

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Казанян

Разложение сплава магний—свинец водой

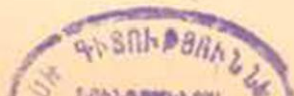
СООБЩЕНИЕ IV.

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты, характеризующие скорость образования окиси свинца при разложении сплава магний—свинец водой в зависимости от упругости паров воды и температуры. Настоящее сообщение имеет целью выяснить скорость образования окиси свинца в зависимости от каждого из упомянутых факторов в отдельности.

Опыты проводились в приборе, показанном на рис. 1. В прибор наливался раствор, имеющий требуемую по опыту упругость паров воды (см. таб. 1, 2, 3). После помещения в него 1 гр сплава по составу, соответствующему плюмбиду магния (Mg, Pb), края шлифа прибора заливались замазкой (для обеспечения герметичности), прибор опускался в термостат; кран закрывался после того как температура в приборе приравнялась температуре термостата; затем в течение 40 минут 2—3 раза выпускался выделяющийся в результате разложения сплава водород. Время образования окиси свинца фиксировалось с момента, когда явно был виден желтый цвет образовавшейся окиси свинца. Полученные данные (таб. 1, 2 и 3, рис. 2 и 3) показывают, что с увеличением упругости паров воды ускоряется и процесс образования окиси свинца. Однако ее ускоряющее действие постепенно падает; так например, при повышении P_{H_2O} с 44.74 мм до 62.21 мм процесс образования PbO ускоряется на

Таблица 1

№ п/п. №	t °C	Вещество	Концентрация раствора	P_{H_2O} мм	Время образования окиси свинца	
					ч.	м.
1	50	NN_3NO_2	Насыщ. раствор	44.74	По истечении 9 час. не образовалась.	
2	50	$NaNO_3$	• •	62.21	4	20
3	50	$MgSO_4$	• •	78.0	1	55
4	50	H_2O	—	92.51	—	55



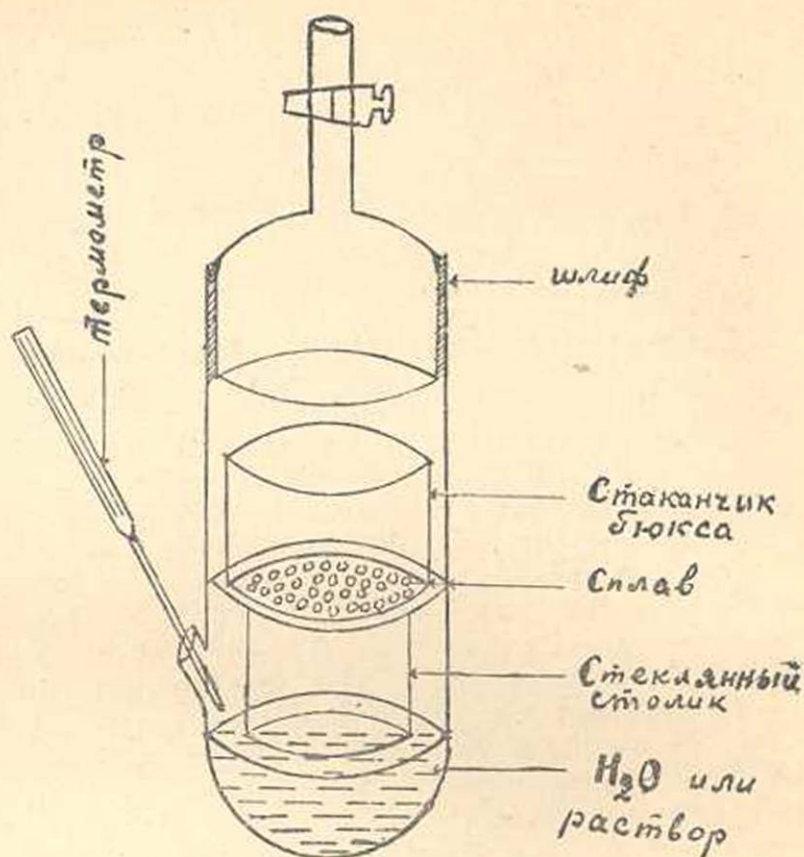


Рис. 1

Таблица 2

№ п/п	t °C	Вещество	Концентрация раствора	P_{O_2} мм	Время образования оксида свинца	
					ч.	м.
1	60	H_2PO_4	63,25%	74,23	2	50
2	60	H_2SO_4	46,0 %	76,5	2	40
3	60	H_2PO_4	54,1 %	96,96	1	30
4	60	$MgSO_4$	Насыщ. раст.	125,0	—	45
5	60	K_2SO_4	• •	144,0	—	40
6	60	H_2O	—	149,38	—	33
7	65	H_2SO_4	50%	77,0	4	50
8	65	H_2SO_4	41,01%	107,0	1	35

несколько часов, затем на 2 ч. 25 мин. и, наконец, на час (таб. 1, рис. 2, крив. 1).

Еще более характерны данные, представленные в табл. 2 (рис. 2, крив. 1). Ускоряющее действие упругости паров воды на процесс образования окиси свинца наблюдается до некоторого максимального значения P_{H_2O} ($P_{H_2O} \approx 100$ мм) и дальнейшее увеличение P_{H_2O} практически не ускоряет процесса образования окиси свинца.*

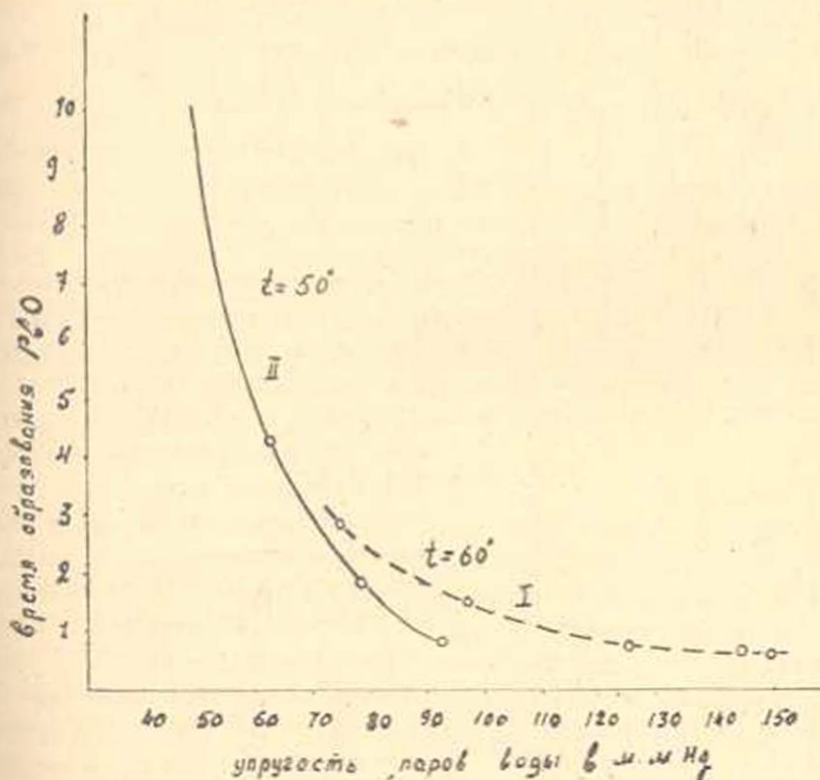


Рис. 2

Образованию окиси свинца предшествует процесс разложения сплава магний—свинец водой, который с повышением упругости паров воды также ускоряется. Образующийся в результате этого процесса порошкообразный свинец превращается в дальнейшем в окись [2]; таким образом, ускоряющее влияние повышенной упругости паров воды на образование окиси свинца является результатом ускорения обоих процессов.

