты с аминами. К 1,76 г (0,005 моля) кислоты I (Ar = C₆H₅) добавили 0,01 г соответствующего амина, после чего реакцию смесь нагревали 2 часа на водяной бане. Образовавшиеся вязкие соли многократно обрабатывали сухим эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Получили соль II с выходом 78%, R_f 0,85. Найдено %: N 9,70. C₁₄H₂₂N₂O₅. Вычислено %: N 9,39; соль III а с выходом 90%, R_f 0,83. Найдено %: N 9,94. C₁₃H₂₀N₂O₄. Вычислено %: N 10,45, а также соль IIIб с выходом 82%, R_f 0,85. Найдено %: N 9,22. C₁₆H₂₆N₂O₄. Вычислено %: N 9,09.

ՄՈՆՈ- Լ ԴԻԷՔԱՆՈՒԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ
β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱՔՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԱՎԱՆ, Ռ. Ջ. ԿԱԶԻԿՅԱՆ Լ Կ. Ի. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ էքսպերիմենտալ պայմաններից կախված β-արոիլ-ակրիլաթթուների և մոնոէթանոլամինի ռեակցիան բերում է β-արոիլ-α-(2-օքսիէթիլ)ամինոպրոպիոնաթթուների կամ նրանց աղերի առաջացմանը:

ON THE REACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS WITH
MONOETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE

S. G. AGHBALIAN, R. J. KHACHIKIAN and K. I. TUMANIAN

It has been shown that the interaction of β -aroylacrylic acids with monoethanolamine leads to the formation of β -aroyl- α -(2-oxyethyl)amino-propionic acids or their salts, depending on the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
2. M. M. Fraser, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2245.
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2152.

СИНТЕЗ γ -ЛАКТОНОВ 2,7-ДИАЛКИЛ-2-АМИНО-5-ОКСИ-
 ОКТАН-1,8-ДИОВЫХ КИСЛОТ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. А. МАНУКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

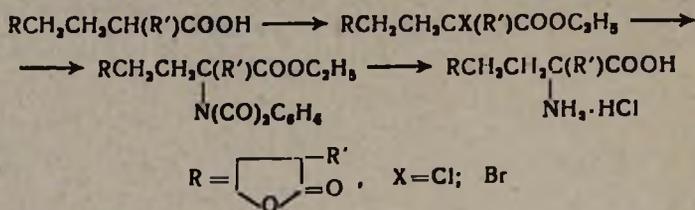
Поступило 16 V 1977

Из этиловых эфиров γ -лактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот получены соответствующие аминоклактонокислоты.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее [1, 2] было установлено, что 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты легко подвергаются каталитической или термической циклизации, образуя соответствующие лактонокислоты. Было показано также, что от названных непредельных кислот можно легко перейти к непредельным диаминокарбоновым кислотам. Представляло определенный интерес совмещением этих данных получить аминокислоты, содержащие лактонную группировку. Соединения такого типа в литературе известны [3, 4]. Разработанный нами метод позволяет синтезировать α -аминокислоты с заместителями в различных положениях. С этой целью 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты по методике [1] превращались в γ -лактоны, которые хлористым тионилом переводились в хлорангидриды. Взаимодействием последних с PCl_5 или PBr_5 с последующей обработкой этиловым спиртом получены этиловые эфиры γ -лактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот. В ИК спектре последних обнаружены полосы поглощения сложноэфирного и лактонного карбониллов при 1745 и 1780, а также C—O—C при 1050—1200 cm^{-1} . Наличие лактонного цикла доказано также титрованием 0,1 *n* щелочью при нагревании в присутствии фенолфталеина.

Указанные эфиролактоны реакцией Габриэля превращены в фталиимидные производные, последние без дополнительной очистки гидролизом смесью уксусной и соляной кислот переведены в хлористоводородные соли γ -лактонов 2,7-диалкил-2-амино-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот. Чистота полученных солей контролировалась с помощью бумажной хроматографии. В ИК спектрах хлористоводородных солей обнаружены полосы поглощения при 1600 (NH_3), 1706 (нейон. COOH группа), 1760 cm^{-1} (лактон. карбонил), а также деформационные колебания C—OH при 1250 cm^{-1} .



Экспериментальная часть

Этиловый эфир γ -лактона 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовой кислоты. Смесь 0,01 моля γ -лактона 2,7-диалкил-4-оксиоктан-1,8-диовой кислоты, 30 мл абс. бензола и 0,01 моля хлористого тионила нагревали на водяной бане 2 часа. Отгоняли бензол, остаток перегоняли в вакууме. 0,01 моля хлорангидрида, 0,02 моля PCl_5 или PBr_5 нагревали при 140—150° 4 часа. Отгоняли треххлористый или трехбромистый фосфор и к остатку приливали избыток абс. этилового спирта. Спирт отгоняли, остаток фракционировали (табл. 1).

Таблица 1

Этиловые эфиры γ -монолактонов 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот

R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Hal	C	H	Hal
C ₂ H ₅	Cl	80	170—172	1,0697	1,4520	57,50	7,70	11,89	57,80	7,84	12,20
C ₃ H ₇	Cl	78	176—178	1,0621	1,4583	60,53	8,35	10,93	60,27	8,40	11,15
C ₄ H ₉	Cl	76	182—184	1,0542	1,4650	61,95	9,18	9,70	62,30	8,90	10,20
C ₅ H ₁₁	Cl	73	194—196	1,0350	1,4681	63,75	9,10	9,15	64,08	9,35	9,48
изо-C ₅ H ₁₁	Cl	70	188—190	1,0325	1,4642	64,28	9,50	9,21	64,08	9,35	9,48
C ₂ H ₅	Br	72	180—182	1,2423	1,4700	50,35	6,80	23,57	50,49	6,56	23,88
C ₄ H ₉	Br	74	198—200	1,1682	1,4771	55,40	7,68	20,60	55,24	7,93	20,46

Таблица 2

Хлористоводородные соли γ -монолактонов 2,7-диалкиламино-5-оксиоктан-1,8-диовых кислот

R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C ₂ H ₅	80	104—106	51,30	7,55	4,85	12,90	51,52	7,87	5,00	12,70
C ₃ H ₇	78	109—111	54,38	8,80	4,30	11,10	54,63	8,45	4,55	11,54
C ₄ H ₉	82	113—115	56,94	8,65	4,10	10,21	57,22	8,94	4,17	10,58
C ₅ H ₁₁	79	128—130	59,20	9,57	3,75	9,48	59,42	9,35	3,85	9,76
изо-C ₅ H ₁₁	77	134—136	59,60	9,60	3,80	9,90	59,42	9,35	3,85	9,76

Хлористоводородная соль γ -лактона 2,7-диалкил-2-амино-5-оксооктан-1,8-диовой кислоты. 0,01 моля этилового эфира γ -лактона 2,7-диалкил-2-галоген-5-оксооктан-1,8-диовой кислоты, 30 мл сухого диметилформамида и 0,01 моля фталимида калия нагревали при 120—130° 10 час., охлаждали, отфильтровывали, хлороформ отгоняли. Фталимидное производное гидролизовали кипячением со смесью соляной и уксусной кислот в течение 8 час. Водный слой выпаривали, образовавшуюся хлористоводородную соль промывали эфиром и высушивали (табл. 2). Хлористоводородные соли, полученные из бромлактонов и хлорлактонов, идентичны.

