

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Ր Ա Չ Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ն Գ Ր Ա

Գ. Զ. Գրիգորյան, Մ. Լ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Լ. Ա. Մանեղյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանույան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզայան,

Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Լ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պետիկյան (պատ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Маттишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),

Ф. В. Мирзоян, **А. Б. Налбандян** (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
ЦИКЛОГЕКСАНА МЕЖДУ СОБОЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕЛ. А. ТАВАДЯН, Т. К. НУБАРЯН, А. К. ТОНИКЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1986

Исследован состав продуктов реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана в жидкой фазе. Установлено три канала протекания данной реакции. Количественно определена доля реакции, протекающей с образованием пероксида водорода и циклогексанола в зависимости от температуры.

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

Реакции пероксильных радикалов между собой играют важную роль в окислительных превращениях органических соединений [1]. В работе [2] исследованы пути реакций между собой пероксильных радикалов этилбензола и толуола. С целью выяснения, насколько рассмотренные в работе [2] пути реакции имеют общий характер для реакций между собой пероксильных радикалов, в настоящей работе исследовали количественный состав продуктов реакции пероксильных радикалов циклогексана в интервале температур 240—350 К.

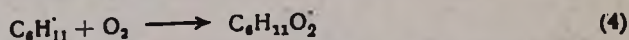
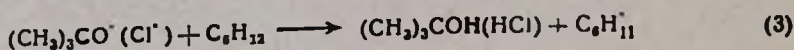
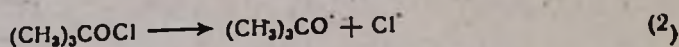
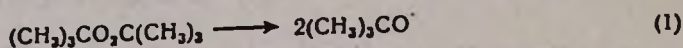
Экспериментальная часть

Использованные в работе циклогексан и хлорбензол очищены стандартными методами очистки органических растворителей [3]. Третбутилгипохлорид синтезирован по методике, описанной в работе [4].

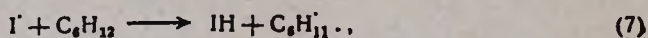
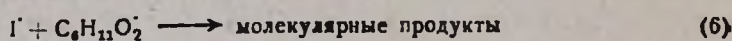
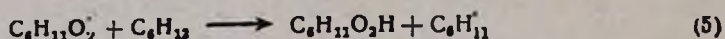
Фотолиз циклогексана в присутствии фотоинициаторов (третбутилгипохлорид, дитретбутилпероксид) проводили в термостатированной кювете из стекла «пирекс» с оптической длиной волны 2 см и объемом 5 см³. Для проведения экспериментов при температурах ниже комнатной термостатированная кювета была впаяна в вакуумную рубашку. Кювета облучалась фильтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500М длиной волны $\lambda > 320$ нм. Реактор продувался потоком воздуха со скоростью 3 л/ч. Скорость разложения третбутилгипохлорида и дитретбутилпероксида при концентрациях $2 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л более чем в 40 раз превышала скорость химических превращений фотоиницированных продуктов реакции циклогексана. Продукты фотопревращения циклогексана—циклогексанол, циклогексанон—анализировались методом газожидкостной хроматографии [5]. Содержание пероксида водорода в реакционной смеси определялось спектрофотометрически, при этом H₂O₂ экстрагировался водным раствором сульфита титана [6].

Обсуждение результатов

Для исследования механизма реакций между собой пероксильных радикалов особо важно определить количественный состав продуктов данной реакции. Пероксильные радикалы генерировались при фоторазложении третбутилгипохлорида и дитретбутилпероксида в присутствии циклогексана в атмосфере кислорода.



Подобраны условия (скорость иницирования радикалов, концентрация циклогексана, температура), при которых скорости дальнейших реакций пероксильных радикалов циклогексана между собой значительно превосходят скорости реакций пероксильных радикалов с углеводородом и радикалами инициатора.



т. е. выполняются следующие неравенства:

$$\frac{(2W_i k)^{1/2}}{k_5 [\text{C}_6\text{H}_{12}]} \gg 1; \quad \frac{k_6}{k_7 [\text{C}_6\text{H}_{12}]} \left(\frac{W_i}{2k} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (I)$$

где $\text{I}^\cdot$ — радикал инициатора $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ или $\text{Cl}^\cdot$, W_i — скорость зарождения радикалов, k — константа скорости реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана.

Для проверки выполнимости условия (I) использовались следующие значения констант скорости реакций и W_i : $W_i = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, $k = 1,6 \cdot 10^6$, $k_5 = 0,53$, $k_6 = 10^6$, $k_7 = 2,5 \cdot 10^4$ моль/л·с [7].

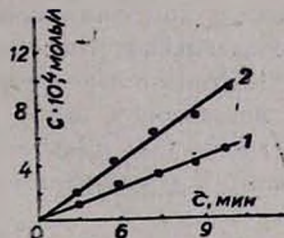
Для k_6 приведено максимальное значение константы скорости реакции наиболее активных радикалов между собой [7].

Ввиду выполнения неравенства (I) можно сделать вывод о том, что химические превращения образовавшихся пероксильных радикалов циклогексана обусловлены реакциями между собой.

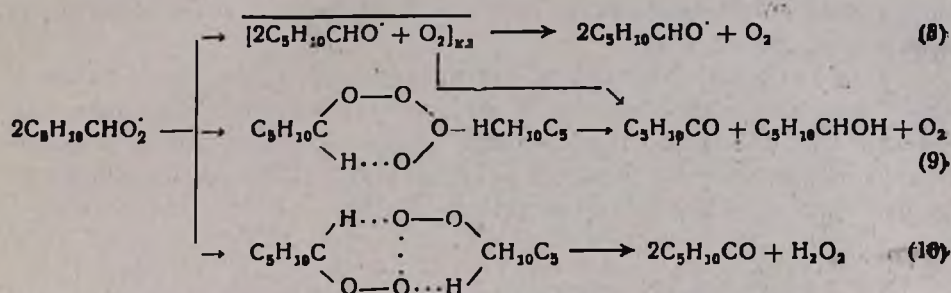
Как видно из рисунка, основными продуктами реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана являются циклогексанол и циклогексанон. Отношение скоростей образования циклогексанона и циклогексанола зависит от температуры реакции (табл.). При температурах выше 273 К скорость образования циклогексанола превышает скорость образования циклогексанона, тогда как при низких температурах — наоборот. Относительное увеличение выхода циклогексанона (при взаимодействии между собой пероксильных радикалов циклогексана)

при температурах ниже 273 К сопровождается образованием пероксида водорода. Пути реакции, подтвержденные в реакции между собой пероксильных радикалов алкилароматических углеводородов [2], хорошо

Рис. Кинетические кривые образования продуктов реакции фотоокисления циклогексана при 343 К. $[C_6H_{12}] = 5.4$, $[(CH_3)_3COC] = 1.6 \cdot 10^{-2}$, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda > 320$ нм, растворитель—хлорбензол. 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол.



объясняют наблюдаемый количественный состав продуктов при взаимодействии между собой пероксильных радикалов циклогексана.



При температурах ниже 273 К наблюдаемый избыток циклогексанона и наличие пероксида водорода связаны с протеканием реакции (10). Пероксид водорода образуется в несколько меньших количествах (20÷30%), чем это соответствует стехиометрии реакции (10). Стехиометрическое количество пероксида водорода рассчитывалось по уравнению (II), при этом учитывалось, что при низких температурах в реакциях, протекающих параллельно реакции (10), циклогексанон и циклогексанол образуются в равных количествах (см. ниже).

$$W_{(H_2O_2)_{\text{стех}}} = (W_{>CO} - W_{>CHON})/2 \quad (II)$$

где $W_{>CO}$, $W_{>CHON}$, $W_{(H_2O_2)_{\text{стех}}}$ — скорости образования циклогексанона, циклогексанола и стехиометрического количества пероксида водорода.

Таблица

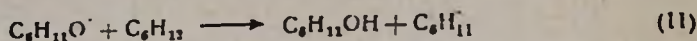
Влияние температуры на соотношение скоростей образования циклогексанола, циклогексанона и на α при фотоокислении циклогексана в жидкой фазе.

$[C_6H_{12}] = 5.4$, $[(CH_3)_3COC] = [(CH_3)_3CO_2C(CH_3)_3] = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, растворитель—хлорбензол

Температура, К	243	241	263	273	283	298	323	343
$W_{>CHON}/W_{>CO}$	0,43	0,50	0,60	0,69	1,20	1,45	1,75	1,90
α	$0,40 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$	—	—	—	—

Реакцией (9), описанной в работах [8, 9], объясняется наблюдаемый при $T=303\text{ K}$ изотопный эффект реакций между собой пероксильных радикалов насыщенных углеводородов при замене α -водорода на дейтерий. Реакцией (10) невозможно объяснить изотопный эффект, поскольку при этих условиях ее вклад в суммарную реакцию между собой пероксильных радикалов циклогексана невелик (табл.).

Относительное увеличение скорости образования циклогексанола с повышением температуры, по-видимому, обусловлено протеканием реакции (8). Дальнейшее превращение алкоксильного радикала приводит к образованию циклогексанола.



С повышением температуры относительная скорость образования радикалов $C_6H_{11}O^{\cdot}$ растет, по-видимому, по двум причинам: возрастают как вероятность их выхода из «клетки» растворителя, так и вероятность протекания реакции (8).

При температурах ниже комнатной реакции (8) и (9) неразличимы, поскольку образующиеся в реакции (8) алкоксильные радикалы практически полностью подвергаются диспропорционированию в «клетке» растворителя [10], и вклад реакции (10) (α) можно вычислить по выражению, предложенному в работе [2].

$$\alpha = k_{10} (k_8 + k_9 + k_{10}) = \frac{W_{\text{CO}}/W_{\text{CHON}} - 1}{W_{\text{CO}}/W_{\text{CHON}} + 1}$$

Как видно из таблицы, вклад реакции (10) с повышением температуры падает.

ՀԵՂՈՒԿ ՀԱԶՈՒՄ ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԱՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԻՋԵԿ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԲԱՎԱԴԻԱՆ, Տ. Կ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Հ. Ղ. ՏՈՆԻԿԻԱՆ և **Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ**

Ուսումնասիրվել է հեղուկ ֆազում ցիկլոհեքսանի գերօքսիդային ռադիկալների միջև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը: Ցույց են տրված տվյալ ռեակցիայի երեք ուղիները: Քանակապես որոշել է ջրածնի գերօքսիդ և ցիկլոհեքսանոն առաջացնող ռեակցիայի բաժինը կախված ջերմաստիճանից:

THE PRODUCTS OF INTERACTION OF PEROXY-RADICALS OF CYCLOHEXANE IN LIQUID PHASE

L. A. TAVADIAN, T. K. NUBARIAN, H. Gh. TONIKIAN and

A. B. NALBANDIAN

The composition of interaction products of peroxy-radicals of cyclohexane in liquid phase has been investigated. Three possible routs of the reaction have been established. The share of the reaction, resulting hydrogen peroxide and cyclohexanone, has been determined quantitatively.

11. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
12. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 1, с. 63.
13. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
14. Под ред. Казанского В. Б. — Синтезы орг. препаратов, сб. 4, М., ИЛ, 1953.
15. Sütegi L., Kende I., Nemeth A., Gal D. — Magy. Kem. Polyorat, 1971, vol. 77, p. 571.
16. Moore P. W. — Polarographic determination of Hydrogen peroxide in irradiated water and a comparison with colorimetric methods, Sydney, 1965.
17. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 200, 211.
18. Russel G. A. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 47, p. 3871.
19. Howard J. A., Ingold K. U. — J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 1058.
20. Bartlett P. D., Günther P. J. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3288.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 347—351 (1987 г.)

УДК 541.127:541.14

К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ЦИКЛОГЕКСАНА С ГИДРОПЕРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Л. А. ТАВАДЯН, А. К. ТОНИКЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

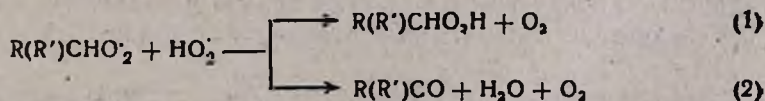
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1986

Исследован состав продуктов и измерено значение константы скорости реакции пероксильного радикала циклогексана с гидропероксильным радикалом. Показано, что при взаимодействии алкилпероксильного радикала с гидропероксильным радикалом доля реакции с образованием карбонильного соединения возрастает с повышением значения константы скорости реакции алкилпероксильных радикалов между собой.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В работе [1] нами было показано, что реакция пероксильного радикала этилбензола и толуола с гидропероксильным радикалом протекает по двум направлениям:



Целью настоящей работы является исследование возможности протекания реакций (1) и (2) при взаимодействии пероксильного радикала насыщенного углеводорода—циклогексана—с гидропероксильным радикалом.

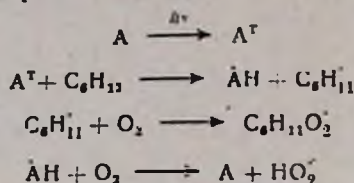
Экспериментальная часть

Использованные в работе циклогексан и хлорбензол очищали стандартными методами очистки органических растворителей [2], 9,10-ан-

трахинон предварительно подвергался возгонке в вакууме. Фотосенсибилизированное окисление циклогексана проводили в реакторе, описанном в работах [1, 3]. Реактор облучался светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500М длиной волны $\lambda > 380$ нм. Продукты фотосенсибилизированного превращения циклогексана определялись по методике, описанной в работе [3]. Гидропероксид циклогексана определялся в виде соответствующего спирта после добавления в отобранную пробу трифенилфосфина.

Обсуждение результатов

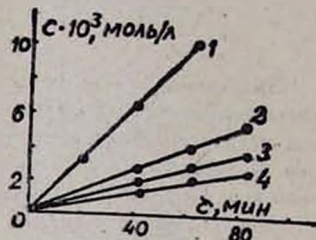
Пероксильный радикал циклогексана и гидропероксильный радикал получали по методике, разработанной в работе [1], с помощью фотоокислительного превращения циклогексана в присутствии фотосенсибилизатора—9,10-антрахинона.



где A — 9,10-антрахинон, A^* — возбужденное триплетное состояние 9,10-антрахинона, $\dot{A}H$ — 7-антрахиноновый радикал.

Как показано в [1, 3], при температуре ниже 320 К химические превращения радикалов, образующихся при фотосенсибилизированном окислении циклогексана, обусловлены реакциями между собой [1, 3].

Рис. Кинетические кривые образования продуктов реакции фотосенсибилизированного 9,10-антрахиноном окисления циклогексана при 249 К. $[A] = 7.5 \cdot 10^{-4}$, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$, $[C_6H_{12}] = 4$ моль/л, $\lambda > 380$ нм, растворитель—хлорбензол. 1 — гидропероксид циклогексана, 2 — циклогексанон, 3 — пероксид водорода, 4 — циклогексанол.



Из табл. 1 и рисунка видно, что продуктами фотосенсибилизированного окисления циклогексана являются циклогексанон, циклогексанол, гидропероксид циклогексана и пероксид водорода. Согласно результатам, полученным в [1, 3], в данной реакционной системе возможны следующие квадратичные реакции радикалов:

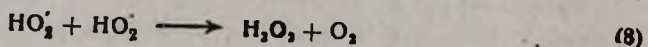
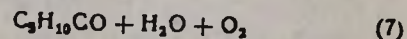
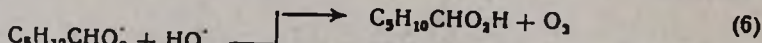
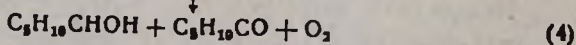
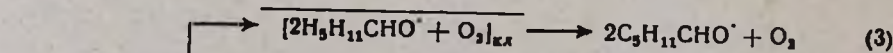


Таблица 1

Скорости образования продуктов реакции фотосенсибилизированного 9,10-антрахиноном окисления циклогексана в концентрации 4 моль/л в хлорбензольном растворе. $[A] = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda > 380$ нм, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

T, K	$W_{>CHO_2H} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{>CO} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{>CHON} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{H_2O_2} \cdot 10^4$, моль/л·с	$\frac{k_6}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}}$	$\frac{k_7}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}}$	$k_8 \cdot 10^{-8}$, моль/л·с	α [3]
249	2,73	1,04	0,58	0,77	$3,62 \pm 0,60$	$< 0,20$	$1,15 \pm 0,19$	$0,40 \pm 0,05$
273	5,91	1,92	1,43	1,51	$3,72 \pm 0,65$	$< 0,25$	$1,18 \pm 0,21$	$0,19 \pm 0,02$
298	4,55	1,25	1,62	—	$3,64 \pm 0,70$	$< 0,30$	$1,16 \pm 0,22$	$0,02 \pm 0,005$

Примечание. Величина k_9 вычислена, основываясь на значениях $k_3 + k_4 = 1,6 \cdot 10^8$ [5] и $k_8 = 6,3 \cdot 10^8$ л/моль·с [6].

Из вышеприведенной схемы реакций (3—9) относительные скорости образования продуктов в квадратичных реакциях радикалов описываются уравнениями [1]:

$$\frac{W_{>CO}}{W_{>CHOH}} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} + \frac{k_7}{[(k_2 + k_4) k_3]^{1/2}} (1 - \alpha)^{-1/2} \quad (I)$$

$$\frac{W_{>CHO, H}}{W_{>CHOH}} = \frac{k_8}{[(k_2 + k_4) k_3]^{1/2}} (1 - \alpha)^{-1/2} \quad (II)$$

где $W_{>CO}$, $W_{>CHOH}$, $W_{>CHO, H}$ — скорости образования циклогексана, циклогексанола и гидропероксида циклогексана, соответственно, а $\alpha = k_5/(k_2 + k_4 + k_5)$.

Уравнения (I) и (II) получены с учетом того, что реакции (3) и (4) при температурах ниже комнатной неразличимы, поскольку образующиеся в реакции (3) алкоксильные радикалы практически полностью подвергаются диспропорционированию в «клетке» растворителя [4].

Используя уравнения (I) и (II) и определенные в работе [3] значения α , вычислены относительные константы скорости реакций (табл. 1).

Как видно из табл. 1, реакция пероксильного радикала циклогексана с гидропероксильным радикалом, главным образом, протекает по каналу (6) с образованием гидропероксида и кислорода. Степень точности метода определения относительных констант скоростей позволяет только определить верхний предел вероятности протекания реакции (7). Доля реакции (7) для пероксильного радикала циклогексана значительно меньше в случае, когда в реакции участвуют пероксильные радикалы толуола и этилбензола. Последний факт коррелируется с меньшим значением константы скорости реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана, протеканию которой, как и реакции (7), предшествует взаимодействие свободных валентностей радикалов (табл. 2).

Таблица 2
Значения величины $k_7/(k_6 + k_7)$ для реакции гидропероксильного радикала с пероксильным радикалом различных углеводородов

Пероксильный радикал углеводорода	$k_7/(k_6 + k_7)$	k_p [5], л·моль ⁻¹ ·с
Толуол	0,50	$1,5 \cdot 10^8$
Этилбензол	0,25	$2 \cdot 10^7$
Циклогексан	$< 0,07$	$1,6 \cdot 10^6$

k_p — суммарная константа скорости реакции между собой алкилпероксильных радикалов.