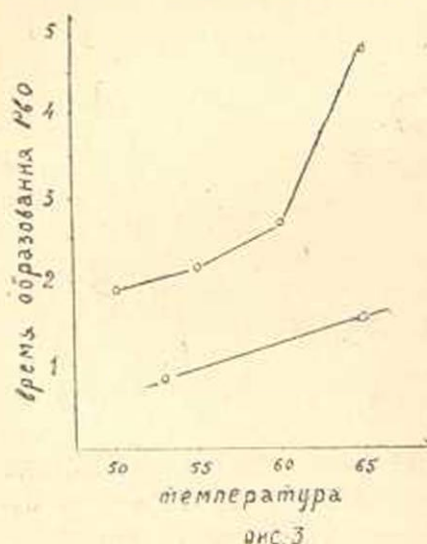
В таблице 3 (рис. 3) приведены данные, характеризующие влияние температуры на скорость образования окиси свинца при разложении сплава магний—свинец водой.

* Верноном [3] и Соловьевым [4] отмечены факты ускорения коррозии металлов с повышением P_{H_2O} до максимума и дальнейшее ее торможение.

Таблица 3

№ п/п.	t °C	Вещество	Концентрация раствора	Р _{H₂O} мм	Время образования оксида свинца	
					ч.	м.
1	50	MgSO ₄	Насыщ. раствор	78,0	1	55
2	55	H ₂ SO ₄	35,54%	78,2	2	10
3	60	.	46,0%	76,5	2	40
4	65	.	50,0%	77,0	4	50
5	53	H ₂ O	—	107,2	—	55
6	65	H ₂ SO ₄	41,01%	107,4	1	35

Как видно из таблицы, с повышением температуры скорость образования окиси свинца падает. При сравнительно повышенных температурах замедляющее действие испытанного фактора наблюдается резко. Так например, при повышении температуры от 50—55° процесс образования PbO замедляется на 15 минут. В дальнейшем замедление



этого процесса для следующих пяти градусов возрастает и составляет 65 мин, затем 105 мин; далее при температуре 45°, когда Р_{H₂O} равна 71,88 мм, PbO образуется в течение 100 мин [1], а при 50°, несмотря на то, что Р_{H₂O} составляет 78 мм, для образования PbO требуется 115 мин (табл. 3, опыт 1) и, наконец, при 25° Р_{H₂O} равна 23,76 мм PbO образуется в течение 4 ч. 40 мин. [1], а при 65°, когда Р_{H₂O} значительно выше (77 мм), PbO образуется в течение такого же промежутка времени (табл. 3, опыт 4).

Нами были приведены [1] данные, показывающие, что при одновременном и соответственном повышении температуры и упругости паров воды процесс образования PbO при разложении пюмбида магния водой ускоряется. Данные, приводимые в настоящем сообщении, позволяют утверждать, что ускоряющее действие Р_{H₂O} превышает замедляющее действие температуры, в результате чего скорость образования PbO ускоряется при одновременном и соответственном повышении температуры и упругости паров воды.

Если величина Р_{H₂O} обуславливает скорость разложения пюмбида магния и образования PbO, то понижающее действие темпера-

туры на скорость образования PbO можно объяснить тем, что с повышением температуры конденсация паров воды на твердой фазе происходит в меньшей мере и тем замедляется процесс разложения плюмбиды магния. С другой стороны, образование PbO из свинцового порошка связывается с образованием локальных элементов и интенсивность коррозии (Q) определяется силой тока этих локальных элементов $Q=KI$, где K —коэффициент пропорциональности, а сила локального тока (I) по Голубеву и Акимову [5] выражается формулой:

$I = \frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_a^0}{\omega + p}$, где ε_k^0 — потенциал катода, ε_a^0 — потенциал анода, ω — сопротивление, p — поляризация.

При повышении температуры меняется и кислородный режим в приборе, но главное — при повышении температуры снижается растворимость кислорода в жидкостной пленке вокруг частичек металлического свинца; вследствие этого снижается и скорость деполяризации на катоде, что влечет за собой падение силы локального тока, следовательно и скорости коррозии порошкообразного свинца.

Выводы

Исследована скорость образования окиси свинца при разложении сплава $Mg-Pb$ (по составу соответствующего плюмбиды магния Mg_3Pb) влагой, в зависимости от упругости паров воды и температуры в отдельности. На основании полученных результатов установлено, что скорость образования окиси свинца с повышением температуры падает, а с увеличением упругости паров воды ускоряется до максимума; дальнейшее увеличение Pb_2O практически не ускоряет указанный процесс.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

Поступило 14 VI 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канкян А. Г. — Изв. АН Арм. ССР (Естественные науки) № 4, 31, 1947.
2. Канкян А. Г. — Изв. АН Арм. ССР (Естественные науки) № 8, 69, 1946.
3. Verpoel W. H. — Zb 1 1943 II, 2890.
4. Соловьев А. В. — Исследование некоторых факторов атмосферной коррозии. Москва, 1938.
5. Голубев А. И. и Акимов Г. В. — Ж. физ. химии, т. XX вып. 3, 309, 1946.

Ա. Գ. Կանգանյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ IV

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ բերված էին այն հետազոտության արդյունքները, որոնք ցույց էին տալիս կապարի պլյուսթի (Mg₂Pb) բաղադրությանը համապատասխանող միահալույթը ջրով քայքայելու հետևից հանդիսացող կապարի օքսիդի գոյացման արագության կախումը ջերմաստիճանից և ջրի գոլորշիների ճնշումից, երբ վերջիններս փոփոխվում են միաժամանակ և համապատասխանաբար:

Ներկա հաղորդման մեջ ամփոփված են տվյալներ, որոնք ցույց են տալիս կապարի օքսիդի գոյացման արագության կախումը նույն ֆակտորներից առանձին-առանձին:

Նույն ջերմաստիճանում ջրի գոլորշիների տարրեր ճնշում ստանալու և հակառակը՝ տարրեր ջերմաստիճանում ջրի միևնույն ճնշում ստեղծելու համար օգտագործված են զանազան միացությունների տարրեր խտության լուծույթներ:

Փորձերի տվյալներից պարզվել է, որ կապարի օքսիդի գոյացման արագությունն ընկնում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց, իսկ ջրի գոլորշիների ճնշման բարձրացմանը զուգընթաց բարձրանում է մինչև մի որոշ մաքսիմումի, որից հետո ջրի գոլորշիների ճնշման հետագա բարձրացումը գործնականորեն չի ազդացնում կապարի օքսիդի գոյացման պրոցեսը:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний—таллий водой.