2,7-ԴԻԱԿԻԼ-2-ԱՄԻՆԱ-5-ՕՔՍԻՕԿՏԱՆ-1,8-ԴԻԹԹՈՒ
 γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-2-հալոգեն-5-օքսիօկտան-1,8-դիթթոնների γ -լակտոններից ստացվել են համապատասխան ամինալակտոնաթթուները: Ելային γ -լակտոնաթթուներից ստացվել են 2,7-դիալկիլ-4-օկտեն-1,8-դիթթոններից:

SYNTHESIS OF γ -LACTONES OF 2,7-DIALKYL-2-AMINO-5-HYDROXYOCTANE-1,8-DICARBOXYLIC ACIDS

A. H. HACHNAZARIAN, M. A. MANUKIAN and M. T. DANGHIAN

The title compounds have been prepared from the corresponding 2-halo- γ -lactones. The initial lactonoacids were obtained from 2,7-dialkyl-4-octene-1,2-dicarboxylic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР, № 301332, Бюлл. изобр. от 21.IV.1971.
2. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Бадалян, М. Т. Дангян, ХГС, 1971, 1590.
3. Ю. А. Берлин, Ю. П. Волков, М. Н. Колосов, М. М. Шемякин, ЖОХ, 33, 798 (1963).
4. S. Senoh, S. Imamoto, J. Maeno, Jamashita, Tetrah. Lett., 1964, 3431.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ЛIX. 2-АЛКИЛ(ФЕНИЛ)-12Ь-ФЕНИЛОКТАГИДРОИНДОЛО(2,3-а)- ХИНОЛИЗИНЫ

Ф. Р. ШИРОЯН и В. Т. АВЕТЯН

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

Поступило 17 II 1977

С целью изучения биологических свойств синтезированы замещенные в положении 2 октагидроиндолохинолизиновые основания с ангулярной фенильной группой. Рассмотрение ИК спектров и молекулярных моделей оснований I показало, что хинолизидиновый фрагмент в этих соединениях находится в *цис*-конформации, а углеводородные заместители занимают преимущественно экваториальное положение.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

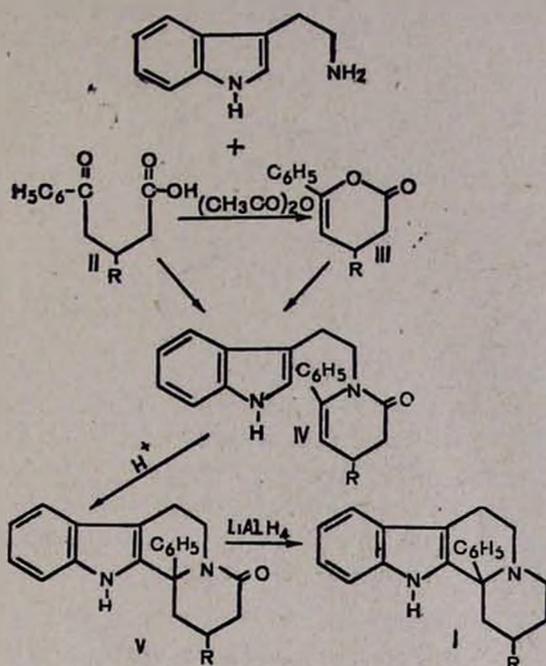
В литературе имеются сообщения о том, что некоторые замещенные октагидроиндолохинолизины с ангулярной метильной группой и *транс*-конфигурацией хинолизидинового ядра обладают высокой психофармакологической [1] и анальгезирующей [2] активностью. Известно также, что введение алкильного заместителя большего объема, чем метильный, в ангулярное положение приводит к изменению конфигурации хинолизидинового ядра [3]. Поэтому с целью изучения биологических свойств представлялось интересным получить замещенные в положении 2-индолохинолизиновые основания (I) с ангулярной фенильной группой и *цис*-конфигурацией хинолизидинового ядра.

Основания I получены по приведенной ниже схеме (стр. 171).

Кетокислоты (II, R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅) получены известными методами [4]. Ранее δ-эноллактоны синтезировались взаимодействием кетокислот с хлористым тионилем [1]. Однако этим путем лактоны III не получились и для их синтеза был применен способ, описанный в [5], причем лактон III (R=C₂H₅) синтезирован нами впервые. Применение этого способа для получения III (R=C₆H₅) не увенчалось успехом.

Конденсация эквимольных количеств триптамина и кетокислот III в *m*-ксилоле в течение 7—8 час. привела к образованию енамидов IV, в ИК спектрах которых была обнаружена полоса поглощения при 1630—1635 см⁻¹, характерная для енамидной двойной связи, и поглощение при 1650—1660 см⁻¹, указывающее на наличие енамид-

ной карбонильной группы. Положительная цветная реакция Эрлиха свидетельствовала о свободном положении 2 в индольном ядре.



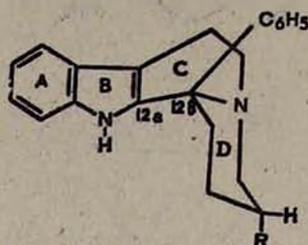
Циклизация енамидов IV в тетрациклические лактамы V осуществлялась кипячением их метанольных растворов, содержащих небольшое количество соляной кислоты. Осуществить синтез лактамов в одну стадию известным способом [6], путем продолжительного кипячения эквимольных количеств компонентов в *m*-ксилоле (24 часа), нам не удалось; во всех случаях были получены енамиды IV. В ИК спектрах V обнаружены полосы поглощения при 1650 и 3330 см^{-1} , характерные для амидной карбонильной и индольной иминогрупп.

Показано, что енамиды IV ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) могут быть получены также кипячением эквимольных количеств триптамина и лактонов III ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) в *m*-ксилоле в течение 7—8 час.

Лактамы V восстанавливались в конечные основания I алкомогидридом лития в тетрагидрофуране. Идентичность IV ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), а также V ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) и оснований I ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), полученных различными путями, подтверждена отсутствием депрессии температур плавления, сравнением ИК спектров и с помощью ТСХ.

Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что для оснований I наиболее вероятной является *цис*-конформация. *Цис*-конформацию хинолизидинового фрагмента подтверждает также отсутствие «больмановских» полос поглощения в ИК спектрах. Из двух возможных *цис*-конформаций наиболее благоприятной является конформа-

ция, в которой отсутствуют значительные пространственные взаимодействия, связь С-12а-С-12б аксиальна, фенильная группа аксиальна к кольцу С и экваториальна к кольцу D, а углеводородные заместители находятся преимущественно в экваториальном положении.



Фармакологические исследования некоторых солей 2-алкил-12b-фенилоктагидроиндоло (2,3-а)хинолизинов на изолированном семя выносящем протоке крысы в концентрации $1 \cdot 10^{15}$ г/мл показали, что изученные соединения не оказывают заметного симпатометягического действия. Препараты не оказывают также видимого влияния на поведение и температуру мышей, а в больших дозах вызывают небольшое понижение температуры и слабое каталептогенное действие.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрографе UR-20, ТСХ проводилась на Al_2O_3 II степени активности. Использовались модели системы Стюарта-Бриггса марки СРК.

2-Оксо-4-этил-6-фенил-2,3-дигидропирин (III, $R=C_2H_5$). Раствор 4 г (0,01 моля) кето кислоты II ($R=C_2H_5$) и 22 мл уксусного ангидрида кипятится 5 час., после чего уксусный ангидрид удалялся при уменьшенном давлении (водоструйный насос), а остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,8 г (76%) бесцветной жидкости с т. кип. $178-180^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,545. Найдено %: С 76,32; Н 4,78. $C_{13}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 76,47; Н 7,84. ПМР спектр (CCl_4 , TMS): δ 5,8 (1H, дублет, винильный протон), 7,2—7,8 (5H, мультиплет аром. протоны). ИК спектр, cm^{-1} : 1670 (C=C), 1740 (C=O), 1610 (аром. ядро).

N-[β -(Индолил-3-этил)]-4-алкил(фенил)-6-фенил-5,6-дегидропиперидоны-2 (IV). Раствор 3,4 г (0,02 моля) триптамина и 0,02 моля II в 130—140 мл м-ксилола кипятится в атмосфере азота 7—8 час. с обратным холодильником, соединенным склбкой через водоотделитель, до полного прекращения выделения влаги. Затем отгонялось около 70—80 мл ксилола и из остатка осаждался енамид прибавлением двойного объема петролейного эфира. Выделившиеся кристаллы отфильтровывались, промывались несколько раз эфиром и перекристаллизовывались из смеси бензол-метанол (10:1).