**ՀԵՎՈՒԿ ՏԱԶՈՒՄ ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԱՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԵՎ
ՀԻԴՐՈՎԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՄԻՋԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԱՔԵՐՑԱԼ**

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ, Հ. Գ. ՏՈՆԻԿԻԱՆ և

Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի գերօքսիդային ռադիկալի և հիդրո-
գերօքսիդային ռադիկալի միջև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը և
շահվել է այդ ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքը: Ցույց է
տրված, որ ալկիլգերօքսիդային ռադիկալի և հիդրոգերօքսիդային ռադիկալի
փոխազդեցության պրոցեսում կարբոնիլային միացություն առաջացնող ռեակ-
ցիայի բաժինը մեծանում է ալկիլգերօքսիդային ռադիկալների միջև ռեակցիայի
արագության հաստատունի մեծացման հետ:

**ON THE MECHANISM OF THE REACTION OF PEROXY
RADICAL OF CYCLOHEXANE WITH HYDROPEROXY RADICAL
IN LIQUID PHASE**

L. A. TAVADIAN, H. Gh. TONIKIAN and

A. B. NALBANDIAN

The composition of the reaction products of peroxy radical of cyclohexane with hydroperoxy radical has been investigated. The rate constant of the reaction has been determined. It has been shown, that the contribution of the reaction between alkylperoxy and hydroperoxy radicals, resulting carbonyl compounds, increases with the increase of the rate constant of the reaction between alkylperoxy radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 1, с. 63.
2. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
3. Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 343.
4. Bartlett P. D., Günther P. J. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3288.
5. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, М., Наука, 1971, с. 393.
6. Howard J. A., Ingold K. U. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 785.

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДЕ
В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ ДОБАВОК ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

А. Л. САМВЕЛЯН, Дж. А. ПЕТРОСЯН и Н. М. БЕПЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 I 1985

Изучена кинетика реакции персульфата калия (Р) с диметилформамидом в водных растворах в интервале температур 313—343 К. Установлено, что это радикально-цепная реакция. Методом ингибиторов показано, что цепи инициируются спонтанным мономолекулярным гомолизом Р. Определены константа скорости инициирования и ее температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылки 7.

В работе [1] развита та точка зрения, что количественным критерием, определяющим реакционную способность восстановителя по отношению к пероксидам, является его потенциал ионизации (I). Экспериментально показано, что вещества с $I \geq 9,0$ эВ непосредственно не реагируют с пероксидами. К числу таких соединений относятся пиридин, вода, спирты, альдегиды, кетоны. Согласно литературным данным, $I_{\text{ДМФ}} = 9,12$ эВ [2]. Таким образом, ДМФ не может реагировать с пероксидами по бимолекулярному механизму.

В работе [3] показано отсутствие непосредственной реакции между пероксидом бензоила и ДМФ.

Авторами работ [4, 5] установлено, что реакция Р в воде с растворимыми спиртами, формальдегидом, ацетальдегидом и ацетоном протекает по радикально-цепному механизму, причем цепи инициируются мономолекулярным гомолизом Р:



где $k_{\text{расп}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ при $T = 313 \text{ К}$ [4] в полном согласии с данными Кольтгофа и Миллера [6], относящимися к гомолизу Р в водных растворах при $\text{pH} \geq 7$.

В настоящей работе поставлена задача изучить реакцию Р+ДМФ в воде.

Экспериментальная часть

Использовались дважды дистиллированная вода, 5-кратно перекристаллизованный из бидистиллята Р (йодометрически определенная чистота $\sim 99,9\%$), ДМФ марки «ч. д. а.», который перегонялся в токе азота, содержащего не более $0,01\%$ кислорода. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$. За скоростью реакции следили по убыли концентрации Р во времени, определяемой йодометрически. Скорость инициирования определялась методом ингибиторов. В качестве ингибитора применялся нитроксильный стабильный

радикал 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил, для регистрации которого использовался радиоспектрометр ЭПР-2М ИХФ АН СССР. В данном случае коэффициент ингибирования равен единице [7].

В табл. 1 приведены данные расхода персульфата калия в отсутствие и в присутствии ДМФ в водном растворе при 333 К в атмосфере азота.

Таблица 1

Данные расхода персульфата калия в отсутствие и в присутствии ДМФ в водном растворе при 333 К в атмосфере азота. $[P]_0 = [DMF]_0 = 0,02$ моль/л

	Условия	Время, мин								
		0	5	10	20	30	40	50	60	80
$X \cdot 10^4$, моль/л	в отсутствие ДМФ	—	—	—	—	—	10	—	—	20
	в присутствии ДМФ	0	40	60	90	116	132	153	160	170

Из табл. 1 следует, что в присутствии ДМФ скорость распада Р значительно увеличивается. Надо отметить, что суммарная скорость реакции мало чувствительна к рН среды. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что начальная скорость суммарной реакции

$$W = k_{\Phi}^{***} \cdot [P]_0^2 [DMF]_0^{1/2} \quad (2)$$

При $[DMF]_0 \gg [P]_0$ получается, что

$$W = k_1 [P]_0^2, \quad (3)$$

где $k_1 = k_{\Phi}^{***} [DMF]_0^{1/2}$

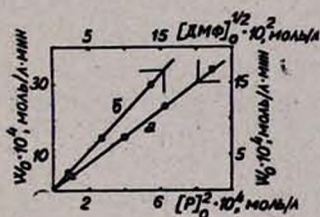


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции: а — от начальной концентрации Р, б — от начальной концентрации ДМФ.

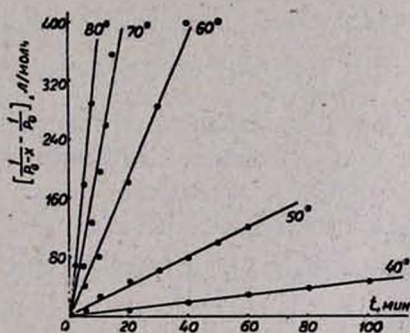


Рис. 2. Зависимость $\left[\frac{1}{P_0 - x} - \frac{1}{P_0} \right]$ от времени,

Из данных, приведенных на рис. 2, определена температурная зависимость k_1 . Эффективная энергия реакции оказалась равной 103,7 кДж/моль. Согласно развитым в [1] представлениям и сложной зависимости скорости реакции (2) от концентрации, можно предположить, что изученная реакция радикально-цепная и цепи иницируются реакцией (1). В пользу этого свидетельствуют кинетические данные, приведенные в табл. 2.

$[P]_0 = [\text{ДМФ}]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$								
Условия	Время, мин							
	0	5	10	15	20	25	30	40
$[P]_0 - [P_0 - x] = x \cdot 10^4, \text{ моль/л}$								
В атмосфере азота	0	58	87	111	132	142	144	147
На воздухе	0	0	14	—	42	—	62	72
В присутствии винилацетата, 0,1 моль/л*	0	0	0	2	14	26	30	60
В присутствии нитроксильного стабилизатора радикала, $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0	5	52	89	105	118	126	136

* Винилацетат полимеризуется.

Методом ингибиторов исследовался также механизм иницирования цепи. Концентрация ингибитора ($\text{RNO}\cdot$) менялась в интервале $(1 + 4) \cdot 10^{-4}$ моль/л. На основании данных, представленных на рис. 3, рассчитана скорость иницирования ($W_{\text{ин}}$):

$$W_{\text{ин}} = \frac{[\text{Inh}]_0}{\tau}, \quad (4)$$

где $[\text{Inh}]_0$ — начальная концентрация ингибитора, моль/л; τ — период индукции, мин.

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [P]_0 = 2k_{\text{расп}} [P]_0, \quad (5)$$

что, как и ожидалось, согласуется с (1), т. к. ДМФ не участвует в акте иницирования. Значения $k_{\text{ин}}$ приведены в табл. 3.

Энергия активации акта иницирования оказалась равной 117 кДж/моль. Эти данные находятся в полном согласии с литературными [3, 5, 6], а именно: при 323 К $k_{\text{расп}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ [3, 6], по нашим данным, $\frac{12,5}{2} \cdot 10^{-5} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, $E_{\text{расп}}$ по [3] равна.

123,3* кДж/моль, а по нашим данным — 111 кДж/моль.

Расходование $\text{RNO}\cdot$ нами доказано методом ЭПР (табл. 4).

Длина кинетической цепи $\nu = \frac{W}{W_{\text{ин}}}$ для изучаемой реакции при

$T = 323 \text{ К}$ и $[P]_0 = [\text{ДМФ}]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$ в нейтральной среде равна 200, где $W = 13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$, а $W_{\text{ин}} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$.

* В работе [3] $E_{\text{акт}}$ при pH 1 составляла 109 кДж/моль, а при pH 13—140,0 кДж/моль. Для нейтральных сред нами взяты средние значения, т. к. $k_{\text{расп}}$ нами определялась почти в нейтральной среде.

Таблица 3

$[P]_0 = [DMF]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л				
Т, К	313	323	333	343
$10^3 \cdot k_{ин} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,0	12,5	31,6	165

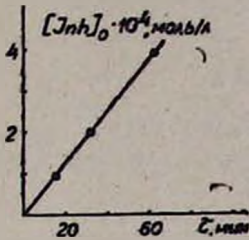


Рис. 3. Зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора.

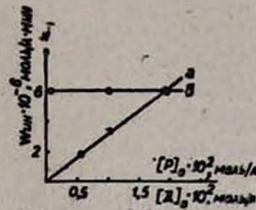


Рис. 4. Зависимость скорости иницирования: а — от начальной концентрации P , б — от начальной концентрации ДМФ.

Таблица

$[P]_0 = [DMF]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[RNO \cdot]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 333$ К

Время, мин	0	5	6,5	7,2	8,0	9,5	10,2	11,0
Условная высота второй линии триплета сигнала ЭПР, см	21	19,7	17,0	14,9	12,6	9,6	6,7	5,6

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ՓՈՔՐ ՀԱՎԵԼՈՒՅՔՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Զ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 313—343 Կ շերմաստիճանային տիրույթում դիմեթիլֆորմամիդի փոքր քանակների ներկայությամբ շրոմ կալիումի պերսուլֆատը քայքայվում է մեծ արագությամբ։ Ուսումնասիրելով թթվածնի, վինիլացետատի և կայուն իմինօքսիլային ազատ ռադիկալի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա պարզել ենք, որ այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է։ Ռեակցիան բարդ կարգի է ըստ պերսուլֆատի և ԴՄՖ-ի։

Ինհիբիցման մեթոդով հաստատված է, որ շղթան հարուցվում է պերսուլֆատ անիոնի մոնոմոլեկուլային հոմոլիզի արգասիքով։

THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULFATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF SMALL AMOUNTS OF DIMETHYLFORMAMIDE

A. L. SAMVELIAN, J. A. PETROSSIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions within the temperature range of 313—343° K in the

presence of small amounts of dimethylformamide process with high rate. An investigation of the influence of oxygen. Vinylacetate as well as imineoxyl type free radical on reaction rate indicates that this reaction is the chain-radical type one. The reaction has the complex order with respect both to persulfate and to DMF. The inhibition method employed proves that the chains are initiated by products of monomolecular homolysis of persulfate anion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М. — Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобразных инициаторов радикальной полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Ереван ЕГУ, 1974, с. 12.
2. Гурвич Л. В. — Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону, Наука, М., 1974, с. 261.
3. Beylerian N. M., Khachatryan A. G. — J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1984, № 12 p. 1937.
4. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.
5. Kolthoff, J., Miller J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
6. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Чалтыкян О. А. — Кин. и кат., 1972, т. 13, вып. 5, с. 1131.
7. Чалтыкян О. А., Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, вып. № 4, с. 1049.

Армянский химический журнал, т. 10, № 6, стр. 356—362 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 666.112.6

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\text{—}0,4\text{AlF}_3$

Е. В. КУМКУМАДЖЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1986

Исследованы некоторые свойства стекол фторсодержащей боратной системы. Показано, что введение фторидов крупного и малого катионов способствует уплотнению упаковки структурных мотивов. Сделаны предложения о координационных состояниях бора, алюминия и возможности встраивания фтора в каркас кислородной сетки стекол.

Рис. 3, библиограф. ссылок 14.

Введение фтора в оксидные стекла сообщает им ряд новых свойств, которые недостижимы для чисто оксидных стекол. В боратных системах введение фтора способствует синтезу фторсодержащих стекол, сочетающих в себе легкоплавкость боратов и фторидов, совместно с высокими электроизоляционными, механическими и другими свойствами [1].

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбрана ранее не изученная бесщелочная фторсодержащая система на основе бора магния и фторидов элементов II—III групп периодической системы: $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\cdot 0,4\text{AlF}_3$. Эта система представляет собой интересный объект для исследования также с точки зрения познания новых проявлений природы стеклообразного состояния, отличающейся в структурно-химическом отношении от обычных кислородных стекол.

Синтез фторсодержащих боратных стекол связан со значительными трудностями из-за образования фторсодержащих летучих соединений бора. В связи с этим в качестве шихтного материала использовался предварительно синтезированный нами MgB_2O_4 . Это позволило снизить потери при стеклообразовании с 4—5 масс. % (в случае использования MgO и H_3BO_3) до 0,8 масс. % в псевдобинарных системах, а в более сложных системах они не превышали 0,5 масс. %.

В литературе известен целый ряд противоречивых работ, посвященных синтезу MgB_2O_4 . В работах [2, 3] авторы, исследуя систему $\text{MgO—B}_2\text{O}_3$, обнаружили метаборат и подробно охарактеризовали его. Температура никогруэнтного плавления MgB_2O_4 равна 988° . Авторы серии работ по изучению боратов [4] отвергают существование метабората, вместе с тем они отмечают, что использование минерализатора H_2O делает синтез смеси $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgB_4O_7 (соотношение в смеси $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}=1$) простым и легким.

Для синтеза метабората нами использованы реактивные материалы MgO и H_3BO_3 марки «х. ч.». Синтез был произведен в корундовом тигле при 900° в течение 4 ч. Для уменьшения потерь бора в процессе синтеза тигель был снабжен крышкой. Шихта после синтеза уменьшалась в весе всего на 0,2—0,3 масс. % (с учетом потерь H_2O), следовательно, валовый состав продукта синтеза практически соответствовал метаборату магния.

Варка стекол осуществлялась в корундовых тиглях при $1100\text{—}1200^\circ$ в течение 60 мин. Стеклообразование определяли визуально отливкой расплава на холодную металлическую плиту, плотность стекол—гидростатическим взвешиванием образцов в толуоле ($\Delta d = 2 \text{ кг/м}^3$), дилатометрические свойства—на дилатометре ДКВ-4 ($\Delta T_g = \pm 5^\circ$, $\Delta \alpha = \pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$), вязкость стекол в интервале $10^8\text{—}10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$ измерялась методом вдавливания ($\Delta \lg \eta = \pm 0,06$).

Область стеклообразования располагается в следующих пределах концентраций вводимых компонентов (мол. %): $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—}90\div 30$, $\text{BaF}_2\text{—}30\div 70$ и $0,6\text{CaF}_2\cdot 0,4\text{AlF}_3\text{—}10\div 60$.

Изучение свойств стекол производилось по псевдобинарным разрезам $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2$ (раз. I), $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—}0,6\text{CaF}_2\cdot 0,4\text{AlF}_3$ (II), а также по разрезу (III), где поддерживалось постоянное содержание окисла—стеклообразователя и производилась постепенная замена BaF_2 на эквивалентные количества эвтектики. Эвтектическое соотношение CaF_2 и AlF_3 ($T_{\text{пл. эв.}} \sim 828^\circ$) наряду с легкоплавкостью расплавов обеспечивает более широкую область стеклообразования по сравнению с чисто оксидными стеклами.

Как и следовало ожидать, по разрезам I и III с увеличением содержания в стекле BaF_2 наблюдается резкое увеличение плотности. По разрезу II введение фторидов также приводит к увеличению плотности, однако угол наклона кривой зависимости плотность—состав меньше, чем в предыдущих случаях (рис. 1а). Для объяснения некоторых структурных явлений, связанных с изменением плотности, нами рассчитаны объемы, занимаемые атомами в одном см^3 стекла. Использование значений молярного объема в этом случае было бы неверно, т. к. при эквимолекулярном замещении метабората на фториды имеет место неравноколичественное замещение атомов. В стекле, состоящем из n -компонентов, объем, занимаемый атомами в кубическом сантиметре стекла, равен:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{4}{3} \pi r_i^3 \cdot N \frac{X_i}{\sum_{i=1}^n X_i M_i} \cdot d \right),$$

где X_i — атомный процент каждого компонента i , M_i — масса атома, r_i — радиус ионов, d — плотность стекла, N — число Авогадро ($6,024 \cdot 10^{23}$).

Значения радиусов ионов каждого компонента взяты по Белову и Бокию [5]. На рис. 1б представлены зависимости этих расчетных величин от содержания фторидов. Введение BaF_2 (раз. I и II) приводит к уменьшению занимаемого объема, т. е. к увеличению полостей в структурном каркасе стекла и уменьшению компактности упаковки. При этом с увеличением содержания BaF_2 в стекле его влияние, связанное с изменением компактности упаковки, более существенно. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение плотности стекол по этим разрезам с увеличением содержания BaF_2 происходит не за счет уплотнения упаковки структурных мотивов в стекле, а благодаря введению крупного и тяжелого катиона бария. Уплотнение серни стекол с фторидной эвтектикой связано с особой ролью алюминия в боратных стеклах, т. е. с присутствием ионов алюминия в стекле в виде тетраэдров $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$ [6], а также с введением двух видов ионов различных размеров (Al^{3+} — 0,57 Å, Ca^{2+} — 1,04 Å). Последнее способствует также более выгодному распределению ионов по пустотам в структурном каркасе и приводит к более оптимальной упаковке.

При рассмотрении зависимостей температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в интервале 20—300° и температуры стеклования (T_g) от состава стекла видно, что ход кривых резко отличается друг от друга (рис. 2). Введение BaF_2 по разрезу I приводит, в основном, к монотонному увеличению α , а на графике T_g —состав появляется площадка. Первые добавки фторидной эвтектики (раз. II) увеличивают ТКЛР на 10 единиц. Дальнейшее введение до 35 мол. % не приводит к существенному изменению коэффициента расширения. При содержании 50—60 мол. % значения α практически не меняются. При эквимолекулярной замене эвтектики на BaF_2 до 30—35 мол. % α увеличивается, далее величины ТКЛР снижаются. Изменения зависимостей температур

стеклования в некоторых своих аспектах аналогичны изменению α . Наблюдающийся минимум T_g по разрезу III, вероятно, связан с образованием эвтектики, а увеличение температуры стеклования при выходе из эвтектической области объясняется увеличением содержания тугоплавкой составляющей BaF_2 ($T_{пл.} 1300^\circ$). Поскольку термическое расширение в стеклах является весьма сложной функцией состава, а в данных стеклах оно зависит также и от координационной формы существования ионов в стекле, однозначная интерпретация взаимосвязи хода ТКЛР и T_g с изменением состава стекла затруднительна. Введение BaF_2 , как уже было отмечено, приводит к образованию в структурном каркасе стекла больших полостей, т. е. к ослаблению связей частицами, слагающими стекло. Это предопределяет возможность перераспределения ионов в межкаркасном пространстве, которое приводит к более существенному росту ТКЛР и снижению T_g стекол, содержащих BaF_2 . Несколько замедленный рост значений ТКЛР и снижение T_g стекол с высоким содержанием $0,6 CaF_2 \cdot 0,4 AlF_3$ объясняется, по-видимому, образованием в структурном каркасе стекол оксифторидных группировок, где фтор связан намного прочнее и имеет низкую подвижность.