О разложении сплава магний—таллий водой в литературе имеются очень скудные сведения. По Grube [1] магний с таллием образует три интерметаллических соединения: Mg_8Tl_3 , Mg_3Tl_2 и Mg_2Tl , более устойчивым, из которых является Mg_2Tl , а на воздухе быстрее всего разлагается Mg_3Tl_2 . В 1934 году Grube и Hille [2] взамен указанных соединений констатировали: Tl_2Mg_3 , $TlMg_2$ и $TlMg$. В работе Навске [3] приведены те же соединения.

Tammann и Rühenbeck [4] в своей работе, приведя интерметаллические соединения, констатированные Grube, сообщают, о быстром разложении их как во влажном, так и в сухом воздухе.

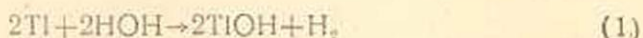
Нами изучено разложение ряда магниевых сплавов водой; изучение разложения сплава магний—таллий в тех же условиях приобретает определенный интерес.

Испытуемые сплавы готовились из металлов марки „Кальбаум“, в лодочке из хромовой стали, в атмосфере водорода. Весовые отношения металлов брались соответственно интерметаллическим соединениям $MgTl$, Mg_2Tl_3 и Mg_3Tl_2 .

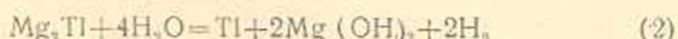
Куски сплавов при выдерживании во влажном воздухе (в эксикаторе над водой) сначала с поверхности немного распадались в черный порошок, но через несколько часов (от 5 до 10) замечалось интересное явление: куски сплава как-бы „расцветали“, растрескивались, а в щелях замечались золотисто-желтые кристаллы—кристаллогидрат гидроокиси таллия ($TlOH \cdot H_2O$), снопами расположенные в определенных направлениях, как бы образуя клубок. В дальнейшем золотисто-желтый цвет тускнел, появлялась бурая окраска, долго сохраняющаяся, клубок как-будто сох, призмобразные кристаллы разрывались. При нагревании вся масса чернеет и приобретает цвет закиси таллия. Появление бурой окраски нельзя связать с образованием соединения трехвалентного таллия. В данных условиях это мало возможно; скорее это можно объяснить „старением“ кристаллогидрата, получением кристаллогидрата другого состава.

В вышеописанном случае мы имеем типичный случай влияния дифференциальной аэрации на коррозию. Коррозия углубляется в центр куска сплава благодаря тому, что воздух через образующиеся щели вовнутрь свободно не проникает. Внутренние участки

сплава обильно не омываются кислородом воздуха, как внешние участки корки (долго сохраняющейся), этим образуются гальванические пары и таллий из анодных участков переходит в раствор по уравнению:



Этой реакции предшествует разложение интерметаллического соединения водой по уравнению:



Те же сплавы, выдержанные свыше десяти дней на воздухе, распадались в порошок черного цвета, что было констатировано и другими авторами. По Тамманн-у и Röhrenbeck-у [4], образование черного порошка при разложении интерметаллического соединения влагой является результатом выделения более благородного металла, в данном случае таллия, в виде тонкого металлического порошка.

Результаты разложения магниевых сплавов таллия в увлажненном воздухе и в воздухе дают новое подтверждение того, что характер продуктов разложения ряда магниевых сплавов зависит от степени увлажнения воздуха — факт, отмеченный в предыдущих наших работах [5, 6, 7].

При разложении ряда бинарных магниевых сплавов в вышеуказанных условиях сначала идет разложение интерметаллического соединения по типу уравнения (2). В воздухе оно идет гораздо медленнее. При наличии определенной степени влажности более благородный металл, выделившийся в виде тонкого порошка, превращается в гидроокись, а из последней во многих случаях образуется окись. Описанное явление может быть объяснено исходя из взгляда Акимова [8].

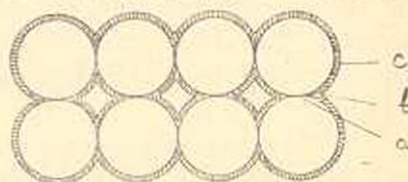
При разложении сплава в воздухе вокруг выделившихся частичек металла образуется очень тонкая влажная пленка, и если даже разность потенциалов на поверхности металл/электролит достаточно большая, все же сила тока вследствие большого сопротивления будет очень незначительная, что является препятствием для перехода металла в раствор.

В увлажненном воздухе толщина влажной пленки вокруг металлических частичек увеличивается; этим падает и сопротивление электролита. Вследствие этого сила тока увеличивается и так как величиной последней обусловлена интенсивность коррозии, то металл переходит в раствор (жидкостная пленка).

Механизм перехода металла в раствор нам представляется следующим образом: коррозионный ток может возникнуть вследствие незначительных примесей, а также вследствие неравномерного распределения и уплотнения металлических частичек в гидроокиси магния, но главным образом он возникает вследствие дифференциальной аэрации, которая всегда возможна, когда имеется влажная,

рыхлая, зернистая масса. В различной степени омываются воздухом не только внутренние и внешние участки массы, но и разные участки отдельных зернышек, что можно легко представить по фигуре 1.

Представляя разложившуюся массу сплава согласно фигуре (и в пространстве), можем сказать, что в областях точек соприкосновения частичек (а) и в прилегающих областях (в), где более толстым слоем сгущается влага + $Mg(OH)_2$, доступ кислорода воздуха более затруднен, чем в остальных областях (с). Вследствие неравномерной аэрации возникает множество микропар и металл из более скудно аэрируемых участков (являющихся анодами) переходит в раствор.



Фиг. 1

Приготовленные таллиевые сплавы магния, выдержанные несколько дней во влажной атмосфере углекислого газа, распадались в порошок черного цвета; гидроокиси таллия не образовалось. Присутствие во влажном воздухе паров этилового спирта сильно стимулирует как разложение интерметаллического соединения влагой, так и коррозию металлического таллия. Характерный цвет кристаллогидрата гидроокиси таллия появляется примерно через два часа после помещения сплава в указанные условия; вероятно, этому содействует образование алкоголята таллия.

Образцы сплавов, помещенные во влажную атмосферу кислорода и во влажном воздухе, в присутствии змийка, дали ту же картину, которая получена при разложении тех же сплавов во влажном воздухе.