В случае IV ($R=C_6H_5$) после удаления указанного количества ксилола обычно осаждалась часть кристаллического енамида. После фильтрования из оставшегося раствора выделялась основная часть енамида прибавлением двойного объема петролейного эфира.

Выходы и константы енамидов IV приведены в табл. 1.

Таблица 1

Е н а м и д ы IV

IV, R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
			C	H	N	C	H	N	
CH_3	66,8	175—177	79,56	6,58	8,49	80,00	6,66	8,48	0,63
C_2H_5	78,5	180—182	80,54	7,44	8,40	80,23	6,97	8,14	0,73
C_6H_5	68,0	166—168	83,32	7,04	7,67	82,65	6,82	7,95	0,69

* ТСХ в системе бензол—спирт (10:1).

Аналогичным образом из 3,4 г (0,02 моля) триптамина и 0,02 моля III ($R=CH_3, C_2H_5$) в 130 мл *m*-ксилола получены енамиды IV ($R=CH_3, C_2H_5$) с выходами 84 и 65%, соответственно. Т. пл. 177—179, 182—184°. ТСХ (бензол-спирт, 10:1), R_f 0,63 и 0,73. Температуры плавления смешанных проб с вышеописанными образцами не дали депрессии.

2-Алкил(фенил)-4-оксо-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндол(2,3-а)хинолизины (V). Раствор 0,01 моля енамида IV в 100—120 мл этанола, содержащего 2—2,5 мл конц. соляной кислоты, кипятился с обратным холодильником 5 час., после чего отгонялось около 50—60 мл этанола. При охлаждении оставшегося раствора выпадали кристаллы тетрациклического лактама V, которые отфильтровывались и промывались небольшим количеством этанола (табл. 2).

Таблица 2

Л а к т а м ы V

V, R	Выход, %	Т. пл. °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
			C	H	N	Cl	H	N	
CH_3	77,2	306—307	80,13	6,42	8,56	80,00	6,66	8,48	0,62
C_2H_5	63,6	278—280	80,47	6,74	8,02	80,23	6,97	8,14	0,73
C_6H_5	66,0	204—206	82,46	7,15	7,63	82,65	6,82	7,95	0,66

2-Алкил(фенил)-12b-фенил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндол(2,3-а)хинолизины (I). К раствору 2,5 г (0,06 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира при перемешивании в атмосфере азота прибавля-

лось 0,007 моля тетрациклического лактама V в 130 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 14 час., затем охлаждалась и разлагалась 10% раствором едкого натра. Осадок отфильтровывался, несколько раз промывался тетрагидрофураном и соединенный тетрагидрофурановый раствор после высушивания над едким кали обрабатывался эфирным раствором хлористого водорода. Свободное основание получалось обработкой водной суспензии гидрохлорида 2 н раствором аммиака. Выходы и константы оснований и их гидрохлоридов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основания I и их гидрохлориды

I, R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	Система растворителей	Гидрохлорид		
			C	H	N	C	H	N			Т. пл., °C	найде-но	вычис-лено
CH ₃	74	214—216	83,26	8,72	8,64	83,63	8,01	8,48	0,56	бензол—гептан (2:1)	320	9,93	10,07
C ₂ H ₅	68	238—240	83,78	7,33	8,52	83,54	7,59	8,86	0,54	"	320	10,08	9,70
C ₆ H ₅	63	168—172	85,34	7,12	7,78	85,71	6,88	7,40	0,74	бензол—спирт (5:1)	320	8,78	8,56

ԻՆԴՈԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LIX. 2-ԱԼԿԻԼ(ՖԵՆԻԼ)-12b-ՖԵՆԻԼՕԿՏԱԻԴՐՈԻՆՈԼՈ(2,3-a)ՔՐԻՆՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ և Վ. Տ. ԱՎԵՏՅԱՆ

Կենսաբանական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են անկուլենային ֆենիլ խումբ պարունակող 2-ալկիլ(ֆենիլ)օկտահիդրոինդոլա(2,3-a)-քինոլիզիններ: Ինֆրակարմիր սպեկտրների և մոլեկուլային մոդելների օգնությամբ ցույց է տրված, որ քինոլիզինային կորիզը ունի ցիս-կոնֆիգուրացիա, իսկ ալկիլ խմբերը գտնվում են հիմնականում էկվատորիալ դիրքում:

INDOLE DERIVATIVES

LIX. 2-ALKYL(PHENYL)-12b-PHENYL-OCTAHYDROINDOLO(2,3-a)-QUINOLIZINES

F. R. SHIROYAN and V. T. AVETIAN

The title compounds have been synthesized for biological investigation purposes. Their IR-spectra and molecular models show that the quinolizidine ring is found in the *cis*-configuration.

The substituents in the D-ring are found mainly in the equatorial position.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. Герм. пат. 2.321.520; [С. А. 80, 479643 (1974)].
3. Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян, Ю. А. Геворкян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 1025 (1968).
4. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1934, 1758; G. H. Jeffrey, A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1939, 446; W. T. Smith, P. G. Kort, J. Am. Chem. Soc., 72, 1877 (1950); Org. Syn., coll. 3, 591 (1955); A. Ali, R. D. Dasai, R. F. Huter, S. M. Muhammad, J. Chem. Soc., 1937, 1013.
5. M. Giroud, D. Molho, Bull. Soc. Chim. Et. 1970 (7), 2651.
6. Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 1049 (1968); A. Mondon, G. Hesselmeier, Chem. Ber., 92, 2552 (1959); S. Wawzonek, J. D. Hordstram, J. Med. Chem., 8, 265 (1965).

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭФИРОВ И АЛЛИЛАМИДА 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

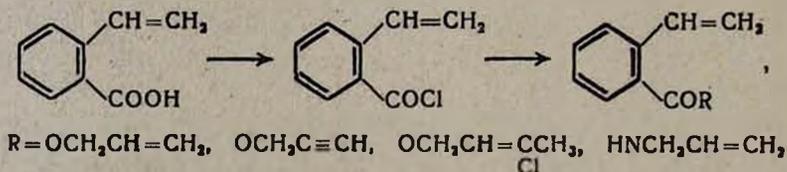
Поступило 11 V 1977

Осуществлен синтез аллилового, пропаргилового, γ -хлоркротилового эфиров и аллиламида 2-винилбензойной кислоты. Изучена их радикальная полимеризация, а также сополимеризация со стиролом. Показано, что образующиеся при этом гомополимеры и сополимеры обладают хорошей тепло- и термостойкостью.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В работе [1] описан синтез стиролов, содержащих в *п*-положении ненасыщенные группировки. Показано, что при анионной полимеризации этих мономеров образуются линейные, а при катионной и радикальной полимеризации — исключительно трехмерные полимеры.

В продолжение работ по синтезу и полимеризации производных 2-винилбензойной кислоты (2-ВБК) определенный интерес могут представить ненасыщенные эфиры и амиды 2-ВБК. С этой целью нами осуществлены синтез и полимеризация аллилового, пропаргилового, γ -хлоркротилового эфиров и аллиламида 2-ВБК, а также их сополимеризация со стиролом. Синтез указанных мономеров осуществляли действием хлористого тионила на 2-ВБК и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с соответствующими спиртами и аллиламином в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира по схеме [2]



Выходы и некоторые свойства синтезированных мономеров приведены в табл. 1.

Полимеризацию проводили в массе и растворе в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Как и следовало ожидать, при полимеризации в массе в течение первого часа наступает желатинизация с образованием трехмерных нерастворимых полимеров. Особенно легко подвергается струк-

турированию аллиламид 2-ВБК. Нужно отметить, что при полимеризации упомянутых мономеров в бензоле удается получить растворимые полимеры. Среди изученных мономеров самая высокая скорость полимеризации наблюдается у аллиламида. Эфирные производные 2-ВБК полимеризуются почти с одинаковой скоростью.