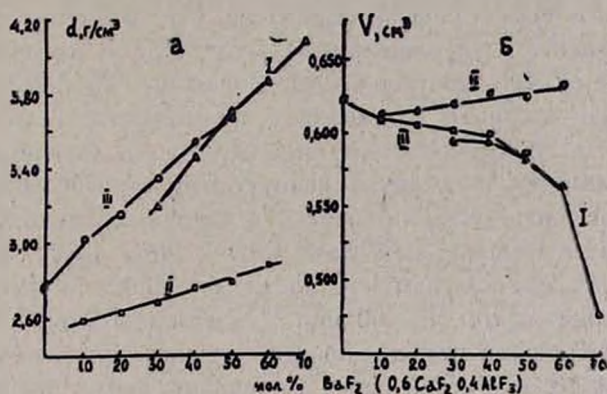


Рис. 1. Изменение плотности (а) и общего объема, занимаемого⁷ в 1 см³ атомами стекла (б), в зависимости от содержания фторидов.

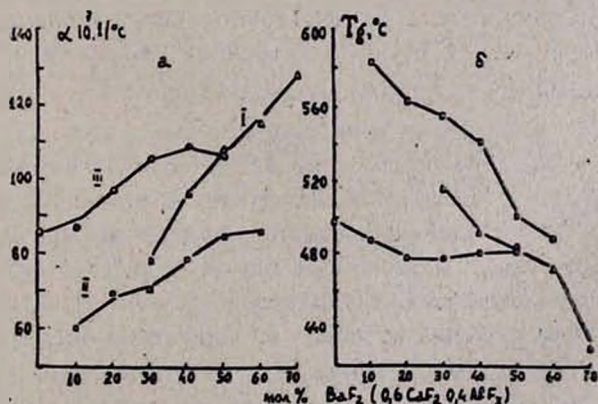


Рис. 2. Изменения α -температурного коэффициента линейного расширения (а) и T_g — температуры стеклования (б) стекол от состава.

При изучении вязкости все исследованные стекла оказались очень «короткими», при изменении температуры на каждые 10° вязкость изменялась в среднем в 10 раз. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры в изученных пределах (10^3 — 10^{12} Па·с) оказались прямолинейными. С возрастанием в стеклах содержания фторида бария (раз. I) вязкость снижается. Наиболее резкое понижение вязкости наблюдается при содержании 50—60 мол. % BaF_2 . Изменение энергии активации вязкого течения (E_η) симбатно изменению изоком. До 45—50 мол. % вводимого BaF_2 происходит незначительное изменение E_η . Дальнейшее увеличение содержания BaF_2 (60—70 мол. %) приводит к резкому уменьшению вязкости и E_η . Любопытен тот факт, что именно в этой области происходит тоже резкое увеличение свободного объема (рис. 16), способствующее не только перемещению атомов, но и одних слоев стекла относительно других. Высокие значения энтропии активации вязкого течения $S_\eta = 0,8 \div 1,3$ кДж/моль·К указывают на то, что в этих стеклах каркас понижирован и сильно разрушен. Структура таких стекол цепочно-молекулярная [7]. Однако высокие значения E_η (более 255 кДж/моль) указывают на то, что, помимо прочных мостиковых связей В—О—В, структурные полиэдры соединены друг с другом прочными связями немостикового характера [8]. Введение фторидной эвтектики приводит к уменьшению вязкости, E_η и S_η вязкого течения (рис. 36). В области составов с введением 40—60 мол. % 0,6 CaF_2 ·0,4 AlF_3 изокомы и кривая энтропии выпрямляются. Такой ступенчатый (S-образный) ход изоком и энтропии активации (как в раз. I) указывают, по-видимому, и на ликвидационную структуру исследуемых стекол. В пользу этого рассуждения говорит и тот факт, что в двойных боратных системах с содержанием BaO , CaO и MgO до 20, 30 и 50 мол. % соответственно располагаются области расщепления [9]. Уменьшение S_η стекол, содержащих 40—60 мол. % фторидной эвтектики, свидетельствует об увеличении степени пространственной увязанности структурных групп в стекле, что в свою очередь указывает на образование в структурном каркасе большого количества разнородных группировок. Данные ЯМР и ИК спектроскопии аналогичных стекол [10—13] показали, что введение галогенидов не меняет в пределах точности эксперимента соотношения VO_3 и VO_4 группировок, а совместное введение фторидов крупного и малого катионов способствует образованию $[\text{VO}_2\text{F}]$ и $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4]$ группировок, которые вместе с группами $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{V}_2\text{O}_6^{3-}$ и $\text{V}_2\text{O}_5^{4-}$ участвуют в построении сетки стекла. По-видимому, образование связей фтора с сеткой в исследуемых нами стеклах, вследствие появления фторсодержащих групп, резко снижает подвижность ионов фтора, что в свою очередь приводит к повышенным значениям вязкости и E_η стекол, содержащих 50—60 мол. % эвтектики. Образование в изучаемых стеклах октаэдрических групп $[\text{Al}(\text{O}, \text{F})_6]$ маловероятно, т. к. наличие крупных катионов кальция способствует приобретению ионами Al^{3+} четверной координации [1]. Высокие значения энергии активации, более 270 кДж/моль, указывают на значительную прочность сочленения структурных полиэдров в стекле. Эквимолеку-

лярная замена фторидов как со стороны BaF_2 , так и эвтектики, приводит к снижению вязкости и $E\eta$ (рис. 3в). Таким образом, на кривых изоком и энергии активации вязкости образуются минимумы, которые совпадают с минимумом на кривой зависимости T_g от состава. В стеклах, обогащенных BaF_2 и $0,6\text{CaF}_2 \cdot 0,4\text{AlF}_3$, наблюдается возрастание значений вязкости и $E\eta$. Образование эвтектической области доказывает и то обстоятельство, что стекла, лежащие в данной области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Увеличение $S\eta$ до $\sim 1,0 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ с введением BaF_2 связано с уменьшением числа ковалентно обобщенных вершин структурных полиэдров, а высокие значения $E\eta$ $250 \div 280 \text{ кДж/моль}$ указывают, вероятно, на существование электростатических сил [8, 4] между структурными полиэдрами, кроме прочных «мостиковых» связей.

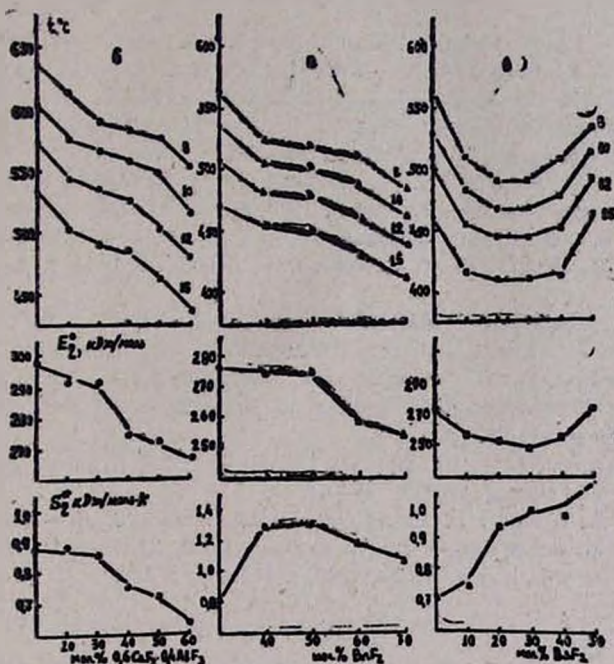


Рис. 3. Вязкость ($\lg \eta = 15, 12, 10, 8$) и энергетические параметры вязкого течения ($E\eta$, $S\eta$) стекол по разрезам: а — $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2$, б — $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—}0,6\text{CaF}_2\text{—}0,4\text{AlF}_3$, в — $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—}50 \text{ мол. \%}$.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\text{—}0,4\text{AlF}_3$ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄԱՋՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ֆտոր պարունակող բորատային սիստեմի ապակիների որոշ հատկությունները: Ցույց է տրված, որ մեծ և փոքր կատիոնների ֆտորիդների ներմուծումը նպաստում է կառուցվածքային մոտիվների դասավորման խտացմանը: Արված են ենթադրություններ բորի, ալյումինիումի կոորդինացիոն վիճակների և ապակիների թթվածնային ցանցի կարկաստման ֆտորի ներդրման հնարավորության վերաբերյալ:

A STUDY OF GLASSFORMATION AND SOME PROPERTIES OF $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\cdot 0,4\text{AlF}_3$ GLASSES

E. V. KUMKUMAJIAN, and N. B. KNIAZIAN

Some properties of fluorine contained borate glasses have been studied. It has been shown that introduction of large and small cations increases the packing density of structural units. Some assumptions on the coordination status of boron and aluminium, as well as on the possibility of fluorine insertion into the oxygen nets of glasses have been made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Анпен А. А. — Химия стекла, Л., Химия, 1974, с. 352.
2. Торопов Н. А., Коновалов П. Ф. — ЖФХ, 1940, т. 8, с. 14.
3. Davis H. M., Knighy M. A. — J. Am. Ceram. Soc., 1954, vol. 4, p. 28.
4. Изучение высокотемпературных боратов. Под ред. Николаева А. В., М., 1970, с. 288.
5. Бокий Г. Б. — Введение в кристаллохимию, МГУ, 1974.
6. Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Kostanian K. A. — XIII International Congress on Glas Hamburg, 1983, p. 130.
7. Немцов С. В. — В кн. «Стеклообразное состояние». М. — Л., Наука, 1965, с. 64—68.
8. Немцов С. В., Шматов Л. К. — Неорг. мат., АН СССР 1968, т. 4, № 2, с. 2166—2170.
9. Levin E. M., Block S. — J. Am. Ceram. Soc., 1957, vol. 40, p. 95.
10. Kostanian K. A., Khalilev V. D., Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Tariakov V. P. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 153—158.
11. Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Van V. H. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 93—98.
12. Брей Дж., Харрис Н. А., Бухольц Ф., Гейсбергер А. Е. В кн. «Стеклообразное состояние», Л., Наука, 1983, с. 55—61.
13. Воилов В. А., Воилов Е. А., Бузник В. М., Халилев В. Д. — Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР, Красноярск, 1984, с. 40.
14. Князян Н. Б. — Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 1, с. 625.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 362—371 (1987 г.)

УДК 543.42.062 : 546.882

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОНИОБИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

А. А. КАРАПЕТЯН и Ф. В. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Арийанской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1985

Светопоглощение ацетонового раствора продукта внешнесферного взаимодействия молибдонниобиевой гетерополикислоты (МНК) с основным красителем метиленовым голубым (МГ) использовано для установления оптимальных условий получения МНК,

ее оснoзности и состава. Показана зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов (6-ого или 8-ого) МНК как функции от кислотности среды и продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК. Установлено образование в системе трехзамещенной соли МНК с МГ, использование которой позволяет резко повысить чувствительность фотометрического определения ниобия (V): $\epsilon_{456} = 3.3 \cdot 10^5$, $C_{11} = 9.3 \text{ нг/мл}$, $C_0 = 6.5 \text{ нкг/мл}$.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 16.

Гетерополиокислоты кремния, германия, фосфора, мышьяка и других элементов и продукты их восстановления широко используются в практике химического анализа. Число работ по изучению и применению гетерополиокислот ниобия ограничено. Описанные методы включают использование желтой или восстановленной молибдофосфорониобиевой гетерополиокислоты и не отличаются высокой чувствительностью [1—9]. Сама МНК бесцветна и поэтому также не нашла применения в анализе. Описано определение ниобия (V) по окраске соответствующей гетерополисини [10, 11]. Однако последняя не устойчива во времени [10] и весьма чувствительна к изменению концентрационных условий получения МНК в связи с образованием в системе соединений различных по молибдену рядов [11]. Разработка новых методов фотометрического определения ниобия на основе МНК нам представляется путем сочетания ее с катионами основных красителей (ОК). Такой подход привлекателен ожидаемыми возможностями резкого повышения чувствительности определения и установления закономерностей образования МНК при весьма малой концентрации ниобия (V), а также ожидаемой стабильностью окраски используемого соединения, обусловленной лишь природой МНК и степенью ее замещенности.

Данное исследование посвящено иллюстрации этих возможностей на примере реакции МНК с основным красителем метиленовым голубым.

Экспериментальная часть

Реагенты: $1,0 \cdot 10^{-2}$ М исходный раствор Nb (V), приготовленный растворением в платиновой чашке 0,4645 г металлического Nb «ос. ч.» в смеси 5 мл конц. HNO_3 «ос. ч.» ($\rho = 1,41$), 5 мл конц. H_2SO_4 «ос. ч.» ($\rho = 1,83$) и 5 мл HF «ос. ч.», нагреванием смеси до начала выделения SO_3 , повторным введением 5 мл конц. H_2SO_4 , выпариванием полученной смеси до влажных солей, растворением остатка в 30 мл 4 М KOH «ос. ч.» и доведением объема раствора до 500 мл дистиллированной водой (рН раствора 12,5); исходный раствор для «холостых» опытов приготовлен аналогично с использованием всех реагентов, кроме Nb (V). 0,059 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч. д. а.», конц. HNO_3 «ос. ч.» ($\rho = 1,41$), 0,1% водный раствор реагента МГ «ч. д. а.», ацетон «ч. д. а.». Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика выделения соединения МНК-МГ. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества растворов Nb (V), Na_2MoO_4 и HNO_3 (общий объем—3 мл), хорошо размешивали и оставляли на некоторое время для максимального образования МНК (рН этих растворов далее обозначен через рН_к). После того, как образова-

лась МНК, введением HNO_3 кислотность раствора повышали для того, чтобы предотвратить образование изополимолибдатов МГ, вводили раствор МГ, доводили объем водой до 10 мл и хорошо размешивали до появления хлопьев осадка соединения МНК-МГ. Последний отделяли путем центрифугирования растворов в течение 2 мин на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 и декантации раствора (рН этих растворов далее обозначен через pH_c). Осадок растворяли в 10 мл ацетона в тех же пробирках, содержащих 1,0 мл 8 М HNO_3 , и полученные растворы фотометрировали при 656 нм. Одновременно проводили «холостые» опыты. О степени связывания Nb (V) в МНК и соответственно в соединениях МНК-МГ свидетельствовали значения оптической плотности (ОП) полученных ацетоновых растворов.

Результаты и их обсуждение

Исследование оптимальных условий образования МНК и МНК-МГ. Оптимальные условия образования МНК устанавливали по светопоглощению продукта внешнесферного взаимодействия МНК с катионами МГ. При этом учитывали, что МНК после образования в сравнительно менее кислых растворах проявляет устойчивость к дальнейшему повышению кислотности среды [10, 11]. В этой связи возникла необходимость в предварительном выборе такой концентрации HNO_3 , при которой: 1) образовавшаяся МНК заметно взаимодействовала бы с МГ; 2) имеющиеся в растворе изополимолибдат-ионы не взаимодействовали бы с МГ; 3) МНК не образовалась бы, если эта кислотность создавалась в момент ее образования. При $C_{\text{Mo}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М все эти требования обеспечивались при предварительно выбранном pH_c 0,5. Образование МНК изучалось в широком интервале pH_k : 0,7÷4,0. С целью одновременного установления времени количественного образования МНК были поставлены опыты по изучению зависимости степени ее образования от pH_k при постоянной концентрации Na_2MoO_4 , постоянном pH_c и различной выдержке растворов во времени (от 3 до 90 мин). В отличие от [11] опыты проводились при комнатной температуре. Одновременно были поставлены контрольные опыты ($A_{\text{хол}} \leq 0,030$). Результаты этих исследований, приведенные на рис. 1, говорят о том, что зависимости, полученные при постоянной выдержке растворов, характеризуются двумя областями кислотности максимального образования МНК. Это может быть объяснено образованием в системе МНК различных по молибдену рядов, в зависимости от кислотности и времени выдержки растворов в процессе образования МНК. Первая область наблюдается при pH_k 1,1÷1,6 и практически совпадает с описанной в литературе [10], вторая включает значения pH_k 1,7÷2,3. При выдержке растворов в течение 3÷20 мин (кр. 1—4, рис. 1) ОП для второй из этих областей заметно ниже, чем для первой, т. е. скорость образования МНК в зависимости от pH_k оказывается различной. Количественное образование МНК при pH_k 1,1÷1,6 обеспечивается по истечении 12 мин (кр. 3), в то время как при pH_k 1,7÷2,3—только через 25 мин (кр. 5). С практической точки зрения важно, что при выдержке растворов ≥ 25 мин:

ОП максимальна и постоянна в широком интервале кислотности: pH_κ 1,1÷2,3. Это, очевидно, следует объяснить одинаковой замещенностью образовавшихся при различной кислотности МНК, независимо от их внутрисферного состава. Исследуемые ацетоновые растворы при этом обладают довольно высоким значением коэффициента молярного поглощения ($\epsilon=3,3 \cdot 10^5$), не чувствительным, как будет показано ниже, к изменению концентрационных условий образования МНК. Следовательно, использование указанных ацетоновых растворов перспективно для резкого повышения чувствительности фотометрического определения ниобия.



Рис. 1. Зависимости значений ϵ в ацетоновых растворах соединения МНК-МГ от pH_κ , полученные при различной выдержке растворов МНК. $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,72 \cdot 10^{-4}$ М, pH_κ 0,5, время выдержки МНК, мин; 1—3, 2—6, 3—12, 4—20, 5—25÷90.

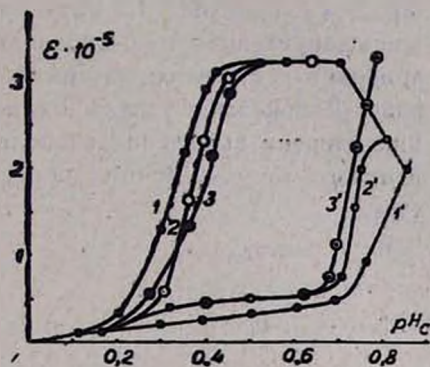


Рис. 2. Зависимости значений ϵ в ацетоновых растворах соединений МГ с МНК (1—3) и изополимолибдат-ионами (1'—3') от pH_c , полученные при различных pH_c . $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,72 \cdot 10^{-4}$ М, pH_κ : 1. 1'—2,05, 2. 2'—1,50, 3. 3'—1,15.

В дальнейшем зависимость образования соединения МНК-МГ от различных факторов изучалась при различном оптимальном pH_κ : 1, 2, 1,5 и 2,0.

При постоянных концентрациях Nb (V), Mo (VI), МГ и постоянном в каждой отдельной серии опытов pH_κ изучена зависимость образования МНК-МГ от pH_c . В условиях образования МНК растворы выдерживались 30 мин. Результаты приведены на рис. 2 ($n=2$). Практически независимо от того, при каком оптимальном pH_κ получена МНК, заметное взаимодействие ее с МГ и развитие окраски соответствующих растворов происходят в интервале pH_c 0,2÷0,4. ОП максимальна в интервале pH_c 0,45÷0,7, в котором изополимолибдаты МГ практически не выделяются. При дальнейшем снижении кислотности резко возрастает степень выделения изополимолибдатов МГ.

Зависимость образования соединения МНК-МГ от концентраций Mo (VI) и МГ. От концентраций молибдат-иона и МГ зависит не только выход твердофазного МНК-МГ соединения, но и возможность его получения в индивидуальном состоянии: Mo (VI) и МГ при некоторых их

концентрациях также способны образовывать растворимые в ацетоне твердофазные соединения, обладающие аналогичной с исследуемым соединением спектральной характеристикой.