Сплав, по составу отвечающий соединению Mg_2Ti , выдержанный в течение четырех дней во влажной водородной атмосфере, дал интересную картину. С увеличением в объеме и с выделением водорода (уравнение 2) сплав разложился в черную массу; последняя при соприкосновении с воздухом, с выделением тепла быстро превращалась в желтую массу, образуя кристаллогидрат гидроокиси таллия.

В вышеизложенных условиях такое явление констатировано и с пловидом магния (Mg_2Pb). Последний во влажной водородной атмосфере распадается в черный порошок и при соприкосновении с кислородом с выделением тепла быстро превращается в желтую массу, содержащую окись свинца. Это явление подлежит изучению.

Другие два сплава таллия при оставлении в указанных влажных условиях дали аналогичные результаты, что и описанный сплав.

При вышеприведенных рассуждениях мы имели в виду интерметаллическое соединение, которое представляет главную составную часть сплава, но при данных условиях приготовления испытанных сплавов нужно предполагать наличие в них некоторого количества

магния и таллия в виде эвтектической смеси с интерметаллическим соединением.

О поведении указанных металлов в испытанных условиях можем иметь представление, исходя из ранее констатированных результатов при изучении разложения сплава магний—свинец и магний—олово водой [5, 7 и 9]. Часть свободного магния, благодаря образованию микропар магний—интерметаллическое соединение, также растворяется; очевидно, чем медленнее реагирует интерметаллическое соединение с водой, тем большее количество свободного магния успевает раствориться: после завершения указанного процесса практически должно прекращаться также растворение свободного магния.

Вышеуказанным путем свободный таллий не может перейти в раствор. Значение потенциала интерметаллического соединения в большинстве случаев лежит между потенциалами обоих компонентов; следовательно, в образовавшейся микропаре таллий—интерметаллическое соединение таллий должен являться катодом и защищаться от коррозии.

В ы в о д ы

1. При разложении магниевых сплавов таллия во влажном воздухе и в воздухе установлена та же закономерность, что наблюдается при разложении других бинарных сплавов магния в тех же условиях, а именно: более электроположительный компонент сплава—в данном случае таллий—во влажном воздухе превращается в гидроокись, (часто в окиси), а в воздухе выделяется в металлическом виде. Дано объяснение вышеуказанной закономерности.

2. Таллиевые сплавы магния, выдержанные во влажной атмосфере углекислого газа и водорода, распадаются в черную массу. В последнем случае полученная масса при соприкосновении с воздухом желтеет с выделением тепла. Образуется кристаллогидрат гидроокиси таллия.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР.

Поступило 14 VI 1948

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Grube—Zbl., 747, 1965.
2. G. Grube и Hille—Z. Elektrochemie, B. 40, № 2, 101, 1934.
3. W. Haucke—Zbl., I, 341, 1939.
4. G. Tamman и Rühenbeck—Zeit. anorg. и allg. Chemie, B. 223, 288, 1935.
5. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. С. Р (Естеств. науки) № 8, 63, 1946.
6. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 4, 25, 1947.
7. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 4, 37, 1947.
8. Г. В. Акимов—Теория и методы исследования коррозии металлов, стр. 150, 1945.
9. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 8, 69, 1946.

Ա. Գ. Քանեմյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԹԱԼԼԻՈՒՄ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԶՐՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նպատակն է եղել լրացնել միջմետաղական միացությունների պարունակող մագնեզիումական միաճալույթների քայքայման ուսումնասիրությունը խոնավ պայմաններում:

Զրաժնի մթնոլորտում մաքուր մետաղներից պատրաստված է թալլիումի մագնեզիումական երեք միաճալույթ. մետաղների քանակները վերջերված են՝ $MgTi$, Mg_2Ti և Mg_3Ti , մետաղական միաճալույթների բաղադրությունը համեմատ:

Պատրաստված միաճալույթներն օդում (սենյակում) մնալով վերածվում են սև փոշու, որը ներկայացնում է մագնեզիումի հիդրօքսիդ, որի մեջ գիսպերսված է մետաղական թալլիումի նուրբ փոշին: Նույն միաճալույթների կտրերն էլ խոնավացրած օդում (էքսիկատորի մեջ. ջրի վրա) մնալով մակերեսից քայքայվելով նախ տալիս են նույնպես սև փոշի, ապա շուտով գոյանում են թալլիումի կրիստալոհիդրատի ($TiOH \cdot H_2O$) ոսկեգույն պրիզմայաձև բյուրեղներ: Վերջիններիս գույնը հետզհետե գորշանում է, որը մենք վերագրում ենք թալլիումի կրիստալոհիդրատի բերանացմանը:

Հիմնվելով զրականության տվյալների վրա բացատրված է թե ինչու մագնեզիումական միաճալույթները խոնավ օդում մնալով ավելի աղնիվ մետաղը վերածվում է հիդրօքսիդի կամ օքսիդի, իսկ օդում աղպիսին առջատվում է մետաղական փոշու ձևով:

Պատրաստված թալլիումի մագնեզիումական միաճալույթները խոնավ օդում թաթթվում գազի մթնոլորտում, կամ ածխածնի վրա հաստացված խոնավ օդում թողնելիս քայքայվում են և տալիս սև փոշի: Նույն արդյունքն է ստացվում նաև, երբ փորձված միաճալույթները թողնվում են խոնավ ջրաժնի մթնոլորտում: Այն դեպքում, երբ ստացված սև մասսան շփվում է օդի հետ, նշանակալից քանակի ֆերմոթյուն անջատելով, նա վերածվում է դեղին մասսայի՝ գոյանում է թալլիումի կրիստալոհիդրատ:

Նույնպիսի երևույթ մենք արձանագրել ենք մագնեզիում-կապար միաճալույթը նույն պայմաններում քայքայելու դեպքում:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. Манвелян и С. А. Асатрян

К вопросу об обогащении окисью алюминия
 нефелино-сиенитовой породы

Нефелиновые сиениты являются редкими магматическими породами. В количественном отношении они составляют 1% всех интрузивов в мире. В Армянской ССР обнаружены два больших тела этих пород: в Ахтинском и Мегринском районах. По данным Багдасаряна Г. П. [1], тежсарский щелочной интрузив состоит из щелочных нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов, гидротермальных измененных пород и жильных образований, причем основная масса интрузива состоит из нефелиносиенитовых и псевдолейцитовых пород. С минералогической точки зрения они содержат, в основном, калий-натриевые полевые шпаты и плагиоклаз—до 70%, нефелин—в пределах 0—20%, черные минералы (роговая обманка, пироксен, биотит, меланит и др.)—до 10%. В породе, по данным Багдасаряна, наряду с вышеуказанными минералами в малых количествах встречаются также акцессорные минералы—сфен, флюорит, апатит, рудный минерал, циркон, цеолиты и др. Так как порода состоит, в основном, из полевых шпатов, нефелина и черных минералов, то химический состав нефелино-сиенитовой породы обуславливается содержанием этих минералов.