Выходы и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 1

Свойства ненасыщенных эфиров и аллиламида 3-ВБК

Мономер	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
Аллиловый эфир	81	86—88/1,5	1,5450	1,0732	76,72	6,45	—	—	76,50	6,38	—	—
Пропаргиловый эфир	77	98—99/1	1,5546	1,1071	77,01	5,01	—	—	77,34	5,28	—	—
γ-Хлоркритиловый эфир	76	127—129/2	1,5544	1,1619	61,15	4,47	—	14,75	60,90	4,20	—	15,15
Аллиламид	84	44—45	—	—	76,81	6,64	7,33	—	77,00	6,98	7,41	—

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров ненасыщенных эфиров и аллиламида 2-ВБК, полученных в 33 об. % бензола в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) ДАК при 80°; продолжительность реакции 14 час.

Мономер	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	Т. нач. разд. полимера, °С	Потеря веса при 350°, %
Аллиловый эфир 2-ВБК	67	0,17	300	6,5
Пропаргиловый эфир 2-ВБК	69	0,18	350	4,0
γ-Хлоркритиловый эфир 2-ВБК	57	0,12	200	37,0
Аллиламид 2-ВБК*	78	0,50	210	20,0
Полистирол	—	—	300	35,5

* Продолжительность реакции 30 мин.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) показал, что полученные полимеры устойчивы при нагревании на воздухе от 200 до 350° (рис. 1, табл. 2). Для сравнения определили также температуру начала разложения полистирола, полученного в аналогичных условиях, составившую 300°. Таким образом, можно отметить, что введение пропаргиловой группировки в положение 2 молекулы полистирола приводит к значительному повышению термостойкости полимера.

Сополимеризацию синтезированных мономеров со стиролом осуществляли при весовых соотношениях компонентов 1:1 в растворе

бензола. Состав полученных сополимеров вычисляли исходя из данных элементного анализа. ДТГА полученных сополимеров показал, что термостойкие продукты получают в случае сополимеров стирола с аллиловым и пропаргиловым эфирами, причем потеря веса при 350° составляет от 8 до 11% (рис. 2, табл. 3).

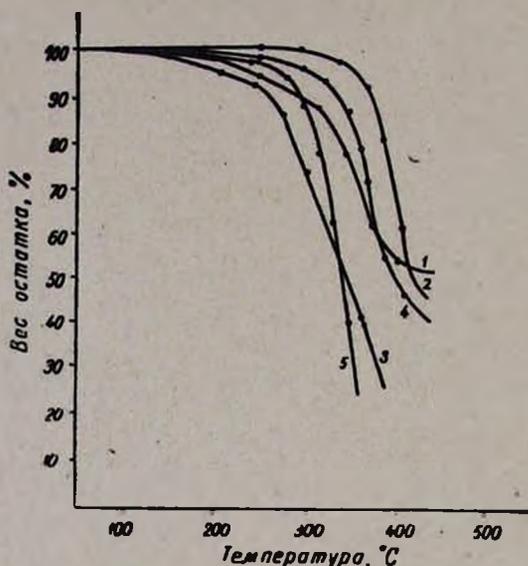


Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические кривые полимеров

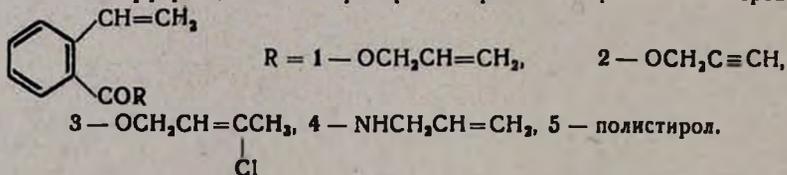


Таблица 3

Характеристика сополимеров стирола (M_1) и некоторых ненасыщенных производных 2-ВБК (M_2) при весовых соотношениях 1:1 в растворе бензола

(M_2)	Выход, %	$[\eta]$, дЛ/г	Т. начала разл., °С	Потеря веса при 350°, %	Содержание С, N и Cl, %	Содержание M_1 в сополимере, мол. %
Аллиловый эфир	71	0,16	320	11,0	С 84,70	71,52
Пропаргиловый эфир	75	0,18	330	8,0	С 84,41	61,48
γ -Хлоркротиловый эфир	69	0,15	290	27,0	Cl 9,32	53,05
Аллиламид	82	0,14	200	16,0	N 5,10	45,54

Полученные полимеры и сополимеры представляют белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах.

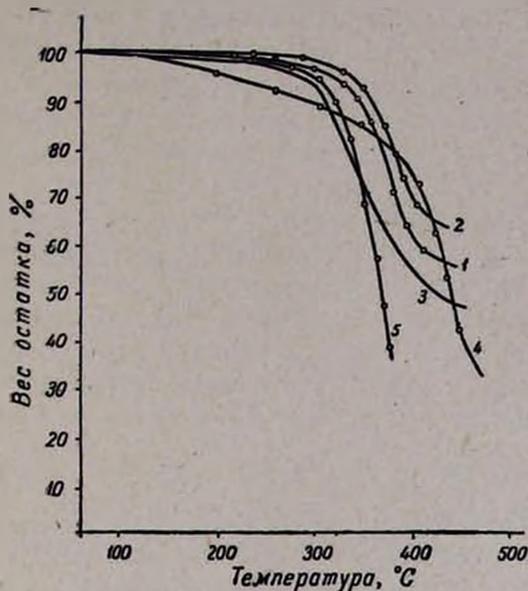
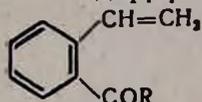


Рис. 2. Дифференциальные термогравиметрические кривые сополимеров



со стиролом. R=1 — $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 2 — $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$,

3 — $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$, 4 — $\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 5 — полистирол.

Экспериментальная часть

Аллиловый эфир 2-ВБК. К смеси 15 г (0,08 моля) аллилового спирта, 10 мл триэтиламина и 50 мл абс. эфира при охлаждении ледяной водой добавили 12,8 г (0,08 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 50 мл абс. эфира. На следующий день реакционную смесь отфильтровали от гидрохлорида триэтиламина, фильтрат промыли разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме.

Пропаргильовый и γ -хлоркротильовый эфиры 2-ВБК получали аналогичным образом.

Аллиламид 2-ВБК. К раствору 7,5 г (0,132 моля) аллиламина в 50 мл абс. эфира при охлаждении ледяной водой прибавили 11 г (0,065 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 50 мл абс. эфира. На следующий день отфильтровали смесь от гидрохлорида аллиламина, фильтрат промыли разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перекристаллизовали из бензола.

Полимеризацию синтезированных таким образом мономеров и их сополимеризацию со стиролом проводили ампульным методом в бен-

золе при 80° [3]. Мономеры, содержащие соответствующие количества инициатора и растворителя, предварительно освобождали от растворенных газов методом замораживания и оттаивания в вакууме продуванием азота, свободного от кислорода. Состав сополимеров определяли исходя из данных элементного анализа углерода, азота и хлора [4].

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда для толуольных растворов полимеров при 20°.

ДТГА полученных полимеров и сополимеров проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески образцов полимеров на воздухе (5°/мин) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры.