На рис. 3 приведены зависимости степени образования соединений МГ с МНК и изополимолибдат-ионами от концентрации MoO_4^{2-} -иона, полученные при различных оптимальных pH_k . Соединение МНК-МГ количественно образуется в интервале концентраций Mo (VI) $(2,7 \div 4,8) \cdot 10^{-5}$ М. В условиях pH_k 1,5 или 2,0 в указанном интервале не наблюдается выделения заметных количеств изополимолибдатов МГ (кр. 2', 3'). При pH_k 1,2 выделение изополимолибдатов МГ начинается при сравнительно меньшей концентрации молибдат-иона (кр. 1'), что приводит к сужению интервала оптимальной концентрации молибдат-иона. Дальнейшее увеличение последней приводит к резкому возрастанию степени выделения изополимолибдатов МГ и в результате конкурентного взаимодействия образование соединения МНК-МГ подавляется.

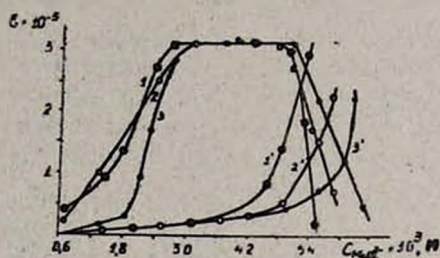


Рис. 3. Зависимости значений в ацетонных растворах соединений МГ с МНК (1–3) и изополимолибдат-ионами (1'–3') от концентрации молибдена (VI). $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,13 \cdot 10^{-4}$ М; pH_c 0,50, $\tau = 30$ мин. pH_k : 1, 1' – 1,2, 2, 2' – 1,5, 3, 3' – 2,0

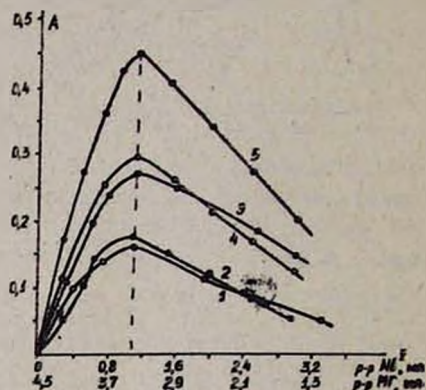


Рис. 4. Зависимости ОП от состава исследуемого раствора. pH_c 0,50, $\tau = 30$ мин, pH_k : 2, 4, 5 – 1,2, 1, 3 – 2,0, $\Sigma(C_{\text{МГ}} + C_{\text{МНК}}) \cdot 10^5$ М: 1, 2 – 4,5, 3, 4 – 9,0, 5 – 18.

Аналогично изучено и влияние концентрации МГ. В условиях pH_k 2,0 рабочий диапазон концентрации МГ достаточно широк: $(1,5 \div 13,0) \cdot 10^{-4}$ М. При pH_k 1,2 этот диапазон заметно сужается из-за выделения изополимолибдатов МГ при сравнительно меньшей концентрации реагента-красителя.

Состав образующегося МНК-МГ соединения. Для установления соотношения основных компонентов—МГ и МНК—использован метод изомолярных серий. Экстремальные точки приведенных на рис. 4 графических зависимостей отвечают соотношению $\text{МГ} : \text{МНК} = 3 : 1$, независимо от оптимальной кислотности среды в процессе образования МНК и суммарных концентраций основных компонентов.

Таким образом, краситель МГ взаимодействует с МНК с образованием трехзамещенной соли, спектр поглощения которой вполне аналогичен спектру красителя МГ. В соответствии с этим в исследуемых растворах ($3,3 \cdot 10^5$) практически в 3 раза возрастает по сравнению со значением в красителя МГ, определенным нами в том же растворителе и равным в среднем $1,1 \cdot 10^5$. Это обстоятельство, очевидно, свидетельствует о том, что в условиях опытов происходит полное связывание Nb (V) в твердофазное соединение МНК-МГ. Это было установлено также прямым определением Nb (V) в осадке МНК-МГ. С этой целью осадок, выделенный при оптимальных условиях из раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V) растворяли в 1 мл конц. HCl «ос. ч.» и в полученном растворе определяли Nb (V) фенилфлуороновым методом [12]. Кроме этого, параллельно полученные осадки МНК-МГ растворяли в $0,5 \div 1,0$ мл 16 М HNO₃ «ос. ч.», нагревая на водяной бане в течение $10 \div 15$ мин, растворы нейтрализовали KOH «ос. ч.» и вновь осаждали МНК-МГ, предварительно создавая оптимальные условия. Осадки растворяли в ацетоне и фотометрировали. Для сопоставления получали растворы, используя осадки МНК-МГ, выделенные непосредственно из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V). Значения ОП растворов, полученных двумя различными вариантами, практически совпадали. При этом учитывали сигналы холостых опытов.

Соединение МНК-МГ было проанализировано на содержание молибдена. Концентрационные условия при его получении были выбраны прежде всего согласно данным рис. 1, т. е. кислотность среды и время выдержки растворов в процессе образования МНК варьировали, поддерживая концентрации остальных компонентов постоянными. При этом преследовали цель установить причину различия скорости количественного образования МНК в зависимости от кислотности среды. С этой целью полученный при соответствующих оптимальных условиях осадок МНК-МГ, содержащий $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V), после отделения центрифугированием растворяли в 2,5 мл конц. H₂SO₄ «ос. ч.» и фотометрически определяли молибден роданидным методом [13]. Во избежание наложения полос поглощения МГ и роданида молибдена последний отделяли экстракцией бутилацетатом. Предварительно было установлено, что введение красителя МГ и Nb (V) в водный раствор молибдена (VI) не влияет на светопоглощение бутилацетатных экстрактов молибден-роданидного комплекса и последний количественно извлекается однократной экстракцией. При определении молибдена учитывались и значения ОП «холостых» бутилацетатных экстрактов.

Результаты анализа, приведенные в табл. 1, говорят о том, что в условиях первой области оптимальной кислотности (рис. 1), т. е. при выдержке растворов МНК в процессе ее образования в течение 12 мин, происходит количественное образование МНК 6-ого по молибдену ряда. В этих же концентрационных условиях и при более продолжительной выдержке растворов наблюдается переход МНК 6-ого ряда в 8-ой ($\tau_{\text{мид}} = 25 \div 90$ мин).

В условиях второй области оптимальной кислотности (рис. 1) имеет место образование МНК 8-ого ряда независимо от оптимального времени выдержки растворов в течение 25—90 мин.

Таблица 1

Результаты анализа твердофазного соединения МНК-МГ ($n=7$).

Условия осаждения МНК-МГ: pH_c 0,50, $C_{Nb(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ М,

$C_{MoO_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $V = 10$ мл

pH_c	τ вы- держки МНК, мин	Найдено в осадке МНК-МГ, $моль \cdot 10^7$				МГ: Nb (V) : Mo (VI)
		Nb (V)	Sr	Mo (VI)	Sr	
1,3	12	1,0	0,01	6,0	0,02	3,0:1,0:6,0
1,3	15	1,0	0,02	6,0	0,02	3,0:1,0:6,0
1,3	20	1,0	0,01	7,9	0,03	3,0:1,0:7,9
1,3	30	1,0	0,02	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0
1,3	50	1,0	0,02	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
1,3	60	1,0	0,02	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
1,3	90	1,0	0,01	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
1,6	30	1,0	0,01	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
2,0	25	1,0	0,02	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
2,0	50	1,0	0,01	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0
2,0	60	1,0	0,02	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
2,0	90	1,0	0,01	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0

Образование МНК различных по молибдену рядов отмечается и в работе [11]. Однако примененная нами методика исследования позволила впервые установить зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов МНК как функцию от кислотности среды и продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК.

Реакция МНК с МГ, превышающая по чувствительности все существующие фотометрические реакции на Nb (V), использована для разработки высокочувствительного и простого в исполнении метода фотометрического определения ниобия [14].

Использование окраски ацетоновых растворов соединения МНК-3МГ создает возможность определения более чем в 700 раз разнящихся количеств ниобия: $\epsilon_{656} = 3,3 \cdot 10^5$, $C_{min} = 5,6$ нг Nb/мл (определено по 3s-критерию при $n = 20$), $C_n = 9,3$ нг Nb/мл ($Sr = 0,33$, $n = 20$), $C_n = 6,51$ мкг Nb/мл ($Sr = 0,014$, $n = 18$).

Допустимые количества посторонних и сопутствующих ниобию элементов приведены в табл. 2. Определению мешают Ge (IV), Si (IV) и Ta (V). Тантал (V) практически с такой же чувствительностью избирательно определяется в присутствии ниобия (V) в виде молибдотанталата МГ, если в процессе образования гетерополикислоты pH_c находится в интервале $3,5 \div 4,1$, а сумма ниобия (V) и тантала (V) — $1,1 \div 2,3$ [15]. Тем самым ниобий (V) в присутствии соизмеримых количеств тантала (V) определяется по разности. Определение ниобия (V) в отдельности требует его предварительного отделения.

Таблица 2

Избирательность определения ниобия ($C_{Nb, V} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$)

Ион элемента (Э)	Молярное соотношение Э : Nb	Ион элемента (Э)	Молярное соотношение Э : Nb
Sr	60000	F	200
Cu (II)	30000	Ti (IV)	80
Ni	20000	Hg (II)	50
Al	15000	$C_2O_4^{2-}$	40
Mg	10000	In	10
Ba	10000	Zr (IV)	7
Co	8000	W (VI)	6
Ca	1000	Ti (II)	3
Cr (VI)	600	Ti (III)	1
Li	500	P (V)	1
Fe (III)	40	As (V)	1
Fe (III) (при 0.002M HF)	400		

Таблица 3

Фотометрическое определение ниобия в стандартных образцах тантало-ниобиевых руд, в полевошпатовых пегматитовых породах (карбонатитах) и различных Nb-содержащих почвах $n=6$, $p=0.95$

Объект анализа	Содержание по паспорту, %	m, g	m'	Введено Nb, $\mu\text{кг}$	$\bar{C}$	S	$\bar{\Delta C}$	$\bar{\Delta C} \pm \delta_{\Delta C}$
Тантало-ниобиевая руда, Гранит СВТ-5	0.013 ± 0.001 Nb_2O_5	1	$m/25$	—	3,72	0,005	0,00	$0,00 \pm 0,024$
				3,72	7,42	0,008	3,70	$3,70 \pm 0,017$
				5,57	9,37	0,008	5,55	$5,55 \pm 0,018$
				7,43	11,15	0,008	7,49	$7,49 \pm 0,018$
Тантало-ниобиевая руда, Пегматиты СВТ-7	0.0077 ± 0.0005 Nb_2O_5	1	$m/25$	—	2,15	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,012$
				1,85	3,97	0,017	1,82	$1,82 \pm 0,021$
				3,71	5,82	0,024	3,67	$3,67 \pm 0,027$
				5,57	7,73	0,029	5,58	$5,58 \pm 0,029$
Дерновопodzольная супесчанная почва, комплекс СДПС	0,0012 Nb	2	$m/50$	—	0,47	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,017$
				1,39	1,83	0,011	1,36	$1,36 \pm 0,022$
				1,86	2,38	0,039	1,91	$1,91 \pm 0,050$
Красноземная почва, комплекс СКР	0,0025 Nb	2	$m/25$	—	2,00	0,011	0,00	$0,00 \pm 0,015$
				2,79	4,74	0,010	2,74	$2,74 \pm 0,025$
				3,72	5,70	0,009	3,70	$3,70 \pm 0,027$
Карбонатит, проба № 1	0,049 Nb_2O_5	0,1	$m/25$	—	1,36	0,018	0,00	$0,00 \pm 0,015$
				2,79	4,30	0,014	2,84	$2,84 \pm 0,033$
				4,64	5,94	0,010	4,58	$4,58 \pm 0,021$
Карбонатит, проба № 1	0,091 Nb_2O_5	0,1	$m/50$	—	1,37	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,016$
				1,86	3,17	0,009	1,80	$1,80 \pm 0,021$
				2,79	4,20	0,015	2,83	$2,83 \pm 0,021$

На основании вышеизложенного разработан метод определения ниобия в танталонниобиевых рудах, полевошпатовых пегматитовых породах и различных ниобийсодержащих почвах после предварительного

отделения ниобия (V) путем его экстракции 8% хлороформным раствором трибензиламина из 11 М HCl [16]. Результаты определения приведены в табл. 3.

Выполнение определения. 1—2 мл используемого раствора, содержащего 9,3 нг—6,51 мкг Nb (V), помещают в 10 мл коническую центрифужную пробирку, находящуюся в гнезде лабораторного штатива, затем добавляют 0,5 мл 0,059 М раствора Na_2MoO_4 и соответствующее количество 0,4 М HNO_3 для создания pH 1,1—2,3 в объеме 5,0 мл, доводят объем до 5 мл водой, хорошо размешивают и оставляют на 20 мин для количественного образования МНК. Далее добавляют 0,3—1,5 мл 4 М HNO_3 , 1 мл 0,1% МГ, доводят объем водой до 10 мл (pH раствора 0,45—0,70) и размешивают 3 мин до заметного появления хлопьев ассоциата МГ с МНК. Осадок ассоциата отделяют 2-минутным центрифугированием раствора при 3000 об/мин и последующей декантацией. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона, содержащих 1 мл 8 М HNO_3 , и полученный раствор фотометрируют при 656 нм. Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят «холостой» опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,030$ при $l=0,1$ см). Количество ниобия (V) определяют по градуировочному графику, полученному при аналогичных концентрационных условиях.

ՄՈՒԻՐԴՈՆԻՈՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԲՎԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿԱՊՈՒՅՑԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԵՐԱ
ԿԻՐԱԽՈՒՄԸ ՆԻՈԲԻՈՒՄԻ ՀՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ
ՋԴԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Մուիբոնիոբիումական հետերոպոլիթթվի ($\text{U}^{\text{նթ}}$) և հիմնային ներկանյութ մեթիլենային կապույտի ($\text{U}^{\text{կ}}$) փոխազդեցության հետևանքով առաջացած դժվարալուծ իոնական ասոցիատի ացետոնային լուծույթների լուսակլանման հիման վրա ուսումնասիրվել են $\text{U}^{\text{նթ}}$ -ի առաջացման օպտիմալ պայմանները, նրա հիմնայնությունն ու բաղադրությունը:

Հաստատվել է, որ կախված միջավայրի թթվությունից և $\text{U}^{\text{նթ}}$ -ի գոյացման ժամանակամիջոցից, առաջանում են ըստ մուիբոնի 6-րդ և 8-րդ շարքի եռտեղակալված իոնական ասոցիատներ, որոնց կիրառումը թույլ է տալիս խիստ բարձրացնել նիոբիումի (V) ֆոտոմետրիական որոշման զգայնությունը՝ $\varepsilon_{656} = 3,3 \cdot 10^5$, $C_1 = 9,3$ նգ/մլ, $C_2 = 6,5$ մկգ/մլ:

AN INVESTIGATION OF THE REACTION OF MOLYBDONIOBIC
HETEROPOLYACID WITH METHYLENEBLUE AND ITS
APPLICATION FOR INCREASING OF SENSITIVITY OF
THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NIOBIUM

A. A. KARAPETIAN and F. V. MIRZOYAN

On the basis of the phenomenon of light absorption by insoluble ionic associates in acetone solutions, as a result of the interaction bet-

ween molybdoniobic heteropolyacid (MNA) with the basic dyemethylene blue (MB), the optimum conditions of MNA formation, its basicity and composition have been studied.

It has been established, that, depending on solution acidity and MNA formation period, trisubstituted ionic associated of 6th and 8th molybdenum series are formed, and their utilization sharply increases the sensitivity of the photometric determination of Nb^V $E_{556} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $C_{\text{lower}} = 9.3 \text{ ng/ml}$; $C_{\text{upper}} = 6.5 \text{ lg/ml}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 7, с. 1565.
2. Шкаравский Ю. Ф. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 2, с. 196.
3. Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 5, с. 1179.
4. Давыдов А. Л., Найдсберг З. М., Бурксер Л. Е. — Зав. лаб., 1947, т. 13, № 9, с. 1038.
5. Norwitz G., Codell M. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1230.
6. Забоева М. И., Барковский В. Ф. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 8, с. 955.
7. Барковский В. Ф., Забоева М. И. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 4, с. 900.
8. Забоева М. И., Бондарева Т. Н., Штейгер З. Г., Саврулина В. И. — ЖНХ, 1968, т. 13, № 1, с. 127.
9. Забоева М. И., Саврулина В. И. — Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1968, т. 11, № 5, с. 524.
10. Guyon J. C., Wallace G. W., Mellon M. G. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, № 5, p. 640.
11. Забоева М. И., Сурин И. Т., Серкова А. В. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1736.
12. Назаренко В. А., Ягнятинская Г. Я. — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1427.
13. Зайчикова Л. Б. — Зав. лаб., 1949, т. 15, № 9, с. 1025.
14. Авт. свид. 983061 (1981), СССР/Мягзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 47.
15. Авт. свид. 1081127 (1983), СССР/Мягзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1983, № 11.
16. Ellenburg J. J., Leddicotte G. W., Moor M. L. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1045.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 371—386 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.956.3

ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕН

С. Л. ЭНФИАДЖЯН, Л. А. САРКИСЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1986

Различные методы синтеза, промышленное производство гексахлорбутадиена, его физические, химические и биологические свойства, а также области применения подробно рассмотрены Коганом в двух обзорах [1, 2]. Со времени последнего обзора прошло уже более двадцати лет, и за это время химия гексахлорбутадиена (ГХБ) получила

свое дальнейшее развитие. Интерес к ГХБ объясняется, с одной стороны, его высокой прочностью, химической и термической стабильностью, с другой, повышенной биологической активностью.

В настоящее время возникла необходимость обобщения и, по возможности, систематизирования того большого и интересного материала, который появился после опубликования указанных обзоров [1, 2] в литературе.

1. Методы синтеза

Различные способы получения ГХБ из частично хлорированных линейных углеводородов с конечной чистотой продукта выше 99% описаны и обобщены в японской статье [3]. В патенте [4] разработан метод синтеза ГХБ (выход 90%) из *n*-бутана, *n*-бутилена и бутадиена или их смеси путем смешивания с хлором и пропускания при скорости >5 м/с через реакционную зону, нагретую до 380—600°.

Советскими исследователями [5, 6] показано, что при исчерпывающем хлорировании бутадиена в кипящем слое катализатора (активированный уголь, пемза, перлит, кварцевый песок) при 350—500° и молярном соотношении 5:1 получается ГХБ с выходом 87%. Рассмотрено влияние основных факторов—времени контакта, соотношения компонентов—на процесс исчерпывающего хлорирования *n*-бутана, на состав и качество ГХБ [7].

Интересно, что при пиролизе четыреххлористого углерода в высокочастотной газоразрядной плазме выход образующегося ГХБ, наряду с другими хлоруглеродами, составляет всего 3% [8].