Химический состав тежсарской нефелино-сиенитовой породы* в %.

Таблица 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	ппп
55,86	22,85	0,69	2,95	2,68	0,12	0,09	11,89	14,5

Как видно из таблицы, доминирующим окислом в породе является окись кремния, рентабельное отделение которой от окиси алюминия в глиноземной промышленности является весьма важным вопросом.

Нами было обнаружено, что при нагревании породы (образцов весом 0,5 кг каждый) выше 300°C, вследствие различного объемно-

* Порода получена из Геологического Института Академии Наук Арм. ССР.

го расширения упомянутых выше кристаллов в породе происходит растрескивание образцов и при быстром охлаждении между отдельными кристаллами образуются щели различной величины. При погружении в воду горячих образцов по образующимся щелям происходит бурное выделение паров воды и после извлечения образцов из воды на воздухе они быстро становятся сухими и сравнительно легко подвергаются дроблению.

Для выяснения распределения окиси алюминия по фракциям при просеивании были произведены две серии опытов породы различной измельченности. Из 60 кг породы, измельченной в шаровой мельнице, взята средняя проба в 7 кг, химический состав которой приведен в таблице 1. Из средней пробы 1425 гр было просеяно сквозь сита, имеющие 81 и 144 отв./см². Результаты просеивания и химический состав полученных фракций приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ фракции	Число отв. на см ²	Количество фракций		Химический состав фракций в %				Распределение Al_2O_3 по фракциям в %	Примечание
		в гр	в %	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3		
1	Остаток на 81	507,0	35,58	53,06	3,06	0,55	2,71	36,28	Образец I — взят 1425 гр крупно размельченной породы.
2	Остаток на 144	285,0	20,00	53,92	22,47	0,62	2,51	19,81	
3	После 144	633,0	44,42	55,40	22,36	0,65	3,09	—	
4	Остаток 900	409,0	28,70	53,46	22,40	0,68	2,54	28,44	
5	После 900	224,0	15,72	56,35	22,30	0,67	3,08	15,47	

Полученные данные показывают, что в 1 фракция окись алюминия увеличивается на 0,7%, а окись кремния уменьшается на 2% по сравнению с их содержанием в исходном образце, причем эта фракция составляет всего 35,58% от последнего.

Во фракциях 2 и 3 содержание окиси алюминия на 0,6—0,7% меньше по сравнению с фракцией 1, а окись кремния в указанных фракциях на 1% больше, чем в первой фракции. Эти данные показывают, что при ситовом отделении химическое содержание полученных фракций в пределах проведенных опытов почти одинаково.

Для наглядности третья фракция с помощью сита в 900 отв./см² была разделена на две фракции, химический состав которых (табл. 2) также показывает, что ситовое отделение нефелиносигитовой породы приведенного состава не дает результатов, имеющих техническое значение.

200 гр из средней пробы добавочно было измельчено и просеяно через сита: 81 и 144 отв./см². Третья фракция, прошедшая сквозь сито 144 отв./см², была просеяна через сито в 900 отв./см² и получены еще две фракции. Характеристика полученных фракций приведена в таблице 3.

Таблица 3

№ фракции	Число отв. на см ²	Количество фракций		Химический состав фракций в %				Распределение Al_2O_3 по фракциям в %	Примечание:
		в гр	в %	SiO_2	Al_2O_3	Ti_2O_3	Fe_2O_3		
1	Остаток на 81	7,8	3,90	47,96	26,70	0,54	2,72	4,61	Образец 11—взято 200 гр мелкоизмельченной породы.
2	Остаток на 144	27,0	13,50	57,77	23,85	0,65	2,31	14,27	
3	После 144	165,2	82,60	56,18	22,20	0,67	2,60	—	
4	Остаток на 900	75,0	37,5	56,46	22,15	0,68	2,65	36,18	
5	После 900	90,0	45,10	56,60	22,2	0,71	3,07	44,31	

Химический состав первой фракции с технической точки зрения приемлем, однако количество этой фракции очень мало (3,9%), вследствие чего не представляет никакого практического интереса.

Если суммировать фракции 1, 2 и 4 (табл. 2 и 3), не учитывая фракцию „после 900“, тогда в первом случае (табл. 2) выход окиси алюминия составляет 84% от породы и получаемый при этом „концентрат“ содержит 22,68% Al_2O_3 и 54,14% SiO_2 .

Во втором случае (табл. 3) выход окиси алюминия составляет 55,55% (от породы), а „концентрат“—23,2% Al_2O_3 и 53,70% SiO_2 .

Полученные данные мало отличаются друг от друга; поэтому нет основания полагать, что путем ситового фракционирования можно получить глиноземистый концентрат, более пригодный для переработки на окись алюминия, чем исходная порода.

Манвеляном, М. Г., Канкьяном, А. Г. и Галфаяном Г. Т. [2] в 1941 г. было показано, что нефелиносиенитовые породы как Тежсарского, так и Мегринского месторождений содержат в пределах 2—4% магнитом притягиваемые кристаллы, магнитная фракция которых, как видно из приведенной табл. 4, не содержит окиси алюминия и, находясь в породе, соответственно уменьшает процентное содержание Al_2O_3 , чем и увеличится расход породы на тонну глинозема. Исходя из этого, удаление указанных минералов из породы до переработки породы на глинозем методом спекания с известняком [2] является весьма важным моментом. Наряду с магнитной фракцией, нефелиносиенитовая порода содержит также различной

величины черные минералы, не притягиваемые магнитом (немагнитная фракция), составляющие от 1—5% породы. Проведенные нами опыты показали, что после удаления из породы этих двух составных частей содержание окиси алюминия в породе увеличивается на 1,0%.

Результаты удаления магнитной и немагнитной фракций из породы и их химический состав в % приведены в табл. 4.

Таблица 4

Название фракции	Содержание фракций в породе в %	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
Порода после магнитной сепарации	97	55,54 55,64 55,29	0,199 0,195 —	23,20 23,15 23,70	0,87 0,79 0,50	Следы » »	3,079 — 2,58	0,15 0,14 —
Порода, очищенная от всяких черных частей	94,5	56,69 56,50 56,80	Нет » »	23,50 23,65 23,32	Нет Следы Нет	Нет » »	1,65 2,22 1,39	Нет » 0,05
Притянутые магнитом частицы	3	14,46 12,96 12,92	— 4,0 —	Следы » »	80,79 — 81,39	1,95 2,08 —	4,48 — 3,65	Следы » —
Дважды очищенная магнитом магнитная фракция		9,85	3,17	Нет	84,06	1,93	1,72	0,1
Черные частицы, не притягиваемые магнитом	2,5	40,69 40,01	3,61 3,54	12,35 13,41	20,88 20,20	1,19 1,20	11,57 11,52	7,7 —

Немагнитная фракция была выделена из грубоизмельченной породы ручным способом, а магнитная фракция — из тонко измельченной породы электромагнитом. Как видно из таблицы 4, при отделении магнитной фракции (3 %) окись алюминия в образце увеличивается на 0,9% (по сравнению с табл. 1), содержание же окиси железа, титана и марганца резко уменьшается, а после удаления немагнитной фракции порода полностью очищается от окислов железа, титана и марганца, а содержание окиси алюминия достигает 23,62%.