2-ՎԻՆԻԼԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼԻԼԱՄԻԴԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Դ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Իրականացված է 2-վինիլբենզոյական թթվի ալիլ, պրոպարգիլ, γ -քլորոկրոկլլերոտիլ էսթերների և ալիլամիդի սինթեզը: Ուսումնասիրված է նրանց ռադիկալային պոլիմերումը, ինչպես նաև համատեղ պոլիմերումը ստիրոլի հետ և ցույց է տրված, որ ստացված հոմոպոլիմերները և համապոլիմերները օժտված են լավ ջերմակայունությամբ:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME UNSATURATED ESTERS AND ALLYL AMIDE OF 2-VINYLBENZOIC ACID

G. M. POGHOSSIAN, T. G. KARAPETIAN, E. S. AVANESSIAN
and S. G. MATSOYAN

The synthesis of allyl, propargyl, γ -chlorocrotyl esters of 2-vinylbenzoic acid and of its allyl amide has been realized, their radical polymerization, as well as their copolymerization with styrene have been investigated and it was established that the polymers and copolymers obtained display good thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. F. D'Alelio, T. R. Hoffend, J. Polymer. Sci., A-1, 5, 1245 (1967).
2. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
3. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомоле. соед., Б, 12, 463 (1969).
4. А. М. Таропцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 4-ВИНИЛБЕНЗИЛИДЕНАМИНОВ

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

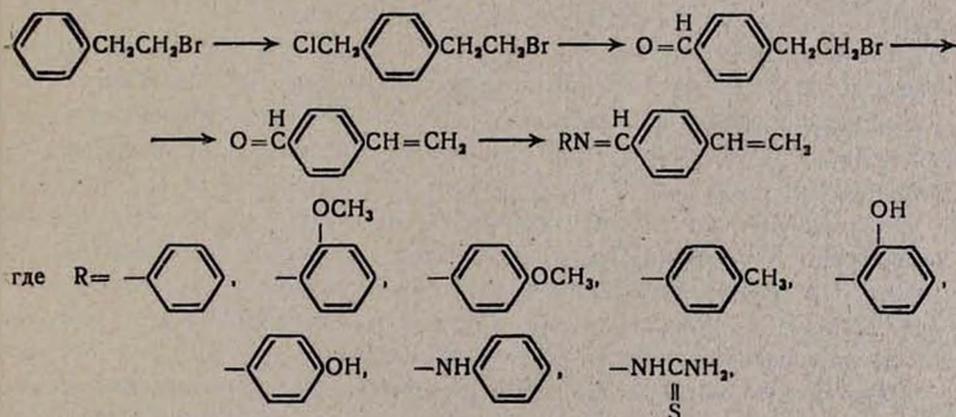
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VI 1977

Взаимодействием 4-формилстирола с анилином и некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами синтезирован ряд 4-винилбензилиденаминов. Синтезированы и охарактеризованы также фенилгидразон и тиосемикарбазон 4-формилстирола. Изучена их радикальная полимеризация в присутствии динитрила азозомасляной кислоты и показано, что у 4-винилбензилиденаминов, содержащих в аминном остатке гидроксильные группы, способность к полимеризации резко снижается. В случае фенилгидразона и тиосемикарбазона 4-формилстирола главным образом образуются спитые нерастворимые полимеры. Определены температуры стеклования и характеристические вязкости полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 4.

Ранее нами описаны синтез и полимеризация 2- и 4-аминометилстиролов и их солей [1]. В продолжение работ по изучению влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов представлял интерес синтез некоторых 4-винилбензилиденаминов. Синтез указанных мономеров осуществляли по схеме



Хлорметилированием β -фенилэтилбромида, полученного в свою очередь действием 40% бромистоводородной кислоты на β -фенилэтиловый спирт, получили 4- β -бромэтилбензилхлорид [2]. 4- β -Бромэтил-

бензальдегид с выходом 61% получен взаимодействием указанного хлорида и уротропина с последующей обработкой 50% уксусной кислотой. Дегидробромирование 4-β-бромэтилбензальдегида с помощью спиртового раствора едкого кали привело к образованию 4-формилстирола с выходом 92,5%. В литературе [3] описан синтез 4-формилстирола декарбоксилированием 4-формилкоричной кислоты с выходом 52%. Взаимодействием 4-формилстирола с анилином, *o*- и *p*-анилидинами, *p*-толуидином, *o*- и *p*-аминофенолами синтезирован и охарактеризован ряд 4-винилбензилиденаминов. Действием фенилгидразина и тиосемикарбазида на 4-формилстирол получены соответствующие фенилгидразон и тиосемикарбазон. Выходы и некоторые свойства полученных мономеров приведены в табл. 1.

Строение синтезированных мономеров подтверждено данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах 4-винилбензилиденаминов ярко выражены полосы поглощения при 1510, 1590 см^{-1} , характерные для ароматических колец, и 1630 см^{-1} —для сопряженной $\text{C}=\text{N}$ группы.

Полимеризацию мономеров проводили в одинаковых условиях—в массе при 120° в присутствии 0,5 мол.% динитрила азонзосмальной кислоты (ДАК) в течение 2 час.

Выходы, характеристические вязкости ($[\eta]$) и температуры стеклования (T_g) полученных при этом полимеров приведены в табл. 2. В ИК спектрах полученных полимеров найдена полоса поглощения при 1630 см^{-1} , характерная для $\text{C}=\text{N}$ сопряженной группы, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации за счет винильной группы мономеров.

Как видно из полученных данных (табл. 2), у мономеров, содержащих в аминном остатке гидроксильные группы, резко снижаются скорость полимеризации и выход полимеров, что, по-видимому, связано с ингибирующим влиянием фенольных гидроксильных групп. В изученных условиях тиосемикарбазон 4-формилстирола образует растворимый и плавкий полимер с выходом 65%, в то время как полимеризация фенилгидразона 4-формилстирола приводит к образованию исключительно шитого и неплавкого полимера. Такое явление, по-видимому, обусловлено передачей цепи через незамещенный аминный водород.

На рисунке приведены термомеханические кривые полученных полимеров. Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным с сотр. [4]. Данные рисунка и табл. 2 показывают, что наиболее термостоек полимер тиосемикарбазона 4-формилстирола.

Все полученные растворимые полимеры изученных мономеров представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, диметилформамиде и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире.

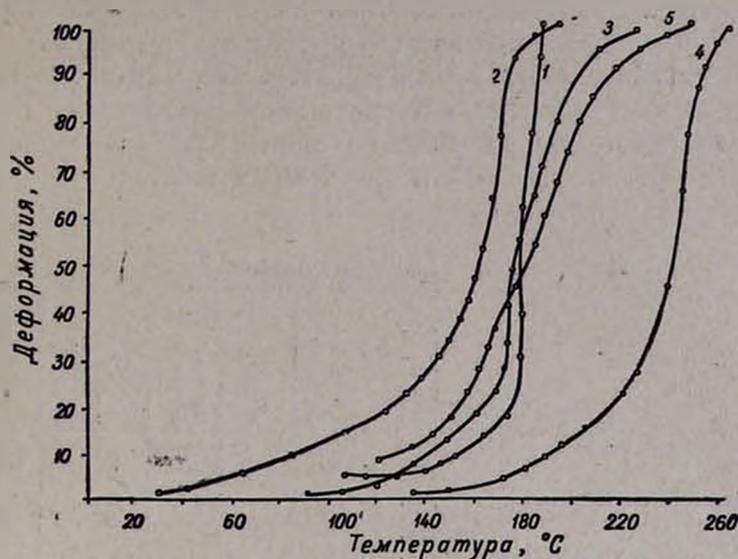


Рис. Термомеханические свойства полимеров 4-винилбензилиденаминов: 1 — 4-винилбензилиденфениламин, 2 — 4-винилбензилиден-*п*-метилфениламин, 3 — 4-винилбензилиден-*п*-метоксифениламин, 4 — тиосемикарбазон 4-формилстирола, 5 — 4-винилбензилиден-*о*-метоксифениламин.