Симонов и сотр. [9, 10] описали опытно-промышленную установку, на которой *n*-бутан, хлор-газ и азот смешивают в струйных смесителях и подают в вертикальный цилиндрический реактор с кипящим слоем катализатора (кварцевый песок) при 360—475°. При объемном расходе реагентов 500—550 м³/м²·ч и времени пребывания в реакционной зоне 10—12 с достигнута производительность 95—110 кг/м³·ч, при этом неочищенный продукт содержит 82—85% ГХБ. Ими же специально разработан катализатор для процесса получения ГХБ исчерпывающим хлорированием бутана в кипящем слое кварцевого песка и хлористого натрия; содержание целевого продукта в сырце достигает 94% [11, 12]. Теми же авторами [13, 14] предложен также способ получения ГХБ и других хлорированных углеводородов (перхлорциклопентандиен, перхлорэтилен и др.) путем одностадийного газофазного хлорирования соответствующих углеводородов в реакторе в кипящем слое контакта в газовой фазе. При этом проведена технико-экономическая оценка различных методов получения ГХБ [14] с целью определения наиболее эффективного метода его производства. В основу технико-экономического сравнения заложены данные проектных разработок с учетом работы опытно-промышленной установки. Анализ полученных данных показывает, что более эффективен метод одностадийного хлорирования бутан-бутиленовой фракции. Недостатком этого способа является необходимость применения хлора в большом избытке и, следовательно, извлечения его из отходящих газов для возвращения в цикл. В япон-

ском патенте [15] описан синтез ГХБ с высоким выходом (99,8%) из 1,2,3,4-тетрахлорбутана, получаемого хлорированием бутадиена хлором при температуре 400—600° со временем контакта 6 с.

Во французской работе [16] патентуется способ образования и выделения ГХБ и других перхлорпроизводных (CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6) из промышленных отходов производств хлорвинила, оксида пропилена и неопрена.

В румынском патенте [17] описывается способ извлечения ГХБ с чистотой 99% из отходов производства хлорсодержащих углеводородных растворителей, получаемый, в частности, хлорированием пропилена.

Захаркин и Уфимцев [18] предлагают способ очистки ГХБ от хлоркислородсодержащих соединений и гидролизного хлора путем последовательной обработки технического ГХБ 1% водным раствором персульфата калия. Этими же авторами предложен более усовершенствованный способ [19] очистки технического ГХБ, до 98,5% чистоты.

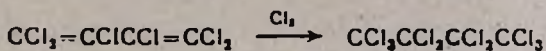
В румынских патентах [20, 21] описываются способы извлечения ГХБ из отходов производства хлорсодержащих углеводородов.

В работе [22] предлагается способ очистки перхлоруглеводородов в том числе и ГХБ от кислых примесей нейтрализацией сухим аммиаком.

2. Химические свойства

Ранее считалось, что ГХБ в химическом отношении инертен, обладает «насыщенным» характером [1, 2]. Однако более поздними и новейшими исследованиями внесены уточнения в представления о химических свойствах ГХБ.

Действительно, ГХБ—относительно инертное соединение, устойчивое при обычной температуре к действию минеральных кислот и оснований, однако в особых условиях он проявляет реакционную способность. При хлорировании ГХБ в автоклаве при 550° имеет место фрагментация с образованием гексахлорэтана [23]. В американском патенте [24] показано, что возможно проведение процесса без фрагментации в условиях фотохимического хлорирования (УФ светом) жидким хлором при—10° с образованием декахлорбутана.



Однако отмечается, что проведение той же реакции при более высокой температуре (30—200°) приводит к фрагментации ГХБ с образованием гексахлорэтана, тетрахлорэтилена и др., что наблюдали также японские исследователи [25, 26].

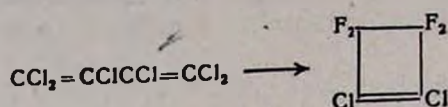
Термическое хлорирование ГХБ при 500—750° приводит к продукту полной фрагментации—четыреххлористому углероду [27].

При хлорировании же ГХБ выше 750° преобладает реакция ароматизации с образованием гексахлорбензола [28].

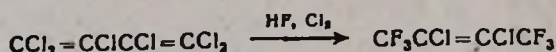
Найдено, что ГХБ под влиянием избытка безводного фтористого водорода в присутствии фторида цинка при 300—500° циклизуется в

полифторированные пергалондциклобутены (обычно содержащие ≤ 3 атомов хлора и 3—6 атомов фтора) [29], которые предлагаются в качестве теплоносителей, диэлектрических жидкостей и полупродуктов органического синтеза.

В другом патенте [30] указано, что в результате взаимодействия ГХБ с безводным фтористым водородом при 400° в присутствии хлористого кобальта, осажденного на оксиде алюминия, образуется 1,2-дихлор-3,3,4,4-тетрафторциклобутен.



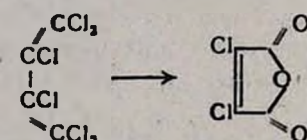
В патенте [31] описан способ получения 2,3-дихлоргексафторбутена-2 при термической ($50\text{—}150^\circ$) обработке ГХБ в смеси с SbF_3 и SbCl_5 . Названный продукт с выходом 79% был получен также при пропускании смеси ГХБ, хлора и фтористого водорода при 320° над хромовым катализатором [32].



В патенте [33] описывается способ получения указанного продукта с выходом 86% путем взаимодействия фтористого водорода и хлора с ГХБ при $300\text{—}500^\circ$, под давлением в присутствии окиси алюминия.

Показано, что фторирование ГХБ с помощью фторидов щелочных металлов в N-метилпирролидоне или диметилформамиде при $150\text{—}250^\circ$ протекает стереоспецифично с образованием более 95% *транс*-2,3-дихлоргексафторбутена-2 [34, 35], а не смеси *цис*- и *транс*-изомеров, как было указано ранее в работе [36].

Установлено, что ГХБ не взаимодействует с двуокисью азота даже при 100° [37, 38]. Однако под действием дымящей азотной кислоты при 130° и при дальнейшей обработке конц. серной кислотой при 170° ГХБ образует дихлормаленновый ангидрид (70%) [39].



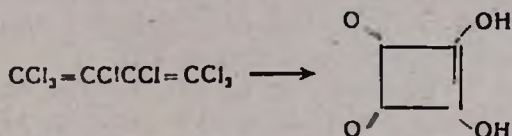
Изучено окисление ГХБ [40, 41] кислородом воздуха в газовой фазе на проточной установке с кипящим слоем катализатора при $280\text{—}520^\circ$ и предложен способ получения дихлормаленинового ангидрида с выходом 73 мол. % (на прореагировавший ГХБ).

Дихлормаленновый ангидрид получен также окислением ГХБ на ванадий-фосфорном катализаторе при 400° с выходом 51% (селективность—80%) [42].

В серии работ [43—48] описаны кинетические закономерности и механизм окисления ГХБ молекулярным кислородом при $100\text{—}200^\circ$ и облучении ионизирующими источниками. На основании полученных результатов предложен способ получения хлорангидридов хлорзамещен-

ных алифатических кислот (дихлормалеиновой, тетрахлорянтарной и др.).

Поведение ГХБ в условиях сернокислотного гидролиза исследовано различными авторами [49—56]. В работе [49] показано, что перхлоруглероды ряда $\text{Cl}(\text{CCl}=\text{CCl})_n\text{Cl}$, в том числе и ГХБ ($n=2$) подобно насыщенным хлоруглеродам (в отличие от неполностью хлорированных углеводородов), не взаимодействуют с серной кислотой. Однако под действием олеума (45% SO_2) при 75—95° после гидролиза промежуточных продуктов ГХБ образует 1,2-диоксициклобутендион-3,4, так называемой квадратной кислоты [50].



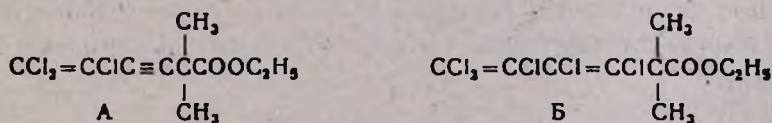
В немецком патенте [51] предложен улучшенный способ получения квадратной кислоты, которую можно использовать как полупродукт для синтеза стабилизаторов, красителей, бактерицидных препаратов и фунгицидов.

Реакцией ГХБ с алкоголями щелочных металлов при pH 8 с выходом до 80% получен 1-алкоксиперхлор-1,3-бутадиен [57].

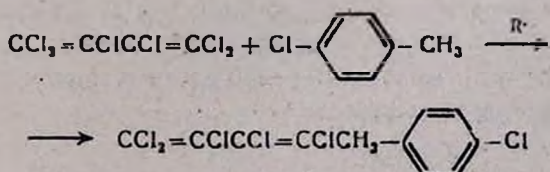


Описан синтез перхлорбутадиенаминов реакцией ГХБ с избытком морфолина, пиперидина или пирролидона [58]. Взаимодействием ГХБ с бутиллитием в атмосфере азота при 0° получены продукт дехлорирования—тетрахлорвинилацетилен (45%) и продукт алкилирования последним бутиллития (29%) (положение бутильной группы не установлено) [59].

Интересно, что конденсацией [60] литийенолята этилового эфира изомасляной кислоты с ГХБ получен продукт с трихлорениновой структурой (А), в то время как натриевый енолят образует продукт с пентахлордиеновой структурой (Б), строение которых подтверждено гидрированием и спектральными методами.

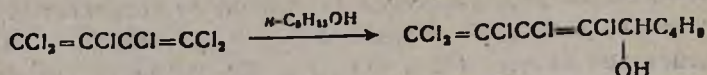


Имеется патентное указание [61] о том, что конденсация ГХБ с *n*-хлортолуолом (в автоклаве при 130—140°) в присутствии свободно-радикальных агентов (дитетрабутилпероксид) протекает по схеме:



полученный продукт можно использовать в качестве нового инсектицида.

В условиях свободно-радикальной реакции в присутствии третбутилпероксида ГХБ реагирует с *n*-амиловым спиртом с образованием диенспирта с выходом 21% [62] по схеме:



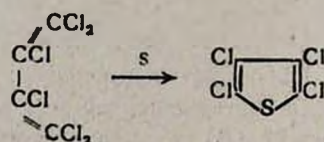
При воздействии γ -радиацией на смесь ГХБ и циклогексана наблюдается выделение хлористого водорода с образованием соединения $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{—C}_6\text{H}_{11}$, в котором, по-видимому, циклогексильные остатки связаны с первичным углеродным остатком ГХБ [63].

Как известно, ГХБ не вступает в реакцию диенового синтеза, в частности, ни с маленовым ангидридом, ни с хиноном [2], что объясняется делокализацией π -электронного облака трихлорвинильной группы, нарушением π - π -сопряжения двойных связей и отсутствием конформационных стереоизомеров диеновой системы.

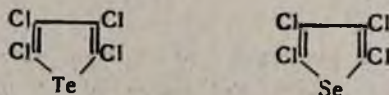
Было показано [64], что ГХБ не взаимодействует и с гексафторбутадиеном.

Сообщение азербайджанских ученых [65] о диеновом синтезе ГХБ с маленовым ангидридом с количественным выходом было опровергнуто рядом авторов [66, 67]. Поставленные нами опыты по воспроизведению этой реакции также не увенчались успехом.

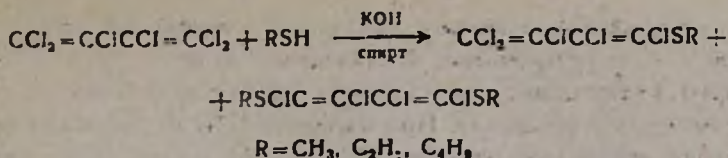
Из синтезов на базе ГХБ особый интерес представляет получение тетрахлортиофена. Известно [68], что при взаимодействии расплава серы с ГХБ в пределах 200° с хорошим выходом образуется тетрахлортиофен. В более позднем патенте выход тетрахлортиофена доведен до 90% [69].



Оказалось, что в аналогичную реакцию гетероциклизации ГХБ вступает и с элементарным теллуром и селеном [70] при 250° с образованием тетрахлортеллурофена (выход 14%) и тетрахлорселенофена (выход 32%).

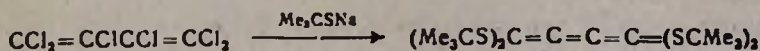


В американском [71] и немецком [72] патентах описан метод получения 1-алкилмеркаптопентахлорбугадиенов взаимодействием меркаптанов с ГХБ в присутствии спиртовой щелочи при нагревании. При этом с более низкими выходами (~10%) получают и 1,4-бис-алкилмеркаптотетрахлорбугадиены.



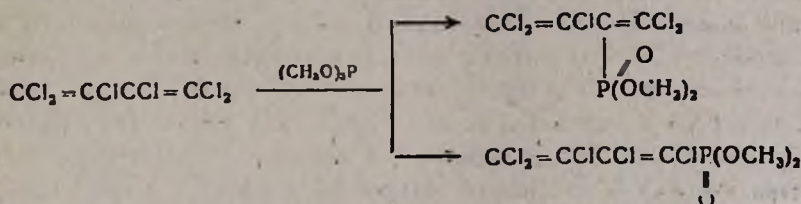
Синтез и некоторые реакции серусодержащих перхлорбутадиенов приведены также в работе [73].

Реакция ГХБ с *трет*-бутилтиолатом натрия в диметилсульфоксиде приводит к продукту дехлорирования и замещения хлора даже при комнатной температуре [74] по схеме:



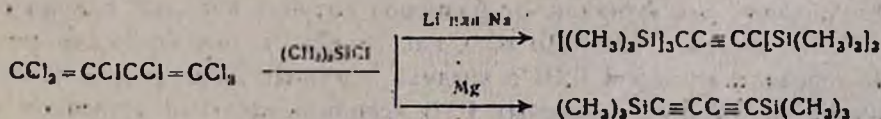
При проведении реакции в этаноле получают соединения, содержащие менее четырех органосульфогрупп.

Описан способ получения [75, 76] смеси эфиров перхлорбутадиен-фосфоновой кислоты путем взаимодействия ГХБ с триметилфосфитом при 150°.



Полученные фосфорорганические соединения пригодны в качестве пластификаторов и добавок, снижающих горючесть полимерных материалов.

Показано, что при взаимодействии смеси ГХБ и триметилхлорсилана с металлическим литием или натрием в растворе ТГФ образуется 1,4-бис(триметилсилил)-2-бутин (выход 40%) с примесью изомера с алленовой структурой (4,8%). Интересно, что триметилсилилирование ГХБ в присутствии металлического магния приводит к кремнийорганическому соединению диацетиленового ряда [77, 78]. Предложен радикальный механизм этой реакции [79].



3. Физические свойства

Довольно детально исследованы структура, физические, физико-химические, термодинамические параметры и разработаны аналитические методы определения ГХБ, представляющие интерес при использовании этого вещества в разных областях.

Так, в работе [80] приведены результаты исследования колебательных спектров ГХБ и проведен его конформационный анализ. Рас-

считаны потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг одинарной связи С-С и установлено, что введение атомов хлора в молекулу бутаднена-1,3 уменьшает сопряжение и увеличивает барьер внутреннего заторможенного вращения. При изучении ГХБ методом газовой электронографии установлено также [81], что его молекула обладает *гош*-конформацией, промежуточной между *сим*- и *анти*- формами. Теплофизические параметры ГХБ изучены разными исследователями. Теплоты образования и сгорания приведены в работах [82—84], причем в последней работе приводится значение энтальпии сгорания $\Delta H = 5,85 \pm \pm 0,86$ ккал/моль и вычислена теплота образования ГХБ в состоянии идеального газа.

Имеются также данные по свойствам бинарных систем с участием ГХБ. Например, исследована зависимость температур кипения от состава бинарных систем ГХБ-тетрахлорсилан и ГХБ-трихлорсилан, а также рассчитаны коэффициенты активности в этих системах [85]. При изучении равновесия в хлорорганических бинарных смесях установлено [86], что для пары ГХБ—гексахлорэтан имеет место положительное отклонение от идеальности по сравнению с расчетными данными на основании законов Рауля и Дальтона. В связи с применением ГХБ в сельском хозяйстве особый интерес представляют данные по испарению, адсорбции и абсорбции, а также аналитические методы определения содержания ГХБ в газовой и жидких средах. В работе [87] изучено испарение ГХБ при его применении в качестве противofilлоксерного средства и найдено, что использование ГХБ, нанесенного на гранулированный суперфосфат, уменьшает его испарение по сравнению с жидким способом применения.

Абсорбируемость и хемосорбцию ГХБ на платинированной платине при 20° исследовали Симонов и сотр. [88]. Представляет интерес серия работ по исследованию адсорбции и термической десорбции ГХБ на полимерном сорбенте «Тепак GC». С использованием этого сорбента были концентрированы малые количества ГХБ в воде, которые после десорбции количественно определялись методом ГЖХ [89, 90]. Далее, в работе [91] теми же авторами доказано, что в изученной системе пленочная диффузия контролирует задерживание ГХБ из разбавленных водных растворов, и получено уравнение, предсказывающее процент задерживания как функцию от размеров патрона насадки, объема образца и скорости потока. До того, как перейти к аналитическим методам определения паров ГХБ в воздухе и разных жидких средах остановимся на работах, в которых ГХБ использовался как эталонное вещество для элементного анализа на определение содержания хлора, или же содержание ГХБ определялось в реакционных смесях. Так, в работе [92] для разработки метода элементного анализа органических соединений с высоким содержанием хлора (>70%) на примере ГХБ применялся измененный метод Шенигера с добавками горючих веществ, содержащих водород или щелочной металл (для достижения полного сжигания).

Методы определения ГХБ в реакционных смесях или фильтраатах при его получении описаны в работах [93—95].

В упомянутых в литературе аналитических методах определения ГХБ в разных средах преобладают хроматографические способы. Так, опубликован метод количественного определения ГХБ в воздухе методом газовой хроматографии, основанный на адсорбции ГХБ на активированном угле с последующим его элюированием сероуглеродом и количественным детектированием газовой хроматографией, с применением пламенно-ионизационного детектора [96]. Другой метод определения ГХБ в воздухе заключается в его сорбции силикагелем, десорбции гексаном и количественным определением методом ГЖХ [97]. Более сложный и автоматизированный метод определения ГХБ в промышленных и многокомпонентных газовых потоках с помощью универсальной газовой хроматографии описан в работе [98], где приведены также калибровочные графики и программы для обработки полученных данных на ЭВМ. В работе [99] описывается инжекторное устройство для предварительного концентрирования ГХБ в газовой фазе и в воде перед его определением газохроматографическим методом. Другим методом определения ГХБ в воздухе, описанным в работе [100], является его улавливание из воздуха поглощением трибутилфосфатом.

Меньше опубликовано работ по определению ГХБ в жидкой среде. Так, в публикациях [101] и [102] описывается полярографический метод определения ГХБ в этанольно-водной среде с применением в качестве электролита—фона, соответственно тетраэтиламмоний йодид и тетраэтиламмонийгидроксида. В работе [103] предлагается быстрый и точный метод определения ГХБ и других хлорорганических соединений в воде при помощи автоматического гомогенизатора. Наконец, газохроматографическому методу определения ГХБ в биоматериалах посвящена работа [104].

4. О возможности синтеза полимерных материалов на основе ГХБ

Особый интерес представляет применение ГХБ в качестве диенового или винилового мономера для создания новых хлорсодержащих полимерных материалов.

Еще в 1941 г. Фрувирт [105] сообщил, что ГХБ не полимеризуется при давлении 100 атм, а при давлении выше 1870 атм он частично превращается в смолистый продукт. Были поставлены опыты по полимеризации ГХБ в стальной ампуле при 350° (по-видимому, при этом давление достигало нескольких сот атмосфер); в продуктах реакции наряду с продуктом деструкции—гексахлорэтаном—обнаружен углистый остаток неизвестного состава [106].

В 1968 г. было сообщено о возможности осуществления фотополимеризации ГХБ на различных металлических поверхностях (Fe, Sn, Pb, Au, Nb и др.) УФ облучением в вакуумной камере, заполненной газообразным мономером. При этом облучаемая поверхность покрывается слоем ~0,1 м полимера [107].