Очищенный вышеуказанным способом от всяких черных частиц образец породы состоит из окислов кремния, алюминия и щелочей. Как магнитную, так и немагнитную фракции нельзя считать отбросами: они могут служить ценными исходными материалами для получения новых продуктов.

Вообще содержание магнитных и немагнитных фракций в породе различно и, как нами было замечено, в отдельных случаях немагнитная фракция почти совершенно отсутствует; в других случаях присутствует в значительном количестве, в виде отдельных удлиненных кристаллов. Магнитная же фракция, в основном, в породе

встречается в виде отдельных точек. В тех случаях, когда количество немагнитных кристаллов преобладает по сравнению с магнитными, то после удаления последних в породе остается значительное количество окиси железа (см. табл. 5).

Химический состав трех разновидностей нефелино-сиенитовой породы после удаления магнитной фракции в %.

Таблица 5

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
56,09	0,25	23,51	2,39	Следы	2,85	0,1
55,18	0,30	23,82	2,62	0,08	2,08	0,09
55,85	—	23,22	2,13	0,07	2,50	0,07

Выводы

1. Установлено, что из нефелино-сиенитовой породы Тежсарского месторождения Ахтинского района Армянской ССР при помощи ситового фракционного разделения можно получить более или менее богатые глиноземом фракции, но количества их настолько малы, что не представляют практического интереса. Это объясняется, повидимому, тем, что указанные породы содержат, в основном, почти тождественные по содержанию окиси алюминия минералы.

2. Нефелино-сиенитовые породы тежсарского интрузива содержат два вида черных минералов — притягиваемых магнитом и непритягиваемых — количество которых в различных разновидностях породы различно и удаление которых из породы весьма важно, так как они являются балластом при технологическом процессе получения окиси алюминия методом спекания с известняком. Однако, удаление указанных составных частей особенно не увеличивает содержание окиси алюминия и, кроме того, происходит одновременное увеличение окиси кремния.

Притягивающиеся и непритягивающиеся магнитом черные составные части породы не могут быть отбросами производства: они могут служить исходными материалами для получения новых продуктов.

3. Процессу переработки нефелино-сиенитовых пород на глинозем методом спекания с известняком, в основном, мешает окись кремния, удаление которой механическими способами невозможно, так как она в породе находится в связанном состоянии. При механических способах обогащения глиноземом нефелиновых сиенитов Армянской ССР примерно 70% породы, содержащей до 18% Al₂O₃, и примерно 10% окиси щелочей, будет отбрасываться.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР

Поступило 15 VI 1948.



ЛИТЕРАТУРА

1. Գ. Ս. Բաղդասարյան—Тежсарский щелочной интрузив. Рукопись. 1944.
2. Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Կանկանյան, Գ. Գ. Գալֆայան—О возможности получения окиси алюминия из местных сырьевых материалов Арм. ССР. Рукопись. 1942.
3. А. Е. Ферсман—Геохимия т. IV, Москва, 1939.
4. Б. С. Швецов—Введение в химию кремния, Москва, 1936.
5. Н. М. Федоровский—Отделение минералов, Изд. третье, Москва, 1934.

Մ. Գ. Մանվելյան և Ս. Ա. Ասատրյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՈՎ ՀԱՐՍԱՑՆԵԼՈՒ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայաստանի նեֆելինային սիենիտ ապարը կարող է ծառայել որպես ալյումինիումի օքսիդի ստացման հումք։ Սակայն նրա մշակումը միայն ալյումինիումի օքսիդ ստանալու նպատակով տնտեսական տեսակետից անիմաստ է, իսկ նրա մշակումը կոմպլեքս մեթոդով—ալյումինիումի օքսիդի հետ միաժամանակ նաև այլ պիտանի նյութեր ստանալու համար—կարող է ունենալ արտադրական նշանակություն։ Այս տեսակետից 1941—43 թթ. ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի գիտական աշխատակիցներ Մ. Գ. Մանվելյանի, Ա. Գ. Գանջանյանի և Գ. Տ. Գալֆայանի մոտեցումը—այդ հումքերի մշակումը տանել ալյումինիումի օքսիդի, սոդայի, պոտաշի և ցեմենտի ստացման մեթոդով—միանգամայն ճիշտ է եղել։

Այս նույն տեսանկյունով մոտեցման նեֆելինային սիենիտներին Ամերիկայի Միացյալ Նահանգներում և այդ ապարի բազայի վրա 1943 թ. դործարկեցին ալյումինիումի օքսիդի ու ցեմենտի արտադրություն։

Հայաստանի Ախտայի, Ինչպես նաև Մեղրու շրջանների նեֆելինային սիենիտներից մեխանիկական հարստացման մեթոդներով ալյումինիումի օքսիդով հարուստ նմուշներ ստանալու փորձերն անարդյունք կանցնեն, որովհետև ստացված կոնցենտրատի քանակը խիստ չնչին է լինում և տնտեսական տեսակետից անընդունելի։ Այդպիսի պայմաններում ապարի մոտ 70%-ը, որի մեջ ալյումինիումի օքսիդի պարունակությունը հասնում է մոտ 18%-ի, իսկ $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —մոտ 10%-ի, անօգտադրժեելի է դառնում։

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Григорян

Адсорбционные свойства вулканических шлаков
Армянской ССР

Среди всех вулканических извержений наших гор самыми неизученными являются вулканические шлаки. Поэтому изучение их физико-химических свойств должно представлять интерес.

В данной статье мы приводим результаты изучения только адсорбционных свойств вулканических шлаков.

Сильная пористость вулканических шлаков позволяет предполагать об их адсорбционной активности. Нами проведено исследование обесцвечивающих свойств этих шлаков.

Пригодность различных веществ как органического, так и неорганического происхождения для применения их в качестве отбеленных материалов характеризуется двумя величинами: показателем обесцвечивания и емкостью (маслоемкость).

Первая из величин определяет адсорбционную способность вещества, величина которой зависит от множества факторов и практически определяется чаще всего колориметрическим методом.

Вторая величина, показывающая количество удерживаемого адсорбентом вещества в итоге отбелки, выражается в % от веса взятого вещества. При наших испытаниях, как правило, сперва были опробованы вулканические шлаки без предварительной обработки. Одновременно мы ставили параллельные опыты с целью активации шлаков нагреванием их вплоть до 500°C и обработкой кислотами. Оказалось, что при этом их активность значительно повышается.