Экспериментальная часть

4-β-Бромэтилбензальдегид. Смесь 23,3 г (0,1 моля) 4-β-бромэтилбензилхлорида в 150 мл сухого хлороформа и 15,5 г (0,11 моля) уротропина нагревали в колбе с обратным холодильником при 60—70° 2 часа, затем обратный холодильник заменили нисходящим и отогнали большую часть (~100 мл) хлороформа. Реакционную смесь охлаждали и при энергичном перемешивании добавляли эфир. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и после сушки кипятили с 90 мл 50% уксусной кислоты 2 часа. К смеси прибавили 10 мл конц. соляной кислоты и продолжили кипячение еще 5 мин. Продукт экстрагировали эфиром, промыли водой, раствором соды, снова водой, высушили над сульфатом магния и после удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 13,0 г (61%) 4-β-бромэтилбензальдегида с т. кип. 110—112°/2 мм, т. пл. 35—37°.

4-Формилстирол. Смесь 21,3 г (0,1 моля) 4-β-бромэтилбензальдегида, 6,7 г (0,12 моля) едкого кали, 100 мл метанола и 0,2 г гидрохинона при комнатной температуре перемешивали 1 час. Большую часть метанола удаляли на паровой бане, остаток растворяли в небольшом количестве воды, тщательно экстрагировали эфиром, сушили над сульфатом магния и после удаления эфира продукт перегоняли в вакууме. Получено 12,2 г (92,5%) 4-формилстирола с т. кип. 80—81°/4 мм, n_D^{20} 1,5962 [3].

4-Винилбензилиденамины. К смеси 1,32 г (0,01 моля) 4-формилстирола в 15 мл абс. эфира постепенно добавляли 0,01 моля соответствующего амина и оставили на ночь. Затем смесь кипятили на паровой бане 30 мин. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из этилового спирта. Выходы и некоторые свойства полученных мономеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства 4-винилбензилиденаминов

Мономер	Выход, %	Т. пл., °С	С, %		Н, %		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
4-Винилбензилиденфениламин	82	65—66	86,65	86,84	6,44	6,32	7,09	6,75
4-Винилбензилиден-о-метоксифениламин	78	66—68	80,61	80,97	6,50	6,37	6,28	5,90
4-Винилбензилиден-л-метокси-фениламин	76	113—115	80,85	80,97	6,46	6,37	6,22	5,90
4-Винилбензилиден-л-метил-фениламин	88	84—85	86,83	86,78	6,73	6,85	6,60	6,33
4-Винилбензилиден-о-окси-фениламин	81	85—86	80,80	80,69	5,75	5,86	6,39	6,27
4-Винилбензилиден-л-окси-фениламин	80	105—106	80,58	80,69	5,78	5,86	6,41	6,27
Фенилгидразон 4-формилстирола	85	99—100	81,15	81,04	6,20	6,30	12,75	12,59
Тиосемикарбазон 4-формилстирола	90	144—145	58,65	58,45	5,51	5,41	15,84	15,58

Полимеризация. Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в массе, в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера и инициатора перед запаиванием ее охлаждали смесью льда и соли, продували азотом, свободным от кислорода, и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз с целью удаления воздуха. Запаиваемые ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре. Образовавшиеся полимеры осаждали из диметилформамидных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда в бензоле при 20°. Термомеханические кривые (рис.), показывающие деформацию образца полимера, находящегося под нагрузкой, в зависимости от температуры сняты при нагрузке 0,34 кг/см². Температуру стеклования определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (табл. 2). ИК спектры полимеров сняты на приборе UR-20 в пасте вазелинового масла.

Таблица 2

Полимеризация 4-винилбензилиденаминов в массе в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 120° (продолжительность полимеризации 2 часа)

Мономер	Полимер		
	выход, %	$[\eta]$, дЛ/г	T_c , °C
4-Винилбензилиденфениламин	88	0,64	156
4-Винилбензилиден- <i>о</i> -метоксифениламин	80	0,30	128
4-Винилбензилиден- <i>п</i> -метоксифениламин	85	0,26	134
4-Винилбензилиден- <i>п</i> -метилфениламин	86	0,66	108
4-Винилбензилиден- <i>о</i> -оксифениламин	12	—	—
4-Винилбензилиден- <i>п</i> -оксифениламин	20	—	—
Тиосемикарбазон 4-формилстирола	65	0,26	205

ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Իրականացված է մի շարք 4-վինիլբենզիլիդենամինների, ինչպես նաև 4-ֆորմիլստիրոլի թիոսեմիկարբազոնի և ֆենիլհիդրազոնի սինթեզը: Ուսումնասիրված է նրանց ռադիկալային պոլիմերումը և ցուլց է տրված, որ նշված մոնոմերների ամինային մնացորդում հիդրօքսիլ խմբերի ներկայությամբ շեշտակի իջեցնում է պոլիմերման արագությունը, իսկ ազոտի մոտ գտնվող շարժումն ջրածին պարունակող մոնոմերները հիմնականում գոյացնում են կարված պոլիմերներ: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների շերմամբ մեխանիկական հատկությունները:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME
4-VINYLBENZYLIDENAMINES

G. M. POGHOSSIAN, A. T. MKRTCHIAN and S. G. MATSOYAN

4-Vinylbenzylidenamines have been synthesized and their polymerization has been carried out in the presence of azobutyric acid dinitrile. It has been shown that the polymerization rate sharply decreases when a hydroxyl group is present in the amine moiety.

The thermochemical properties and the characteristic viscosities of the obtained polymers have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971); 27, 974 (1974); 28, 62 (1975).
2. G. D. Jones, S. F. Goetz, J. Polymer Sci., 25, 201 (1957).
3. R. H. Wiley, P. H. Hobson, J. Am. Chem. Soc., 71, 2429 (1949).
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.81

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДИГИДРОПИРАНАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и Н. М. ХИЗАНЦЯН

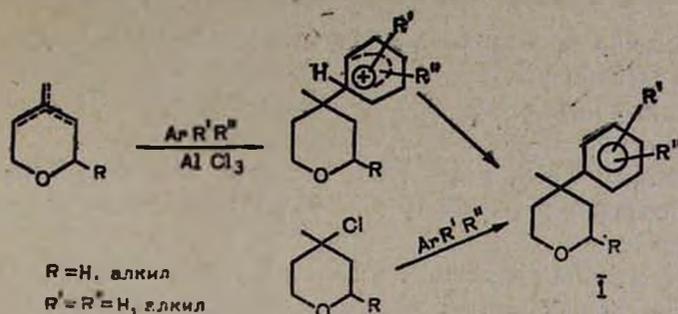
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VI 1977

Нашими исследованиями было показано, что в дигидропиранах, образующихся циклоалкилизацией метилкарбинола альдегидами и кетонами [1], двойная связь и эфирная функция обладают довольно высокой реакционной способностью по отношению ко многим электрофильным реагентам. Поэтому дигидропираны могут служить удобными исходными для различных синтезов.

В настоящем сообщении мы приводим данные по алкилированию ароматических углеводородов дигидропиранами. Было показано, что дигидропираны под влиянием хлористого алюминия легко реагируют с ароматическими углеводородами с образованием 2-замещенных 4-метил-4-арилтетрагидропиранов. Причем алкилирование бензола смесью 4-метил-5,6-дигидропирана и 4-метилтетрагидропирана приводит к одному продукту (ГЖХ), а замещенных ароматических углеводородов—к смеси продуктов *o*- и *p*-алкилирования. Как и следовало ожидать, два продукта—смесь *цис-транс*-изомеров—получаются при алкилировании бензола смесью 2-замещенных 4-метил-3,6 (и 5,6)-дигидропиранов и 2-замещенных 4-метилтетрагидропирана. Видимо, на первой стадии реакции из смеси 4-метилдигидропиранов и 4-метилтетрагидропирана образуется один и тот же тетрагидропиранильный карбкатион, способный алкилировать ароматические углеводороды.

Строение полученных продуктов подтверждено данными ИК, ЯМР спектроскопии, а также их встречным синтезом из соответствующих 4-метил-4-хлортетрагидропиранов.



Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность полученных продуктов доказаны ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на колонке длиной 2 м с 15% ПЭГ 20000 на хроматоне NAW. Температура разделения 150, 200, 230°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

2-Замещенные 4-хлор-4-метилтетрагидропираны синтезированы по [2], а 4-метил-4-хлортetraгидропиран—по [1] с выходом 70%. Т. кип. 57—58°/22 мм, n_D^{20} 1,4567, d_4^{20} 1,0591.

Алкилирование 2-замещенными 4-метил-3,6(и 5,6)-дигидропиранами и 2-замещенными 4-метилтетрагидропиранами. К 0,115 моля $AlCl_3$ прилили 0,4 моля ароматического соединения и при перемешивании медленно прикапывали 0,1 моля смеси ди- и тетрагидропиранов. После прибавления всего количества продолжали перемешивать еще 1 час. Обработали льдом, добавляя к нему малыми порциями реакционную смесь, экстрагировали эфиром и высушили над хлористым кальцием.

Таблица

2-Замещенные 4-метил-4-арилтетрагидропираны I

R	R'	R''	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход (%) из		С, %		Н, %	
						хлорида	олефина	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	H	H	96—97/2,5	1,5338	1,0239	82	57	81,85	81,81	9,24	9,09
H	H	CH ₃	102—105/2,5	1,5323	1,0056	88	74	82,19	82,10	9,35	9,47
H	H	C ₃ H ₇	119—120/3	1,5210	0,9782	85	83	82,37	82,56	10,09	10,09
H	CH ₃	<i>o</i> -CH ₃ *	118—120/2	1,5341	1,0021	83	76	82,40	82,35	9,67	9,80
H	CH ₃	<i>m</i> -CH ₃ **	119—121/2	1,5325	0,9887	81	48	82,37	82,35	9,97	9,80
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	H	114—115/2,5	1,5180	0,9849	—	49	82,60	82,56	10,19	10,09
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	<i>o</i> -CH ₃ *	112—113/1	1,5195	0,9620	—	78	83,29	82,92	10,53	10,56
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	H	102—105/1	1,5137	0,9656	—	65	82,80	83,11	10,42	10,39

* Введен в реакцию *o*-ксилол.

** Введен в реакцию *m*-ксилол.

Аналогично проводили алкилирование 2-замещенными 4-метил-4-хлортетрагидропиранами.

Выходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в таблице.

По данным ГЖХ, ЯМР и ИК спектров, при алкилировании замещенных бензолов в основном (80—95%) получают продукты пара алкилирования.

В ИК спектрах 4-метил-4-арилтетрагидропиранов имеются характерные поглощения, соответствующие одно-, ди- (*o*- и *p*-) и тризамещенным бензолам в области $750\text{--}830\text{ см}^{-1}$ [3]. В ЯМР спектрах имеются сигналы (δ , м. д) при 7,0—7,2м (ArH), 3,45—3,8м (CH₂O), 2,28—2,31м [Ar(CH₃)_n], 1,6—2,2м (CH₂), 1,2—1,3с (CH₃) в количествах, соответствующих ожидаемым.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. С. Мкртчян, Арм. хим. ж., 28, 508 (1975).
3. Дж. Р. Дайер, Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, Изд. «Химия», М., 1970.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА В 4-МЕТИЛ- α -ДИ- ГИДРОПИРАНЕ И 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНЕ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1977

В связи с успешным получением реактивов Гриньяра в тетрагидрофуране различными группами исследователей был испробован ряд других циклических эфиров. Было показано, что дигидропиран, 2-этокситетрагидрофуран, тетрагидрофурфуроловый эфир также являются хорошими растворителями для получения реактивов Гриньяра.

В этом отношении определенный интерес представляли 4-метил- α -дигидропиран и 4-метилентетрагидропиран [1].

Нами показано, что эти соединения, как и их смесь, являются эффективными растворителями для проведения реакции алкилгалогенидов с магнием. В результате получают магнийорганические соединения с выходом 97% (по титрованию).

Достоверность образования магнийорганических соединений проверена разложением метилмагнийиодида до метана с идентификацией (со стандартом) последнего при помощи ГЖХ.

Реактивы Гриньяра, правда, более вяло, получают и в 4,4-диметил-1,3-диоксане, являющемся, как и МТГП и МДГП, многотоннажными продуктами производства изопрена [1].

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 200 см, наполненной силикагелем. Скорость газа-носителя (гелий) 25 мл/мин. Температура хроматографирования 100°.

К 2,5 г активированной магниевой стружки (йод или дибромэтан) при комнатной температуре прикапывают раствор 0,1 моля алкилгалогенида в 100 мл МДГП (или МТГП). Сразу начинается реакция. Если реакцию смесь не охлаждать, то температура среды в зависимости от применяемого алкилгалогенида может достигнуть 60—100°. Температуру поддерживают около 35° и по завершении прибавления алкилгалогенида реакцию смесь нагревают еще минут 30—40 и титруют [2]. Следует отметить, что почти весь магний растворяется и образуется прозрачный раствор.

Выходы синтезированных магнийорганических соединений приведены в таблице.

Таблица

Магнийорганические соединения в МДГП и МТГП

Галогенпроизводное	МДГП, мл	Выход, %	МТГП, мл	Выход, %
CH_3I	100	97,5	100	96,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	100	88,0	100	82,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	100	75,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	100	20,0	100	25,0
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	80	20,0	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	100	72,0	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2^*$	100	76,3	—	—

* Структура реактива Гриньяра не установлено.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд «Химия», Л., 1973.
2. Методы элементоорганической химии, Изд. АН СССР, М., 1963.

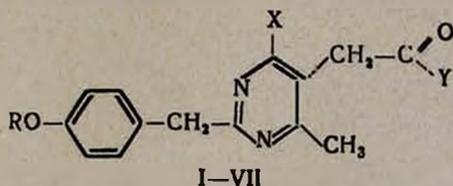
МАСС-СПЕКТРЫ 2-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Р. Г. МИРЗОЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1977

В продолжение наших предыдущих исследований биологически активных алкоксибензилзамещенных пириимидинов [1—4] представляло интерес изучение закономерности распада при электронном ударе молекул 2-алкоксибензилзамещенных пириимидил-5-уксусных кислот I—VII. Следует отметить, что масс-спектрометрическое исследование пириимидилуксусных кислот до сих пор не проводилось. Синтез соединений I—VII описан в работе [5].



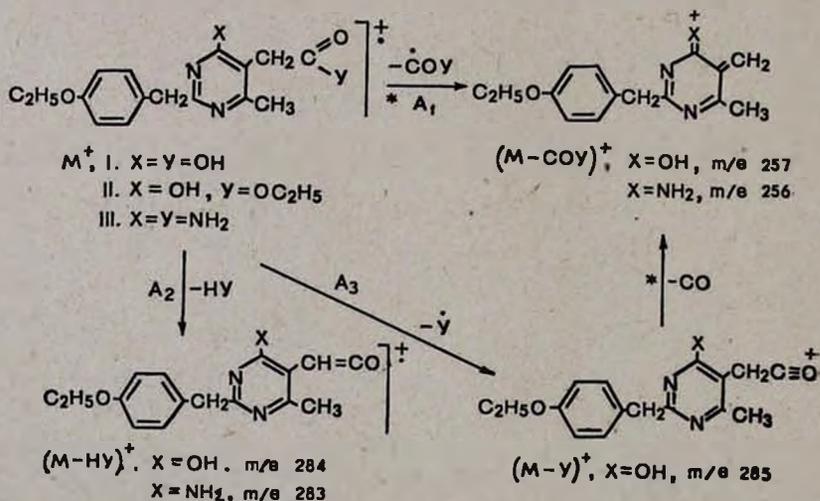
- I. $R=C_2H_5$, $X=Y=OH$; II. $R=C_2H_5$, $X=OH$, $Y=OC_2H_5$; III. $R=C_2H_5$, $X=Y=NH_2$;
 IV. $R=C_3H_7$, $X=Y=NH_2$; V. $R=изо-C_3H_7$, $X=Y=NH_2$;
 VI. $R=C_3H_7$, $X=Cl$, $Y=OC_2H_5$; VII. $R=изо-C_3H_7$, $X=Cl$, $Y=OC_2H_5$

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв, температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных соединений.