О получении тонких пленок из ГХБ на поверхности различных материалов с применением техники фотополимеризации из парообразного состояния мономера под давлением 0,135 мм при УФ облучении с $\lambda =$

200—300 нм указывается в работах [108—111]. Эти пленки могут применяться для позитивных и негативных фоторезисторов. При фотолизе полигексахлорбутадиеновой пленки, нанесенной на поверхности различных материалов путем облучения УФ светом в присутствии кислорода, имеет место образование воды, углекислого газа и хлористых соединений, которые остаются на поверхности субстрата [110].

Опубликовано сообщение об образовании слоя полимера на твердых поверхностях при облучении УФ светом смеси стирола и ГХБ [112]. Изучена кинетика образования полимерного слоя соединениями, способными и не способными к полимеризации. Установлено, что образованию слоя предшествует адсорбция мономера на поверхности. Рекомбинация радикалов в газовой фазе для стирола отсутствует, а для ГХБ составляет $< 10\%$.

ГХБ используется для приготовления неионных полимерных мембран в электродах сравнения, пригодных для измерения рН [113]. Для этого ГХБ или другие хлориды, хлоролефины или комбинации этих мономеров подвергаются фотополимеризации под действием ксеноновой лампы в вакууме с образованием полимерных пленок.

Исследована возможность радиационной полимеризации ГХБ в присутствии парафинов при мощности дозы облучения $0,5 \text{ Mrad/ч}$ и температуре 33° ; сделан вывод о переносе энергии от парафинов на мономер [114].

По данным японского патента [115], 4-винилпиридин в виде комплекса с ГХБ при 130° полимеризуется по механизму переноса заряда с образованием полимера с удельным объемным сопротивлением $8,5 \cdot 10^8 \text{ Ом. см.}$

Имеется патентное указание [116] о получении продуктов поликонденсации ГХБ с дипропиленгликолем натрия (конверсия $72,3\%$). Синтезированные продукты представляют собой хлорсодержащие полиолы в виде красноватой вязкой массы с гидроксильным числом 189, молекулярной массой 455 и содержанием хлора $27,9\%$; полученные полиолы реагируют с диизоцианатами с образованием огнестойких полиуретанов.

Эластомерный сополимер [117] был получен на основе 2-(N,N-диэтиламино)этилакрилата, ГХБ и метакрилата цинка при комнатной температуре в присутствии персульфата калия, марганцевых оксалатов или малонатов в качестве катализатора, а также пенообразователя и пламязаградителя; при нагревании до 200° получается волокнистая пена.

Безуспешной оказалась попытка сополимеризации ГХБ со стиролом, предпринятая Алфреем и сотр. [118]; при этом был получен гомополимер полистирола. Этот факт авторы объясняют стерическими препятствиями и высокой химической инертностью молекулы ГХБ. Следует отметить, что эта попытка заранее была обречена на неудачу, поскольку известно, что стирол, будучи активным мономером, образует пассивные радикалы [119—121], почти не вступающие в реакцию с пассивными молекулами ГХБ.

Более успешной оказалась осуществляемая нами сополимеризация ГХБ с винилацетатом (ВА) [122], мономером, генерирующим очень ак-

тивные радикалы. Даже при небольшом содержании звеньев ГХБ (3—5 мол.%) полученный сополимер обладает ценными техническими свойствами—повышенной огнестойкостью, эластичностью, химической стойкостью и адгезионными показателями по сравнению с гомополимерным поливинилацетатом.

Своеобразным оказался и процесс сополимеризации этих двух мономеров. При иницированной перекисью бензоила сополимеризации ГХБ с ВА, симбатно увеличению содержания звеньев ГХБ в продукте молекулярная масса сополимера сильно уменьшается, до образования олигомерных теломеров, одновременно уменьшается скорость сополимеризации [122]. Наблюдаемые факты объяснялись тем, что одновременно с сополимеризацией протекает реакция деградационной передачи цепи на ГХБ, переходящая в теломеризацию. Это обстоятельство привело к неприменимости к сополимеризации ВА (M_1) с ГХБ (M_2) известной модификации уравнения Майо-Льюиса

$$[m_1]/[m_2] = ([M_1]/[M_2]) r_1 + 1$$

(при $r_2 = 0$) [119, 123, 124]. Поэтому выведена другая зависимость состава сополимера с учетом акта передачи цепи через мономер [125, 126].

$$[m_1]/[m_2] = ([M_1]/[M_2]) [(1/r_1) + C_n]^{-1} + 1$$

где $C_n = K_n/K_{11}$ — константа передачи цепи на ГХБ (K_n — константа скорости передачи цепи от радикала M_1^* на M_2). Указанные закономерности процесса соблюдаются при сополимеризации ГХБ с ВА как в массе, так и в растворе и эмульсионной системе.

5. Области применения

Применение ГХБ ранее, как правило, основывалось на его специфических свойствах: в качестве инертного растворителя в химических реакциях, для выделения чистого хлористого водорода из хлорорганических соединений, компонента для смазочной, гидравлической или электроизоляционной жидкости, в качестве среды для хлорирования, изучения кинетики и механизма реакций, в ИК спектроскопии [1—3].

В работе [127] показана возможность улучшения смазочных свойств противокоррозийных масел путем добавления ГХБ в качестве противозносного присадка.

Зпатентовано применение ГХБ для приготовления катализаторов хлорирования, алкилирования и полимеризации некоторых углеводородов [128].

В американском патенте [129] предложен способ ингибирования пенообразования кипящего ГХБ путем добавления инфузорной земли.

Как известно, ГХБ биологически активен по отношению к растениям, насекомым и животным [130, 131]. Наиболее важное применение ГХБ имеет в сельском хозяйстве в качестве универсального ядохимиката. Например, внесение ГХБ в почву виноградников в малых дозах (15—25 г/м²) позволяет успешно бороться с наиболее опасным вреди-

телем виноградной лозы—филлоксерой [132—139]. В настоящее время для этих целей в многотоннажных количествах выпускается ГХБ.

В патенте ФРГ [140] описывается применение ГХБ в качестве добавки к силикатонаполненным полиолефинам, в частности, полипропилену для улучшения механических свойств композиции.

ГХБ используется для получения негорючих пеноматериалов [141] на основе полиуретан-изоциануратов.

В работе [142] описывается применение ГХБ для экстракции ионов и свободных кислот из водных растворов растворами комплекс-, хелат- и аддуктообразующих соединений, а также жидкими ионообменниками в растворе. В другом патенте [143] предложено применение ГХБ в композициях с минеральными маслами или полиизобутиленом для пропитки подводных кабелей.

При применении ГХБ необходимо соблюдать известные меры предосторожности, как и в случае аналогичных токсичных хлорпроизводных, как например, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена и т. д. [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Коган Л. М. — Усп. хим., 1959, т. 28, с. 133.
2. Коган Л. М. — Усп. хим., 1964, т. 33, с. 396.
3. Кисаки Х., Като С. — Секис тосекию кагаку, 1972, т. 16, с. 73; РЖХ, 1972, 14Н435.
4. Пат. 8308 (1963), Япония/Танака Р., Тоёсима К., Итики Э. — РЖХ (1965) 15Н1011.
5. Авт. свид. 161713 (1964), СССР/Гусейнов М. М., Мамедалиев Ю. Г., Салахов М. С. — Бюлл. изобр. 1964, № 8.
6. Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Салахов М. С. — Азерб. хим. ж., 1964, т. 51, с. 3.
7. Симонов В. Д., Иванов В. И. — Докл. нефтехим. секции. Башкир. респ. прав. ВХО им. Менделеева, 1969, т. 59, с. 5.
8. Suhr H., Rolle G., Schrader B. — Naturwiss., 1968, Bd. 55, S. 168.
9. Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Шатохин И. И. — ЖПХ, 1969, с. 258.
10. Авт. свид. 213824 (1968), СССР/Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Осадчий М. Т., Попов Б. М., Шатохин И. И., Козлова Л. А. — Бюлл. изобр. 1968, № 11.
11. Симонов В. Д., Иванов В. И., Миргазянов М. П. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1972, т. 178, с. 8.
12. Авт. свид. 317641 (1971), СССР/Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Миргазянов М. П. — Бюлл. изобр. 1971, № 31.
13. Симонов В. Д., Иванов В. И., Недельченко Б. М., Лепехин В. В. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1973, т. 193, с. 9.
14. Симонов В. Д., Иванов В. И., Крулак О. М. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1973, т. 13, с. 9.
15. Пат. 47—53009 (1976), Япония/Накамура Я., Касибе М. — РЖХ (1977) 19Н19П.
16. Пат. 742628 (1976), Франция/Guerin J. — РЖХ (1977) 10Н12П.
17. Пат. 79728 (1978), Румыния/Gurcăneanu S., Georgescu E., Georgescu F., Uglea C. — РЖХ (1978) 23Н13П.
18. Авт. свид. 891616 (1981), СССР/Захаркин Б. С., Уфимцев В. П. — Бюлл. изобр. 1981, № 47.
19. Авт. свид. 642283 (1979), СССР/Захаркин Б. С., Уфимцев В. П. — Бюлл. изобр. 1979, № 2.

20. Пат. 78557 (1962), Румыния/*Dumitru P., Udrescu U., Georgescu E., Sabaru C.* — РЖХ (1981) 21Н18П.
21. Пат. 75548 (1960), Румыния/*Circăneanu S., Georgescu E., Georgescu F., Uglea C. Mihai N., Kalasa E.* — РЖХ (1983) 2Н119П.
22. Авт. свид. 687059 (1979), СССР/*Шаров В. Г., Васильев В. П., Байметов З. М., Исханов А. Н., Максюттов Ш. Г., Лухин В. П., Абдрашитов Я. М., Кульгарин Д. С., Рахимова Р. Г.* — Бюлл. изобр. 1979, № 35.
23. *Синода К., Ватанабэ Х.* — Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1967, vol. 70, p. 2262.
24. Пат. 3341440 (1967), США/*Gelfand S.* — РЖХ (1968) 20Н31П.
25. Пат. 4321 (1968), Япония/*Окадзаки С., Ватанабэ Т.* — РЖХ (1969) 6Н31П.
26. Пат. 4326 (1968), Япония/*Синода К., Имура Т., Ямаки С.* — РЖХ (1969) 6Н35П.
27. Пат. 19565 (1967), Япония/*Синода К., Тэрада М.* — РЖХ (1968) 13Н22П.
28. *Синода К., Ватанабэ Х.* — Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1967, vol. 70, p. 2268.
29. Пат. 3728405 (1973), США/*Thovoughgood J. A.* — РЖХ (1974) 4Н89П.
30. Пат. 3355507 (1967), США/*Pierce O. R.* — РЖХ (1969) 18Н155П.
31. Пат. 101089 (1961), Чехословакия/*Hudlicky M.* — РЖХ (1963) 2Н22П.
32. Пат. 1278429 (1969), ФРГ/*Scherer O.* — РЖХ (1970) 6Н54П.
33. Пат. 3965201 (1976), США/*Minkler A. O.* — РЖХ (1977) 8Н17П.
34. *Chambers R. D., Palmer A. J.* — Tetrah. Lett., 1968, vol. 23, p. 2799.
35. Пат. 3287425 (1966), США/*Maynard J.* — РЖХ (1975) 14Н16П.
36. *Maynard J.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 112.
37. *Schrlbner R. M.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3637.
38. *Ольдекоп Ю. А., Кабердин Р. В., Петкин В. И.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 2230.
39. *Försch M., Roedig A.* — Chem. Ber., 1973, Bd. 106, S. 1363.
40. *Эфендиев А. Д., Алиева С. А., Ибрагимов Л. С., Шахтактинский Т. Н.* — ДАН Аз. ССР, 1977, т. 33, с. 34.
41. Авт. свид. 588224 (1978), СССР/*Шахтактинский Т. Н., Алиева С. А., Эфендиев А. Д.* — Бюлл. изобр. 1978, № 2.
42. *Эфендиев А. Д., Шахтактинский Т. Н., Сидыкова Х. И., Алиева С. А., Ага-Заде А. Г.* — Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 435.
43. Авт. свид. 196790 (1967), СССР/*Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Бюлл. изобр. 1967, № 12.
44. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 333.
45. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 1403.
46. *Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Химия высоких энергий, М., Изд. АН СССР, 1970, с. 11.
47. *Полуэктов В. А., Агеев Н. Г.* — Кин. и кат., 1970, т. 11, с. 588.
48. *Агеев Н. Г., Полуэктов В. А.* — ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2696.
49. *Симонов В. Д., Иванов А. В.* — Докл. нефтехим. секции Башкирск. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1971, т. 6, с. 301.
50. Пат. 2824558 (1979), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1980, P180719x.
51. Пат. 2623836 (1977), ФРГ/*Schröder M., Schäfer W.* — РЖХ (1978) 18Н110П.
52. Пат. 2921220 (1980), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1981, P83622n.
53. *Maahs G., Rombusch K.* — Chem. Werke Hüls AG. Chem. Ztg., 1978, S. 102 (12) and 453.
54. *Vehara A., Tsuchiya R.* — Sci. Rep. Kanazawa Univ., 1980, vol. 25, p. 83; С. А., 1981, 168593f.
55. Пат. 2618557 (1977), ФРГ/*Müller W.* — РЖХ (1978) 16Н74П.
56. Пат. 2810398 (1979), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — РЖХ (1980) 18Н92П.
57. Пат. 2919732 (1980), ФРГ/*Maahs G., Rombusch K.* — С. А., 1981, P174327i.
58. *Hegenberg P., Maahs G.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 939.
59. *Jenkins D. K.* — Chem. and Ind., 1971, vol. 9, p. 254.
60. *Kende A. S., Fludzinski P., Hill J. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 2904.
61. Пат. 3121753 (1964), США/*Luvist J., Schmerling L.* — РЖХ (1966) 13Н491П.

62. Дюсенов М. И., Никитич Б. И., Джетписов Б. Т., Кожайбеков Ж. Е., Тургарина Р., Жачшин М. Н., Леонов И. Д., Сарбаев Т. Г. — Докл. 3-й респ. научн. техн. конф. по нефтехимии АН Каз. ССР, Гурьев, 1974, т. 1, с. 308.
63. Drawe H., Gräbel K. — Z. Naturforsch., 1969, Bd. 24b, S. 1404.
64. Banks R. E., Harrison A. C., Haszeldine R. H., Orrell K. G. — J. Chem. Soc., 1967, p. 1608.
65. Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Грейвус Э. М. — ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1153.
66. Brun C., Jenner G., Deluzarche A. — Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 2332.
67. Ordelt Z. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, vol. 38, p. 1930.
68. Geertig E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 24, p. 1129.
69. Пат. 3354179 (1967). США/Osgood E. R., Limpel L., Annis R. L., Turner N. J. — РЖХ (1969) 13Н17:9П.
70. Mack W. — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 260.
71. Пат. 3214454 (1965) США/Howard E. G. — РЖХ (1956) 23Н145П.
72. Пат. 12/9474 (1967), ФРГ/Maahs G., Hegenberg P., Matwald H. — РЖХ (1968) 11Н640П.
73. Maahs G., Hegenberg P. — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 939.
74. Roedlg A., Ibls C., Zaby G. — Chem. Ber. (FRG), 1981, Bd. 114, S. 684.
75. Gorzny K. — Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26b, S. 1193.
76. Пат. 1937577 (1974), ФРГ/Drawe H., Gorzny K. — РЖХ (1975) 17Н127П.
77. Ballard D., Gilman H. — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 15, p. 321.
78. Ballard D., Brennan T., Fearon F. W., Shana K., Hauduc J., Gilman H. — Pure Appl. Chem., 1969, vol. 19, p. 449.
79. Dinogues J., Jusseume E., Calas R. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 71, p. 377.
80. Panchenko Yu. N., Grtkina O. E., Muchal V. J., Pentlin Yu. A., Stepanov N. F., Aroca R., Mink I., Akopjan A. N., Rodin A. V., Matveev V. K. — J. Mol. Struct., 1978, vol. 49, p. 17.
81. Gundersen G. — J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 6342.
82. Любарский М. В., Роговцева Т. А., Эпштейн Т. З., Симонов В. Д. — Нефтепереработка и нефтехимия, научн.-техн. сб., 1975, т. 52, № 2.
83. Andreescu D., Constantinde F., Andreescu G. — Rev. chim. (RSR), 1973, vol. 24, p. 101.
84. Любарский М. В., Роговцева Т. А., Смолянец Р. И., Симонов В. Д. — II Всесоюзн. конф. по термодинамике орг. соед., Горький, 1976, Тез. докл., с. 7.
85. Петрова И. Ю., Кожемякин В. А., Титов А. А. — ЖПХ, 1981, т. 54, с. 2459.
86. Колочкина Г. Я., Тычинин В. Н., Серафимов Л. А., Тенин Л. С. — ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1167.
87. Литвинов П. И., Горенштейн Р. С. — Защита растений, 1982, т. 8, с. 33.
88. Погуляй В. Е., Симонов В. Д., Стенин В. Ф., Шайдулина Г. Ф., Чудинова Л. Ч. — Ред. ж. «Электрохимия» АН СССР, М., 1982. Рукопись деп. в ВИНТИ 12 марта 1982 г., 1055—82 Деп; РЖХ (1982) 14Б1413 деп.
89. Pankow J. F., Isabelle L. M. — J. Chromatogr., 1982, vol. 237, p. 25.
90. Pankow J. F., Isabelle L. M., Kristensen T. J. — Anal. Chem., 1982, vol. 54, p. 1815.
91. Pankow J. F., Isabelle L. M., Kristensen T. J. — J. Chromatogr., 1982, vol. 245, p. 31.
92. Лебедев Д. Д., Коробкина Т. В., Верецинский Н. В. — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 530.
93. Ляшкин Ю. Н., Попова Л. Н., Вороненко Б. И., Симонов В. Д. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1976, с. 121.
94. Симонов В. Д., Герасимова А. И., Череповская В. И. — Докл. нефтехим. секции Башкир. респ. правл. ВХО им. Менделеева, 1976, с. 155.
95. Шарифзянова Л. Н., Прудникова Н. Н., Тобина А. Л. — Хим. пром. Серия мат. анал. контр. кач. прод. хим. пром., 1979, с. 3.
96. Novotka J. — Chem. prum., 1977, vol. 27, p. 631.
97. Горенштейн Р. С. — Хим. в сель. хоз., 1978, т. 16, с. 38.