Для выяснения влияния отдельных окислов на адсорбционные свойства шлаков были поставлены опыты с добавлением окислов алюминия, кальция и магния. Оказалось, что повышение активности шлаков имеет место при добавлении чистого глинозема, тогда как добавки CaO и MgO до 10% заметно не изменяют адсорбционной силы вулканических шлаков. Адсорбционные свойства отбеливающих материалов при обжиге с последующей обработкой кислотами обычно повышаются [1]. В нашем случае имеет место повышение активности после обработки слабой соляной кислотой, что на первый взгляд трудно объяснимо. Казалось бы, крепкая кислота должна действовать сильнее, что не наблюдается.

Следует особо отметить способность отработанных шлаков приобретать свою первоначальную активность при нагревании их до 300—400° как в случае образцов предварительно обожженных, так и необожженных, причем в последнем случае активность после регенерации доходит до 80% первоначального значения, тогда как в случае обожженных образцов до 70—75%.

Температура обжига или прокалки сильно сказывается на отбеливающих свойствах шлаков. Поэтому становится необходимым для каждого отдельного материала экспериментально подбирать оптимальную температуру обжига. Опыты показали, что процент активации при регенерации отработанных шлаков можно довести почти до первоначального значения предварительной обработкой отработанных шлаков кислотами, с последующим нагревом до 400—450°. Повторяемость регенерации ограничена: вторично регенерированные шлаки имеют сильно пониженную активность.

Выяснилось также, что при регенерации адсорбента нагреванием после отбелики сахарной патоки наблюдается некоторое повышение адсорбционной способности адсорбента по сравнению с первоначальным значением. Повидимому, это происходит за счет остающегося в порах сахара, коксующегося при нагреве и создающего добавочные очаги адсорбции.

Шлаки отличаются еще следующими ценными свойствами, присущими хорошим отбеливающим землям, как флоридин, гумбрин и др.: они не придают особого вкуса и запаха и не дают заметных потерь очищенного вещества.

По своим отбеливающим свойствам шлаки не являются таким первосортным материалом, как некоторые советские и импортные отбеливающие вещества (нурнусский диатомит Армении, гумбрин Грузии, фуллерова земля, тонсил, флоридин и др.); тем не менее они с большим экономическим эффектом могут применяться в качестве заменителей вышеназванных материалов на сахарных заводах и в нефтяной промышленности [2]. Некоторую же пониженность отбеливающих свойств шлаков можно компенсировать увеличением процента адсорбента.

Для целей рафинации большое применение на наших гидрогенизационных заводах имели кизельгур и земли, добываемые в Грузинской ССР (Киситибах). Однако, они, ввиду их недостаточных отбеливающих свойств, были заменены гумбрином. Более или менее детальных сведений о вышеназванных материалах, применяемых в нашей промышленности, в специальной литературе не имеется.

П. Я. Земятчинский [3], являющийся хорошим знатоком вопроса, указывая на огромную потребность в отбеливающих материалах в нашей промышленности, отмечает довольно беспечное отношение к вопросам выявления и исследования новых материалов с отбеливающими свойствами.

Мы изучили только пемзовидные вулканические шлаки Ариндж-

ского и Канакерского месторождений, не затрагивая шлаков плотной структуры типа андезито-базальта.

Хотя нами не установлена ясно выраженная зависимость между химико-минералогическим составом адсорбента и отбеливающим свойством его, все же мы приводим для сравнения химические анализы отбеливающих материалов, заимствованные из книги Дубинина [4] с анализами вулканических шлаков Армянской ССР, примененных в качестве адсорбента в наших исследованиях (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав отбеливающих материалов

Химический состав	Ф л о р и д и н ы		Каолины СССР	Кизельгур	Вулканические шлаки (наши данные)	Гумбрин
	Американские	Английские				
Кремневая кислота	39,66—72,00	44,0—60,9	46,06—51,47	81,25—91,64	45,38—53,91	62
Окись алюминия	5,00—33,38	6,92—23,06	32,79—88,85	1,5—3,13	16,70—20,22	12
Окись титана	—	—	—	0,10—0,30	—	—
Окислы железа	1,26—14,67	3,78—11,78	0,09—1,63	0,66—2,22	5,55—11,97	—
Окись кальция	0,00—4,36	1,25—5,00	0,22—2,2	0,18—0,62	7,55—11,24	—
Окись магния	0,00—4,36	1,25—5,00	0,09—0,11	— 0,47	3,91—5,94	—
Щелочи	— 8,32	1,72—5,00	нет данных	орг. веществ. 1,65—8,43	3,5—4,00	—
Вода	4,3—15,0	4,89—24,95	12,14—13,7	0,58—7,11	0,28—2,45	—
п. п. п.	—	—	—	—	0,35—4,69	—

Экспериментальная часть

Определение процента отбелики производилось следующим образом:

В снабженный мешалкой стеклянный стакан С (см. рис. 1), находящийся в термостате Т, где требуемая температура (20—85°) поддерживалась при помощи нагревательного элемента Э и терморегулятора Тр, вносился адсорбент в измельченном виде. Стакан С предварительно наполнялся подлежащим отбелике маслом (100 гр), которое перемешивалось до достижения постоянного цвета. Оптимальный процент и степень измельчения адсорбента, продолжительность отбелики, оптимальное число оборотов мешалки и температура определялись опытным путем.

Параллельно с определением процента обесцвечивания определялись: кислотность масла до и после отбелики, йодное число, число омыления и процент неомыляемых веществ.

Результаты опытов с хлопковым маслом Ереванского завода,

представляющие среднее из многократных повторных наблюдений, приведены в таблице 2.

Цветность масла определена колориметром Дюбоска по абсолютной шкале Паллуфа. Стандартным раствором служил раствор иода в иодистом кали. Процент оставшихся красящих вычислен по формуле:

$$X = \frac{100 \times \text{цветность отбеленного масла}}{\text{цветность исходного масла}}$$

и по разности $(100 - X)$ исчисляется % отбелки.

Как видно из таблицы, черные шлаки по своей силе отбелки занимают равное с гумбрином место, а гумбрин, как известно, принято считать самым эффективным отбеливающим материалом в СССР.

Ниже приводим данные по активации шлаков Аринджского месторождения в зависимости от природы кислоты, прокаливания, промывки водой и сушки до и после прокаливания (см. табл. 3).

Как видно из таблицы 3, в результате обработки кислотами активность адсорбента повышается, причем при действии соляной кислоты в несколько большей степени.

Что касается концентрации кислоты, то наши эксперименты указывают на однонормальную концентрацию, как оптимальную. Крепкие кислоты не только не повышают активности вулканических шлаков, но, наоборот, в некоторых случаях даже понижают их.

Последовательность этих операций имеет существенное значение: упомянутый выше порядок проведения операций приводит к лучшим результатам. Повидимому, здесь имеются необратимые превращения, сущность которых нам пока что неясна и подлежит дальнейшему изучению.