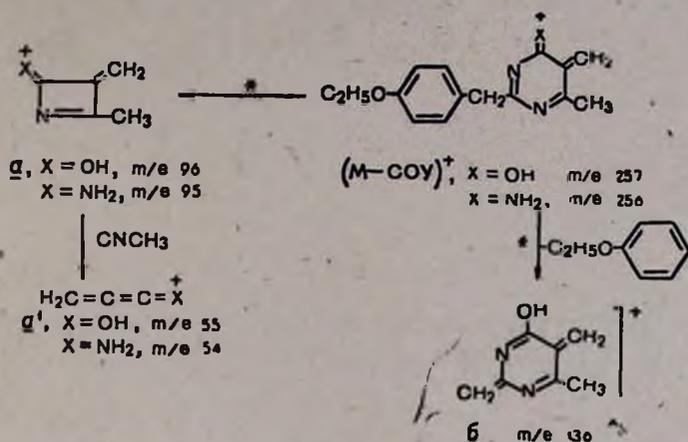
Соединения I—VII по характеру фрагментации сильно отличаются от ранее изученных пириимидинов [1—4]. Преобладающая часть фрагментов в масс-спектрах пириимидинов I—VII связана с наличием заместителя в 5-положении пириимидинового ядра. Распад на первой стадии диссоциативной ионизации протекает по трем основным направлениям (пути A_1 , A_2 и A_3).

Масс-спектры пиримидинов I—VII

Соединение	М а с с - с п е к т р ы																									
I	302 (20)	285 (15)	284 (36)	259 (22)	258 (100)	257 (30)	256 (20)	255 (20)	230 (10)	229 (30)	228 (20)	227 (18)	200 (4)	199 (7)	136 (42)	135 (20)	133 (20)	132 (16)	122 (52)	107 (40)	96 (52)	95 (13)	94 (22)	77 (20)	55 (15)	
II	330 (72)	329 (10)	285 (22)	284 (36)	258 (14)	257 (76)	229 (7)	228 (5)	227 (7)	136 (15)	135 (10)	133 (16)	107 (30)	96 (100)	55 (22)											
III	300 (100)	299 (34)	283 (26)	282 (24)	272 (24)	271 (40)	270 (15)	257 (12)	256 (44)	255 (22)	254 (56)	228 (22)	227 (16)	226 (24)	199 (7)	198 (15)	135 (26)	133 (13)	132 (10)	122 (6)	107 (50)	96 (20)	95 (65)	77 (20)	54 (40)	
IV	314 (100)	313 (30)	297 (30)	296 (14)	272 (25)	271 (60)	270 (24)	255 (32)	254 (45)	228 (36)	227 (16)	133 (6)	107 (24)	95 (36)												
V	314 (34)	297 (38)	272 (37)	271 (33)	270 (10)	255 (100)	254 (64)	228 (44)	227 (36)	226 (30)	199 (6)	198 (14)	133 (15)	107 (46)	95 (54)	54 (20)										
VI	364 (40)	362 (100)	322 (34)	321 (30)	320 (90)	319 (34)	292 (17)	291 (16)	289 (27)	240 (20)	247 (50)	212 (12)	211 (30)	149 (20)	133 (6)	107 (64)										
VII	364 (64)	362 (40)	322 (40)	321 (26)	320 (100)	319 (30)	292 (7)	292 (6)	289 (12)	249 (18)	247 (42)	211 (27)	149 (24)	133 (56)	132 (20)	107 (98)	77 (24)									



Пиримидиновое ядро распадается после элиминирования радикала COY , т. е. только направление A_1 приводит к разрыву связей гетероцикла, причем по характеру распад коренным образом отличается от распада ранее изученных пиримидинов [1—4].



Вероятность распада пиримидинового ядра довольно сильно зависит от природы заместителя в 4-положении пиримидинового ядра. Так, в случае 4-аминопиримидинов III—V ион типа β образуется в незначительной степени, а в спектрах 4-хлорпиримидинов VI и VII пики ионов α и β отсутствуют, т. е. пиримидиновое ядро практически не распадается.

Следует отметить, что, как и в случае 5-незамещенных пиримидинов [3], при замене OH-группы на аминную группу или на атом хлора заметно увеличивается прочность пиримидинового ядра к электронному удару.

Таким образом, масс-спектры пиримидинов I—VII в основном определяются заместителем в 5-положении. Потенциальная возможность осуществления распада молекулярных ионов по другим направлениям, вызываемым остальными заместителями, практически не реализуется, поэтому масс-спектрометрическое поведение пиримидил-5-уксусных кислот резко отличается от ранее изученных пиримидинов [1—4].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Хуршудян, Арм. хим. ж., 27, 963 (1974).
2. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
3. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 395 (1975).
4. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 624 (1975).
5. Р. Г. Мелик-Оганджян, В. Э. Хачатрян, Р. Г. Мирзоян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, А. А. Ароян, Хим.-фарм. ж., 11, 16 (1977).

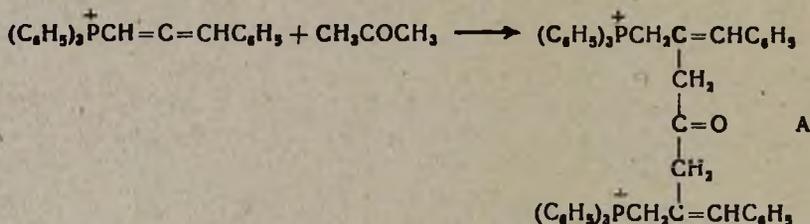
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18—547.315.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИСТОГО ТРИФЕНИЛ(3-ФЕНИЛ-ПРОПАДИЕНИЛ)ФОСФОНИЯ С АЦЕТОНОМ

Недавно нам было показано, что соль трифенил(3-фенил-пропадиенил)фосфония (I) сходно со своими винильными аналогами [1], реагирует с аминами и спиртами с образованием продуктов присоединения по α, β -непредельной связи [2]. Ввиду того, что в соли I α, β -двойная связь является одновременно частью реакционноспособной алленовой системы, нам казалось возможным осуществить присоединение к ней такого «необычного» нуклеофила как ацетон.

И действительно, опыты показали, что ацетон гладко реагирует с солью I по схеме



Смесь 5 г (0,0091 моля) соли I, 50 мл ацетона и 30 мл диметилформамида кипятилась 28 час. с обратным холодильником. Жидкость была отогнана в вакууме, остаток промыт сухим горячим ацетоном, эфиром и высушен в вакууме при 60°. Получено 2 г (38%) A с т. пл. 212—213°. Найдено %: С 70,15; Н 5,39; Р 6,43; $\overline{B_r}$ 16,33; М (титрованием по карбонильной группе) 982,5. $C_{57}H_{50}P_2Br_2O$. Вычислено %: С 70,37; Н 5,14; Р 6,37; $\overline{B_r}$ 16,46; М 972. Хроматография в тонком слое выявила одно пятно. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1670 (тризамещ. дв. связь), 1720 (карбонил). ПМР* (CF_3COOH), δ , м. д.: 6,6—7,5 М (40H, C_6H_5), 4,5 д (4H, J_{PH} 14 гц, CH_2-P^+), 3,65 д (4H, $J_{HH} \approx 2$ гц, $CH_3C=O$).

Аналогично получен продукт присоединения ацетофенона к соли I.

* В качестве внешнего эталона использован ТМС.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *C. E. Schweizer, R. D. Bach, J. Org. Chem., 29, 1746 (1964).*
2. *Р. А. Хачатрян, Ж. А. Аклян, М. Г. Инджикян, Арм. хвм. ж., 29, 461 (1976).*

Ж. А. АКЛЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 VII 1976