98. Gryberg R. I., Walls G. E., Bramstedt W. R. — Amer. Lab., 1983, vol. 15, p. 26, 28, 30, 36, 38, 40; РЖХ (1983) з3Г73.
99. Melcher R. G., Caldecourt V. J. — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 875.
100. Авт. свид. 857851 (1981), СССР/Семова Р. В., Ксеновец Л. А., Чумакова М. И. — Бюлл. изобр. 1981, № 31.
101. Лязиков Ю. С., Солонар А. С. — ЖАХ, 1965, т. 20, с. 1228.
102. Кутанин Л. К., Березина К. Г., Гудзенко Ж. Д. — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 282.
103. Burgasser A. J., Colaruotollo J. F. — Anal. Chem., 1979, vol. 51, p. 1588.
104. Хилтунн Г. В., Андрушкевич Н. И. — Гиг. и санит., 1982, № 10, с. 61.
105. Fruhwirth O. — Ber., 1941, Bd. 74, S. 1700.
106. Жулин В. М., Гоникберг М. Г. — VIII Межд. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 2. Секция орг. химии технол. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 165.
107. Photodeposition of polymers—Chem. Process (Engl.), 1968, vol. 14, p. 18.
108. Kunz C. O., Long P. C., Wright A. N. — Polym. Eng. and Sci., 1972, vol. 12, p. 209.
109. Bolon D. A., Kunz C. O. — Polym. Eng. and Sci., 1972, vol. 12, p. 109.
110. Kunz C. O., Wright A. N. — J. Chem. Soc. Ser. A and Trans. Faraday Soc., 1972, vol. 68, p. 140.
111. Wright A. N. — Nature (Eng.), 1967, vol. 215, p. 953.
112. Tiller H.-J., Wagner U., Flink P., Meyer K. — Plast. and Kautsch., 1977, Bd. 24, S. 619.
113. Пат. 8012—480 (1980), Япония/Yano M., Shimada K., Shibata K., Makimoto T. — С. А., 1980, P18585z.
114. Thomas A. C., Plessis T. A. — J. Appl. Polym. Sci., 1973, vol. 17, p. 2519.
115. Пат. 10150 (1970), Япония/Ямамото К., Симидзу Х., Морица Х. — РЖХ (1971) 6С314П.
116. Пат. 3449320 (1969), США/Knopf R. — РЖХ (1970) 14С381П.
117. Пат. 4122046 (1978), США/Waldmann J. J. — С. А., 1979, P88577b.
118. Alfrey T., Bohrer J., Hais H., Lewis C. — J. Polymer Sci., 1950, vol. 5, p. 719.
119. Хем Д. — Сополимеризация, М., «Химия», 1971.
120. Хем Д. — Полимеризация виниловых мономеров, М., «Химия», 1973.
121. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., «Наука», 1966.
122. Энфиаджян С. Л., Саркисян Л. А., Даниелян В. А., Саакян А. А., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 525.
123. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. — Сополимеризация, М., Издательство, 1953.
124. Цурута Т. — Реакции получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963.
125. Мацюян С. Г., Энфиаджян С. Л., Даниелян В. А., Саркисян Л. А. — ДАН Арм. ССР, 1978, т. 67, с. 162.
126. Энфиаджян С. Л., Даниелян В. А., Саркисян Л. А., Мацюян С. Г. — Тез. XIV. Респ. научн. техн. конф. асп. общ. аспирантуры РСНТО Арм. ССР, Ереван, 1977, с. 84.
127. Rüglsperger L. — Seifen—Ölfehl—Wachse, 1971, Bd. 97, S. 377.
128. Пат. 3607959 (1971), США/Estes J., Suggit R. M., Kravitz S. — РЖХ (1972) 14И130П.
129. Пат. 3355366 (1967), США/Beard W. Q. — РЖХ (1969) 7Р483П.
130. Гар К. А., Козан Л. М. — Хим. средства защиты растений, вып. 1, М., ВНИИХСЭР, 1970.
131. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов, М., «Химия», 1974.
132. Принц Я. И., Козлов В. М., Слоновский И. Ф. — В сб. «Филлоксеры и меры борьбы с ней», вып. 2, Кишинев, 1966.
133. Красновская Н. Н., Листенгурт М. А. — Хим. в сельск. хоз., 1964, № 11, с. 22.
134. Павловичина Н. П., В сб. «Филлоксеры и меры борьбы с ней» вып. 2, Кишинев, 1966.
135. Гулько А. Г., Драновская Л. М. — В сб. «Влияние ядохимикатов на внешнюю среду», Кишинев, 1972.
136. Асриев Э. А. — В сб. «Вопросы биохимии винограда и вина» М., 1975.

137. Мухашева Г. М. — В сб. «Зернопереработка и пищевая промышленность», вып. 6. Кишинев, 1976.
138. Хмелевская М. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений. М., «Колос» 1979, с. 51.
139. Глушкова С. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений, М., «Колос» 1979, с. 54.
140. Пат. 2814029 (1978), ФРГ/Meyer F. J., Newman S. — С. А., 1979, P7137s.
141. Skowronski M. J., De Leon A. — Proc. SPI Urethane Div. Tech. Conf., 1978, 24-th., p. 70, С. А., 1980, 133193g.
142. Европат. EP45735 (1982) Samhaber F. — С. А., 1982, 25735].
143. Пат. 1039941 (1978), Канада/Pasini F. — С. А., 1979, P1317551.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 386—390 (1987 г.)

УДК 541.64 : 542

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МАРКА—КУНА—ХАУВИНКА ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Л. Х. СИМОНЯН, Г. Р. МАРТИРОСЯН, Л. А. КОЛОТЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 11 III 1986

Определены вискозиметрические константы K_η и a в различных растворителях (бензол, дихлорэтан, тетрагидрофуран) для хлорированного полиацетилена (ХПА), полученного на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4$. Разработана методика низкотемпературного хлорирования полиацетилена. Методом светорассеяния определены молекулярные массы фракционированных образцов ХПА. Отклонение кривой $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ от прямолинейности выше 10^5 мол. масс свидетельствует в пользу разветвленности макромолекул ХПА.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В связи с развитием синтеза органических металлов и полупроводниковых материалов особое значение приобретают методы, позволяющие характеризовать полученные продукты.

Наиболее существенными макромолекулярными характеристиками полимерных материалов являются молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР) и степень разветвленности цепей. Полиацетилен (ПА) регулярной структуры, синтезируемый в присутствии металлокомплексных катализаторов [1] в силу особенностей строения, нерастворим. Поэтому для определения его ММ используют методы получения его растворимых производных, гидрированных или хлорированных [2, 3]. Для продуктов, полученных в присутствии катализаторов Цигглера—Натта, возможно также применение изотопного метода [4] по концентрации концевых групп, лишенного указанных недостатков, связанных с возможностью обрыва полимерной цепи.

С целью получения растворимых производных в данной работе мы также применили метод хлорирования ПО преимущественно *цис*-структуры (90—95%) в суспензии органических растворителей, исходя из предположения, что обрыв цепей при хлорировании в мягких условиях

маловероятен и позволяет оценить разветвленность макромолекул. Мы несколько модифицировали методику хлорирования ПА, полученного на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_2)_2/\text{NaBH}_4$.

Показано, что скорость хлорирования ПА падает с увеличением времени старения геля и зависит от его морфологии. Выход растворимого ХПА достигает 95% при хлорировании свежих гелей фибриллярной структуры размером 500—600 Å и падает до 30% при хлорировании выдержанных до 2—3 суток гелей. Это, по-видимому, связано как с появлением сшивок, так и с изменением размеров и структуры фибрилл. Температура хлорирования мало влияет на параметры ХПА, однако увеличение температуры хлорирования от -20 до $+20^\circ$ приводит к некоторому снижению ММ ХПА от 53000 до 48000. Из ряда растворителей, в которых проводился процесс хлорирования (четырёххлористый углерод, толуол, ДМФ, хлороформ), наиболее благоприятным оказался хлороформ. Применение других растворителей приводит к побочным реакциям. В частности, хлорирование в растворе CCl_4 приводит к повышению степени сшивок и соответственно к увеличению количества нерастворимого ХПА. Удобным растворителем является толуол, однако даже в темноте происходит его частичное хлорирование.

С использованием полученных экспериментальных данных по светорассеянию и вискозиметрии были построены двойные логарифмические зависимости $[\eta]$ от $\bar{M}_w$ (рис.). Отклонение кривой $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ от прямолинейности в области молекулярных масс $>10^5$ свидетельствует в пользу разветвленности макромолекул ХПА [5]. Это подтверждается также появлением нерастворимой фракции, что приводит к уменьшению показателя степени в уравнении Марка—Куна—Хаувинка. В области молекулярных масс $<10^5$ сохраняется линейность зависимости $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_w)$, и мы определили уравнения Марка—Куна—Хаувинка для этой области, предполагая макромолекулы низкомолекулярных фракций линейными. Значение K_η и α приведены в табл. 1.

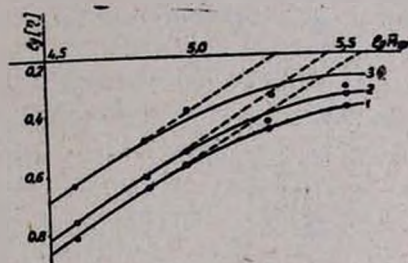


Рис. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от $\bar{M}_w$ для ХПА в различных растворителях при 25° : 1 — бензол, 2 — ДХЭ, 3 — ТГФ.

Таблица 1
Значение констант K_η и α для ХПА
в разных растворителях при 25°

Вискозим. константы	Растворители		
	бензол	ДХЭ	ТГФ
$K_\eta \cdot 10^4$	1,96	1,61	3,16
α	0,63	0,65	0,625

Указанные постоянные могут использоваться для определения молекулярных весов ХПА, полученных хлорированием исходного ПА, и позволяют сделать выводы о степени полимеризации между узлами ветвления в исходном ПА. Значение K_7 и α , полученные в бензоле и дихлорэтано, существенно не отличаются и могут быть применены для характеристики ПА. Хуже результаты, полученные в ТГФ, что, по-видимому, связано с особенностями растворителя.

Значение $\bar{M}_w$, полученное нами, несколько выше приведенных в литературе [3, 4], что, по-видимому, связано с уменьшением деструкции в процессе хлорирования, подбором соответствующего растворителя, температуры и других условий.

Экспериментальная часть

ПА синтезировали по методике [6] при соотношении реагентов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4=0,1$. Предварительно очищенный от катализаторов свежий гель ПА с содержанием 6 г/л ПА отфильтровали на фильтре Шотта, заменили этанол на соответствующий растворитель, не нарушая структуру суспензии, и хлорировали в потоке сухого, очищенного хлора в темноте при температуре 0° в течение 1 ч с энергичным перемешиванием до получения однородного раствора хлорированного ПА. Затем раствор продули азотом для удаления растворенного хлора, после чего реакционную массу отфильтровали. Нерастворимую фракцию отделили от раствора, промыли метанолом и высушили, а растворимую часть пересажали из метанола и высушили под вакуумом до постоянного веса. Получили белоснежный, без цветных оттенков порошок ХПА.

Фракционирование полученных исходных образцов ХПА проводилось методом дробного осаждения из разбавленных бензольных растворов метанолом, при температуре $25 \pm 0,05^\circ$. Было выделено 8 фракций. Фракция 2 дополнительно фракционирована на 4 фракции (табл. 2).

Средневесовые молекулярные массы фракций ХПА определялись измерением разбавленных растворов ($< 5 \cdot 10^{-3}$ г/мл) фракций в хлороформе, на приборе «Fica-42000» при неполяризованном монохроматическом свете с $\lambda_0 = 546$ нм. Инкремент показателя преломления $\frac{dn}{dc} = 0,108$. Измерение интенсивности рассеяния проводилось под углом 90° . Асимметрия светорассеяния оказалась величиной, близкой к единице ($Z < 1,1$), поэтому поправка на асимметрию не вводилась. Значения молекулярных масс приведены в табл. 2.

Характеристическая вязкость растворов ХПА в различных растворителях (бензол, ДХЭ, ТГФ) определялась измерением времен истечения разбавленных растворов фракций в модифицированном вискозиметре типа Уббелодде с висязчим уровнем. Времена истечения растворителей составляли соответственно: 92,6; 83,6; 71,2 с.

№ фракции	m, г	[η]			$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\frac{dn}{dc}$
		бензол	ДХЭ	ТГФ		
1	0,361	0,425	0,452	0,47	32,0*	0,106
2,1	0,16	0,345	0,36	0,45	17,5*	0,111
2,2	0,385	0,265	0,30	0,41	9,08*	0,107
2,3	0,182	0,225	0,245	0,331	6,8*	—
2,4	0,101	0,155	0,175	0,232	3,77*	—
6	0,435	0,09	—	—	1,65**	—
8	0,174	0,05	—	—	0,66**	—

* Найдено по светорассеянию.

** Рассчитано по уравнению $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,63}$.

ՏԱՐԲԵՐ ԼՈՒԾԻՋՆԵՐՈՒԹ ՄԱՐԿԻ-ԿՈՒՆԻ-ՀԱՈՒՎԻՆԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ
ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՔԼՈՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՐ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Հ. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԿՈԼՈՏՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՄԱՅՆԻՇՅԱՆ

Քլորացված պոլիացետիլենի համար որոշվել են Մարկի-Կունի-Հաուվինկի համասարման K_η և α վիսկոզիմետրիկ հաստատունները, բենզոլում, դիքլորէթանում և տետրահիդրոֆուրանում, Մշակված է $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4$ կատալիտիկ սխեմանում ստացված պոլիացետիլենի քլորացման և ֆրակցիոնացման մեթոդիկա, լուսացրման եղանակով որոշվել են ֆրակցիոնացված քլոր-պոլիացետիլենի մոլեկուլյար մասսաները, $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ ֆունկցիոնալ կորի շեղվածությունը ուղղազծային կախումից 10^5 բարձր մոլ. մասսաների տիրույթում, վկայում է քլորացված պոլիացետիլենի ճյուղավորվածության օգտին:

DETERMINATION OF MARK—KÖÖN—HAUVINK CONSTANTS FOR CHLORINATED POLYACETYLENE

L. Kh. SIMONIAN, H. R. MARTIROSSIAN, L. A. KOLOTIAN
and H. A. MATNISHIAN

For chlorinated polyacetylene (CPA), obtained on $\text{CoNO}_3/\text{NaBH}_4$ catalytic system, the viscosimetric constants K_η and α in various solvents (benzene, dichloroethane, tetrahydrofuran) have been determined. The method of low temperature chlorination of polyacetylene (PA) has been worked out. Molecular weights for fractionated samples of CPA have been determined by light scattering method. The deviation of $\lg [\eta] \sim \lg \bar{M}_w$ curves from straightforwardness above 10^5 mol. w indicates on branched structure of CPA macromolecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wegner G. — Makromol. Chem., 1981, vol. 4, p. 155.
2. Shirakawa H., Sato M., Hamano A., Kawakami S., Soga K., Ikeda S. — Makromolecules, 1980, vol. 13, p. 457.

3. Enkelmann V., Lieser G., Monkenbusch M., Müller W., Wegner G. — *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, vol. 77, p. 111.
4. James C. W., Chien, Frank E., Karasz, Michael A., Schen J. A. Hirsch — *Makromolecules*, 1983, vol. 18, p. 1694.
5. Цветков В. И., Эским Б. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1984, с. 299.
6. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 7, с. 465.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 391—392 (1987 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.514+547.592.12

СИНТЕЗ 1,1-ДИАЦЕТИЛАМИНОЦИКЛОАЛКАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЦЕТОНИТРИЛА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Р. С. ВАРТАНЯН, В. О. МАРТИРОСЯН, К. Р. КОЛОЗЯН

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

Поступило 17 III 1987

Известно, что в условиях реакции Риттера кетоны, способные подвергаться альдольной конденсации, образуют с нитрилами β -ациламинокетоны [1].

Нами установлено, что при взаимодействии циклопентанона и циклогексанона с избытком ацетонитрила в присутствии концентрированной серной кислоты при 50—60° образуются соответствующие 1,1-диацетиламиноциклоалканы, не описанные в литературе.

Экспериментальная часть

ИК спектр снят на приборе UR-20, ПМР спектр—на «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

1,1-Диацетиламиноциклопентан (I). К смеси 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона, 10,2 г (0,25 моля) ацетонитрила при перемешивании прибавляют по каплям 10 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура не превышала 60°. Перемешивание продолжают 16 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают на 40 г льда, нейтрализуют поташом, подщелачивают 15% раствором едкого кали, экстрагируют хлороформом, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 14,8 г (80%) соединения I в виде белых кристаллов с т. пл. 217—219°, R_f 0,61 (хлороформ-метанол, 5:1): Найдено %: С 58,60; Н 8,61; N 15,10. $C_9H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 58,69; Н 8,69; N 15,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 и 1682 (C=O), 3280 и 3310 (NH). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 8,00 с (2NH), 2,26 м (2-CH₂-5-CH₂), 2,00 с (2CO-CH₃), 1,68 м (3-CH₂, 4-CH₂).

1,1-Диацетиламиноциклогексан (II). Аналогично из 9,8 г (0,1 моля) циклогексанона, 10,2 г (0,25 моля) ацетонитрила и 10 мл конц. серной кислоты получают 15,7 г (79) II в виде белых кристаллов с т. пл. 238—240°, R_f 0,58 (хлороформ-метанол. 5:1). Найдено %: С 60,20; Н 9,00; N 14,02. $C_{10}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 60,60; Н 9,09; N 14,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 и 1682 (C=), 3280 и 3310 (NH). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 7,80 с (2NH), 2,20 м (2-CH₂, 6-CH₂), 2,00 с (2CO-CH₃), 1,60 м (2,4,5-CH₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. Хорлин А. Я., Чижиков О. С., Кочетков Н. К. — ЖОХ, 1959, т. 29, с. 3411. № 10, с. 3411.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 391—392 (1987 г.)

УДК 547.822

К СПОСОБУ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2'-ФЕНЭТИЛ)- 2-МЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, В. О. МАРТИРОСЯН и К. Р. КОЛОЗЯН

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

Поступило 17 III 1987

Известно, что 1-(2'-фенэтил)-4-пиперидоны широко используются в качестве исходных соединений для получения новых синтетических обезболивающих веществ класса 4-анилинопиперидинов [1].

В связи с этим нами разработан и осуществлен новый способ получения 1-(2'-фенэтил)-2-метил-4-пиперидона. Ранее известный метод заключается в реакции циклизации по методу Дикмана [2].

Известный способ имеет ряд недостатков: невысокий общий выход, огнеопасность процесса, токсичность этилакрилата, длительность процесса (более 50 дней).

В предлагаемом способе получения 1-(2'-фенэтил)-2-метил-4-пиперидона в качестве исходного соединения использован метилвинилэтилкарбинол, известным методом [3] превращенный в смесь β -метилдивинилкетона и его метоксипроизводных, взаимодействие которых с β -фенэтиламиноом приводит к искомому пиперидону с высоким выходом.

Экспериментальная часть

ИК спектр снят на приборе UR-20, ПМР спектр — на «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

1-(2'-Фенэтил)-2-метил-4-пиперидон. Смесь 100 г β -метилдивинилкетона и его метоксипроизводных, 60,5 г (0,5 моля) фенэтиламина и 40 мл воды оставляют при комнатной температуре 2 дня, после чего добавляют 300 мл этанола и кипятят с обратным холодильником 5 ч. После отгонки растворителя добавляют конц. соляную кислоту до

pH 2—3, экстрагируют эфиром, водный слой нейтрализуют 40% раствором гидроокиси натрия. Экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира получают 85 г (80%) 1-(2'-фенэтил)-2-метил-4-пиперидона с т. пл. 76—78° [2], R_f 0,67 (хлороформ-метанол, 5:1). Найдено %: C 77,20; H 8,41; N 6,21. M^+ 217. $C_{14}H_{19}NO$. Вычислено %: C 77,42; H 8,75; N 6,45. M^+ 217. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C_6H_5), 1700 ($C=O$). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 7,22 с (C_6H_5), 3,40—2,00 м ($NCH_2CH_2C_6H_5$, 2-CH, 3,5,6- CH_2), 1,00 д (2- CH_3 , $J=6$ Гц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 1344366 (1963), Fr./Janssen P. A. J. — С. А., 1964, P3076d.
2. Harper N. J., Beckett A. H., Bolon A. J. — J. Chem. Soc., 1960, № 6, p. 2704.
3. Назаров И. Н., Черкасов Е. М., Простаков И. С., Швецов Н. И. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 10, с. 2245.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 392—394 (1987 г.)

УДК 541.64 : 547.391

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВИНИЛАЦЕТАТА

М. Л. ЕРИЦЯН, З. А. ГЮЛЬНАЗАРЯН, В. В. САРКИСЯН,
В. Е. БАДАЛЯН и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер». Ереван

Поступило 22 V 1986

Сополимеры винилового спирта и винилацетата (ВС-ВА) нашли применение в различных отраслях промышленности [1].

В работах [2, 3] было показано, что физико-химические и биологические свойства сополимеров ВС-ВА даже при малом содержании ВА-звеньев определяются внутримолекулярным распределением их в цепи. Проблема получения сополимеров ВС-ВА определенного состава с блочным распределением ВС- и ВА-звеньев в сополимерной цепи имеет важное значение. Указанные сополимеры получают преимущественно методом щелочного алкоголиза поливинилацетата (ПВА) [4].

Мы задались целью получения блочных сополимеров ВС-ВА путем реацетилирования поливинилового спирта (ПВС) уксусным ангидридом в среде толуола. Применение последнего позволяет получать сополимеры ВС-ВА с определенной блочностью, что, по-видимому, связано с лучшей локальной растворимостью тех участков полимерной цепи, которые содержат вновь образовавшиеся ацетатные группы. Этот фактор обуславливает преимущественное ацетилирование названных участков цепи и приводит к блочности сополимеров.

С увеличением молярного соотношения толуол: уксусный ангидрид от 0,3 до 1,5 повышается доля блочных ВА-звеньев в сополимерах от 41 до 63% их общего числа.

Методом ПМР удается определить процентный состав ВА-звеньев, находящихся в блоках из двух и более звеньев и изолированно друг от друга. Оценка внутримолекулярного распределения ВА-звеньев в сополимерах ВС-ВА проведена на основе сигналов протонов ацетатных групп. В спектрах сополимеров ВС-ВА, полученных реацетилизацией ПВС в среде толуола, имеются два синглетных сигнала от ВА-звеньев, расположенных изолированно и в блоках, причем сигнал от блочных ВА-звеньев смещен в несколько более сильное поле, что подтверждается сравнением этих спектров со спектром ПМР чистого ПВА, где имеется один сигнал ВА-групп при 2,0 м. д. Сравнение площадей пиков и интегральных интенсивностей этих двух типов сигналов позволяет количественно оценить долю блочных и изолированных ВА-звеньев в сополимерах ВС-ВА (табл.).

Таблица

Свойства сополимеров ВС-ВА

Образцы сополимеров ВС-ВА	Молярное соотношение толуол : уксусный ангидрид	Содержание ацетатных групп, %	S (ВА) бл. S (ВА) из.	Спектр ПМР, δ , м. д.	
				(ВА) бл.	(ВА) из.
I	1:3	31	0,65	2,03	2,1
II	1:1,5	34	0,42	1,93	2,06
III	1:1	30,4	0,87	1,93	2,07
IV	1:0,56	21,9	1,31	1,97	2,07
V*	1:0,66	22,6	1,67	1,86	2,03

* Использовался ПВС марки 16/1 с содержанием ацетатных групп ~1%.

Большее значение отношения, S (ВА) бл.: S (ВА) из. у сополимера I (табл.) по сравнению с той же величиной, найденной для сополимера II, является, видимо, следствием повышенного содержания ацетатных групп в нем.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ТМС. В качестве растворителя использована смесь дейтерометанола и дейтерированной воды.

Для синтеза сополимеров I—IV использован ПВС, полученный нами щелочным омылением бисерного ПВА по [5], с содержанием остаточных ацетатных групп ~0,2% и характеристической вязкостью $[\eta] = 0,46$.

Общая методика получения сополимеров (I—V). В колбу, емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 2,5 г ПВС, 2,5 г (0,03 моля) уксуснокислого натрия, 22 г (0,215 моля) уксусного ангидрида и соответствующее молярное количество (табл.) толуола. При перемешивании реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 60 мин. По окончании колбу охлаждают и осадок фильтруют, промывают 20 мл хлороформа, переносят в стакан с 100 мл воды, тщательно перемешивают и отфильтровывают.

вают. На фильтре осадок промывают еще 10 мл воды и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70° и давлении 0,08 МПа до постоянного веса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. — Поливиниловый спирт и его производные. Л., АН СССР, 1960, т. 11.
2. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Домничева Н. А., Бройтман А. Я., Будтов В. П. — ВМС, 1978, т. 20 (Б), № 2, с. 104.
3. Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Краковяк М. Г., Кузнецова В. А., Луцик В. Б., Некрасова Т. Н., Сорокин А. Я., Шевелева Т. В. — ВМС, 1984, т. 26 (А), № 6, с. 1276.
4. Авт. свид. 711045 (1980), СССР/Розенберг М. Э., Еженкова Л. Л., Тяжело Н. И., Трапезникова Т. В., Островская В. М., Уткина Н. В., Иванова Т. В. — Бюлл. изобр. 1980, № 3.
5. Лосев И. П., Федотова О. Я. — Практикум по химии высокополимерных соединений. М., Госхимиздат, 1962, с. 209.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 394—395 (1987 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 553.535 : 662.998

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЛИТОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

Ранее сообщалось об эффективном теплоизоляционном и декоративно-акустическом перлитоволокнистом материале «Армикс» на основе вспученного перлита (60—85%) и макулатуры картонной, бумажной или их смеси (15—40%) [1].

В литературе накоплена большая информация по изучению структуры и свойств волокнистых веществ, однако композиционные материалы на основе волокнистых веществ изучены мало [2, 3].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия между основными структурообразующими компонентами перлитоволокнистого материала «Армикс» методом ИК спектроскопии.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 с использованием вакуумной температурной кюветы с окошками из NaCl. С целью получения образцов, пригодных для ИК спектроскопического исследования, изготавливались таблетки из мелких фракций целлюлозы и перлита, полученных путем водяной седиментации хорошо измельченных препаратов. Композиции готовились перемешиванием определенных объемов соответствующих фракций целлюлозы и перлита. Таблетки изготавливались прессованием слоя препарата, нанесенного на слой измельченного КВг. Перед снятием ИК спектров образцы термовакуумировали в хвостовой части ИК кюветы при 150° в течение 1 ч.

ИК спектры термовакуумированной целлюлозы характеризуются широкой полосой поглощения при $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, а перлита — узкими полосами поглощения при 3575, 3625 и 3680 см^{-1} (ν OH). В ИК спектре композиции, содержащей 30% целлюлозы и 70% вспученного пер-

лита (по массе), отсутствуют узкие полосы поглощения свободных ОН-групп поверхности влущенного перлита, что указывает на существование взаимодействия между ОН-группами перлита и целлюлозы.

Дейтерирование образцов как целлюлозы, так и композиции показало, что обмену подвергается часть ОН-групп целлюлозы, и ИК спектры характеризуются полосами поглощения при $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (ОН) и 2530 см^{-1} (OD), интенсивность последних достигает максимальных значений после 10—15 мин дейтерообмена.

ИК спектры дейтерированных образцов композиций с различным соотношением волокно : перлит (30 : 70; 40 : 60; 50 : 50) существенного различия не имеют.

Сравнение соотношений относительных интегральных интенсивностей полос поглощения OD (2530 см^{-1}) и ассоциированных ОН (3450 см^{-1}) показало, что дейтерообмену подверглась только определенная часть ОН-групп целлюлозы как в самой целлюлозе, так и в композиции.

Известно [3], что проницаемость целлюлозы по D_2O характеризует ее кристалличность. Следовательно, исходя из вышеизложенного можно предположить, что ввод наполнителя в целлюлозную матрицу не меняет ее кристалличность, и при формировании перлитоволокнистых композиций перлит входит в неупорядоченную область целлюлозы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тоноян Н. Ц., Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Хелушян С. Т. — Строит. материалы, М., 1983, № 10.
2. Jeffries R. — Polymer, 1963, vol. 4, p. 375.
3. Целлюлоза и ее производные. Том I/Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Пер. с англ. — М., Мир, 1974.

Н. Ц. ТОНОЯН,
Г. Г. ГРИГОРЯН,
О. А. КАМАЛЯН,
Г. Г. АКОПЯН,
А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение
"Камень и силикаты"

Поступило 3 VII 1986

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 395—396 (1987 г.)

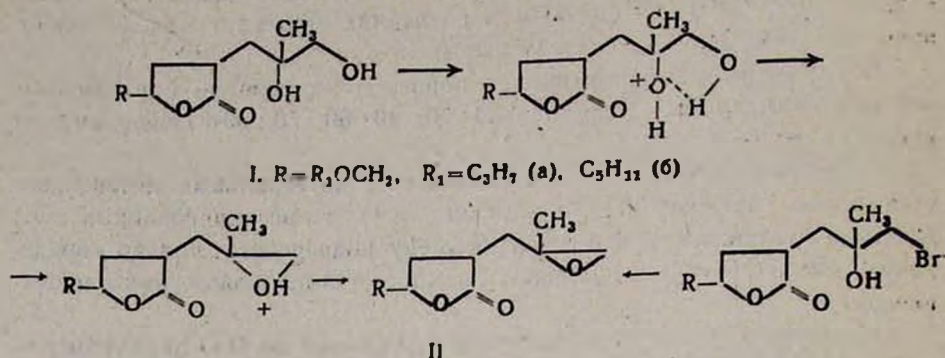
УДК 547.473.724(088.8)

ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕРВИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ В α -ОКСИДЫ

Известно, что первично-третичные α -гликоли при кислотной дегидратации превращаются в альдегиды с высокими выходами; карбкатионная частица, образующаяся по мере протонирования и ухода гидроксильной группы в виде воды, всегда легче депротонируется, чем атакуется кислородом соседней группы [1].

Нами найдено, что некоторые первично-третичные гликоли—2-(2'-метил-2',3'-диокси)пропил-5-алкокси-4-пентанолиды I—могут дегидратироваться также при простом нагревании, но при этом получают не альдегиды, а соответствующие оксиды—2-(2'-метил-2',3'-эпоксипропил-5-алкокси-4-пентанолиды II.

Реакция представляется нам протекающей по схеме:



Строение оксидов II доказано встречным синтезом—дегидробромированием бромгидрина этилатом натрия, а также данными ИКС, ПМРС и ТСХ.

Оксид IIa. Т. кип. $148-149^\circ/1$ мм, выход 77%, n_D^{20} 1,4765, d_4^{20} 1,1102. R_f 0,56 („Silufol“, спирт:бензол:гексан—3:3:10, проявление—парами йода). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1235, 1180, 1135 (COC). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,05 т (3H, CH_3), 1,5 с (3H, CH_3), 1,7 м (2H, CH_2), 2,25—2,85 м (7H, CH + 3 CH_2), 3,4—3,75 м (4H, 2 CH_2), 4,5—4,7 м (1H, CH).

Оксид IIб. Т. кип. $166-167^\circ/1$ мм, выход 71%, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,0784. R_f 0,58 („Silufol“, спирт:бензол:гексан—3:3:10, проявление—парами йода). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1225, 1180, 1130 (COC). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,0 с (3H, CH_3), 1,26 с (3H, CH_3), 1,5 м (6H, 3 CH_2), 2,25—2,85 м (7H, CH + 3 CH_2), 3,3—3,7 м (4H, 2 CH_2), 4,3—4,7 м (1H, CH).

Оксид IIб получен также дегидробромированием соответствующего бромгидрина алколятом натрия. Т. кип. $166-167^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4770, R_f 0,58.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lay J. B., Vernon C. A. — J. Chem. Soc., 1957, № 7, p. 3256.

В. С. АРУТЮНЯН,
Т. В. КОЧИКЯН,
О МИ НАМ,
А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1986

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբա

Փավսյան Լ. Ա., Նաւարյան Յ. Կ., Տանիկյան Ա. Կ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Հեղուկ ֆազում ցեկուհեռանի գերօքսիդային ազդեկունքի միջև առեկ- ցիայի արդարեւները	343
Փավսյան Լ. Ա., Տանիկյան Ա. Կ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Հեղուկ ֆազում ցեկ- ունքանի գերօքսիդային ազդեկունքի և հիդրօքսիդային ազդեկունքի միջև առեկցիայի մեխանիզմի վերաբերյալ	347
Պամվկյան Ա. Լ., Պետրոսյան Զ. Ա., Բեյլիքյան Ն. Մ. — Դիմեթիլֆորմամիդի փոքր հալելուկների ներկայութեամբ ջրում կալիումի պերսուլֆատի քայքայման կինետիկան	353

Անօրգանական և անալիտիկ բիմբա

Պամկուսյան Ս. Վ., Կնյազյան Ն. Բ. — Ալալիդայացումը և ալալիդների որոշ հասկանքայնները $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2-0,4AlF_3$ հիստեմում	356
Կարապետյան Ա. Ա., Միրզայան Ֆ. Վ. — Մսլերգոնիդիումական հեւերապոլի- թթվի և մեթիլենային կապույտի առեկցիայի ուսումնասիրութեանը և նրա կիրառումը նիւթումի ֆունկցիոնալիզմի որոշման գաղափարային թարգմանումում	363

Օրգանական բիմբա

Հեֆիլայան Ս. Լ., Սարգսյան Լ. Ա., Դանիկյան Վ. Հ., Մացոյան Ս. Դ. — Հեքսա- քսիդրուտացիան	371
Պիմոնյան Լ. Խ., Մարտիրոսյան Հ. Ռ., Կոլոսյան Լ. Ա., Մամոնիշյան Հ. Ա. — Տա- րբեր լուծիչներում Մարկի-Կուլենի-Հուսովիչի հալման արագացման ների որոշումը քլորացված պոլիպրոպիլենի համար	386

Կարճ հաղորդումներ

Ղարաբանյան Ռ. Ս., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Բուլոյան Կ. Ռ. — 1,2-Դիպերեկումեն- ների սառցումը ալկալիտարիլի և ցիկլիկ կետոնների փոխազդեցութեամբ Ղարաբանյան Ռ. Ս., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Բուլոյան Կ. Ռ. — 1-(2-Ֆենիլէթիլ)-2- մեթիլ-4-պերպերիդոնի սառցման նոր եղանակ	390
Պերկյան Մ. Լ., Դուլկապոսյան Զ. Հ., Սարգսյան Վ. Վ., Բաղասյան Վ. Ս., Մար- կոսյան Դ. Ս. — Վինիլպիրոլի և վինիլպերօքսիդի սուլֆոնատների սինթեզը և ուսումնասիրութեանը	393

Նամակներ խմբագրութեանը

Տանոյան Ն. Յ., Դրիգարյան Դ. Գ., Բամսլյան Օ. Ա., Հակոբյան Դ. Գ., Մուշեղյան Ա. Վ. — Պերլիտ-մանրաթելային կոպոլիմերի նյութերի իր ազդեցու- թեւորական ուսումնասիրութեանը	394
Հարությանյան Վ. Ս., Ղաչիկյան Յ. Վ., Օ Մի Նամ, Ավետիսյան Ա. Ա. — Առաջ- նային-ներդրումային գլիկոլներին գեկիդրատացման էպօքսիդներին	395

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., **Намбандян А. Б.** — Продукты реакций пероксильных радикалов циклогексана между собой в жидкой фазе 343
- Тавадян Л. А., Тоникян А. К., **Намбандян А. Б.** — К механизму реакции пероксильного радикала циклогексана с гидропероксильным радикалом в жидкой фазе 347
- Самвелян Л. А., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — Кинетика распада персульфата калия в воде в присутствии малых добавок диметилформамида 352

Неорганическая и аналитическая химия

- Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б. — Стеклообразование и некоторые свойства стекол системы $MgB_2O_4-BaF_2-0,6CaF_2-0,4AlF_3$ 356
- Карпетян А. А., Мирзоян Ф. В. — Изучение реакции молибдонобиевой гетерополякислоты с метиленовым голубым и ее использование для повышения чувствительности фотометрического определения висбита 362

Органическая химия

- Энфиаджян С. Л., Саркисян Л. А., Даниелян В. А., Мацоян С. Г. — Гексахлорбутадиеп 371
- Симопян Л. Х., Мартиросян Г. Р., Колопян Л. А., Матнишян А. А. — Определение констант Марка—Куна—Хаувинка хлорированного полиацетилена 396

Краткие сообщения

- Вартанян Р. С., Мартиросян В. О., Колозян К. Р. — Синтез 1,1-диэтил-аминоциклоалканов взаимодействием ацетонитрила с циклическими кетонами 390
- Вартанян Р. С., Мартиросян В. О., Колозян К. Р. — К способу получения 1-(2'-фенэтила)-2-метил-4-пиперидона 391
- Ерицяп М. Л., Гюльмазарян Э. А., Саркисян В. В., Бадалян В. Е., Маркосян Д. Е. — Синтез и исследование сополимеров винилового спирта и винилацетата 392

Письма в редакцию

- Тоноян Н. Ц., Григорян Г. Г., Камалян О. А., Акопян Г. Г., Мушегян А. В. — ИК спектроскопическое исследование перлитоволокнистого материала 394
- Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., О Ми Нам, Аветисян А. А. — Дегидратация первично-третичных гликолей в α -оксиды 395

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Tavadian L. A., Nubarian T. K., Tonikian A. K., Nalbandian A. B.</i> — The Products of Interaction of Peroxy-Radicals of Cyclohexane in Liquid Phase	343
<i>Tavadian L. A., Tonikian A. K., Nalbandian A. B.</i> — On the Mechanism of the Reaction of Peroxy Radical of Cyclohexane with Hydroperoxy Radical in Liquid Phase	347
<i>Samvelian A. L., Petrossian J. A., Beylerian N. M.</i> — The Kinetics of Potassium Persulfate Decomposition in Aqueous Solutions in the Presence of Small Amounts of Dimethylformamide	352

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kumkumaylian Ye. V., Khlazian N. B.</i> — A Study of Glass Formation and Some Properties of MgB_2O_4 - BaF_2 - $0.6CaF_2$ - $0.4AlF_3$ Glasses	356
<i>Karapetian A. A., Mirzoyan F. V.</i> — An Investigation of the Reaction of Molybdonitric Heteropolyacid with Methyleneblue and its Application for Increasing of Sensitivity of the Photometric Determination of Niobium	362

Organic Chemistry

<i>Enfajian S. L., Sarkisian L. A., Daniellian V. H., Matsuyan S. G.</i> — Hexachlorbutadiene	371
<i>Simonian L. Kh., Martirosian H. R., Kolosian L. A., Matnishian H. A.</i> — Determination of Mark-Koon-Hauvink Constants for Chlorinated Polyacetylene	386

Short Communications

<i>Varianian R. S., Martirosian V. H., Kolozian K. R.</i> — Synthesis of 1,1-Diacethylamines by the Reaction of Acethionitrile with Cyclic Ketones	390
<i>Vartanian R. S., Martirosian V. H., Kolozian K. R.</i> — The New Method of Preparation of 1-(2-phenethyl)-2-Methyl-4-Piperidone	391
<i>Yeritzian M. L., Gyulnazarian Z. H., Sarkisian V. V., Badalian V. Ye., Markossian D. Ye.</i> — Synthesis and Study of Vinyl Alcohol and Vinyl Acetate Copolymers	392

Letters to the Editor

<i>Tonoyan N. Ts., Grigorian G. G., Kamalian O. A., Hakopian G. G., Mushedghian A. M.</i> — Observing Perlite-Fibre Composition by the Method on Infra-Red Spectrometry	394
<i>Harutyunian V. S., Kochikyan T. V., O Mi Nam, Avetisyan A. A.</i> — Dehydration of Primary-Tertiary Glycols to α -Epoxides	395