При обесцвечивании отработанного трансформаторного масла вулканические шлаки показали пониженную активность. Условия эксперимента, за исключением % адсорбента и температуры, которая в отличие от принятой в предыдущих опытах изменялась соответственно между 1—5%, 30—60°C, были те же. При повышении температуры масла отбеливающие свойства сильно понижались и время равновесного состояния наступало на 30—40 минут позже.

Данные экспериментов по обесцвечиванию трансформаторного масла приведены в таблице 4.

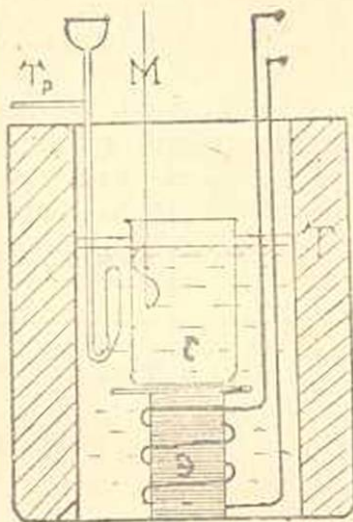


Рис 1

Таблица 2

Название адсорбента	Степень измель- чения	Колич. адсор- бента в %	Продол- житель- отбелки в мину- тах	Темпе- ратура отбелки в °С	% влажно- сти	Масло до отбелки			Масло после отбелки			Масло- емкость от веса адсор- бента
						% мыла	Кислот- ное чис- ло	Цвет- ность в млгр/см ² нода	% мыла	Кислот- ное чис- ло	% освет- ления	
Красный шлак Ариндж- ского месторождения (образец 1)	Прохо- дит че- рез си- то 4900 отв/см ² и оста- ется на сите 6400 отв/см ²	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0148	0,53	21,83	90
Черные шлаки Канакер- ского месторождения (образец 2)		2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0148	0,53	27,41	80
Пемза анийская, белая	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0180	0,50	31,18	80
Туф артихский, розо- вый	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0139	0,54	26,22	90
Гумбрии грузинский	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,019	0,45	27,81	70

Таблица 3
Результаты активации шлаков Ариаджского месторождения

№ № п/п	Наименование кислоты	% осветления масла			
		Непрока- ленным ад- сорбентом	Прокален- ным адсор- бентом	Промытые водой и просу- шенные при 115°C	
				До прокали- вания	После прока- ливания
1	Соляная кислота 1/н	23,11	25,20	27,1	30,8
2	Серная кислота 1/н	22,48	24,82	26,3	29,5
3	Азотная кислота 1/н	21,70	24,10	26,0	28,5

Таблица 4

п/п №	Степень из- мельчения ад- сорбента	Количе- ство ад- сорбен- та в %/г	Продол- жительн. отбели в мин.	Темпе- ратура отбели в °C	% влаж- ности ад- сорбен- та	Высота станд. раство- ра Н в мм	Высота испыт. жидк. Н ¹ в мм	% обес- цвечива- ния О.
1	Отобранная фракция меж- ду ситами 4900 отв./см ² — 6400 отв./см ²							
1	Образец 1	1,0	90	60	2	100	70,59	29,41
2	" 2	1,0	90	60	2	100	69,89	30,11
3	" 1	2,0	90	60	2	100	68,95	31,05
4	" 2	2,0	90	60	2	100	68,00	32,00
5	" 1	5,0	60	40	2	100	67,55	32,45
6	" 2	5,0	60	40	2	100	66,00	34,00
7	" 1	5,0	60	40	2	100	64,90	35,10
8	" 2	5,0	60	30	2	100	64,00	36,20
9	" 1	5,0	45	30	2	100	64,00	30,00
10	" 2	5,0	45	30	2	100	64,00	36,00

Процент обесцвечивания определен колориметром Дюбоска и результаты подсчитаны по формуле:

$$O = \frac{H - H^1}{H} \cdot 100,$$

где H и H¹ — соответственно высота стандартного и испытуемого растворов в мм, O — % отбели.

Оптимальной степенью измельчения адсорбента, как показали эксперименты, является фракция между ситами 4900 отв./см²—6400 отв./см².

В таблице 5 приведены анализы образцов шлаков 1 и 2.

Продолжительность отбели соответствует установившемуся равновесному состоянию. Из таблицы 4 следует, что с повышением температуры процент обесцвечивания понижается. Существует определенная оптимальная температура отбели, которой соответствует

наибольшая скорость достижения определенного % отбелки, видимо, определяющаяся первым долгом природой адсорбента и среды. В нашем случае она колеблется в пределах от 30 до 40°C.

Из таблицы также следует, что процент обесцвечивания и его скорость повышаются соразмерно с повышением процента адсорбента.

Таблица 5

п/п	Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	TiO ₂	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	плп и H ₂ O
1	Канакерское	52,11	10,67	6,46	3,84	9,44	0,56	5,18	0,11	2,57	1,93	следи	6,83
2	Аринджское	46,92	16,72	7,21	2,01	9,13	0,74	5,62	0,19	2,05	1,39	"	7,09

Выводы

1. Определены обесцвечивающие свойства вулканических шлаков Аринджского и Канакерского месторождений в отношении хлопкового и трансформаторного масел.

2. Выяснено влияние температуры, степени помола и продолжительности отбелки на процессе обесцвечивания.

3. Выяснено, что отбеливающие свойства вулканических шлаков Канакерского месторождения выше Аринджского месторождения.

4. Отбеливающие свойства шлаков в отношении хлопкового масла выше, чем в отношении трансформаторного.

5. Исследованные вулканические шлаки слабее адсорбируют красящие пигменты из водных растворов.

6. Выяснено влияние некоторой предварительной обработки на степень активации вулканических шлаков.

7. Вулканические шлаки Армянской ССР могут быть эффективно применены в качестве адсорбента, заменяющего дефицитные привозные отбеливающие земли в сахарном, мыловаренном, нефтяном и др. производствах.

Химический Институт Академии
Наук Армянской ССР

Поступило 28 IV 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. Porter J. T.—Properties Tests of Fullers, U. S. Geol. Surv. Bull. 315, 265, 1907.

2. С б о р н и к—Технология жиров, стр. 238—251. 1940, Москва.

3. П. А. Земайтчинский—Глины СССР. 310, 1935, Москва—Ленинград.

Мат. для изуч. естеств. производ. сил России, № 27. 1919, Поглощительные свойства русских глин.

4. М. М. Дубинин—Физико-химические основы сорбционной техники. 48, 183, 483, 1935. Ленинград.

Հ. Լ. Գրիգորյան

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ-Ի ՀՐԱԲԻԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ԱԳՍՈՐԲՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է հրաբխային խարամների գունադրվող հատկությունը բարակի և տրանսֆորմատորային յուղերի նկատմամբ, ըստ որում պարզված է, որ նրանց գունադրվող հատկությունն առաջին յուղի նկատմամբ ավելի ուժեղ է, քան երկրորդի և ջրային լուծույթների դեպքում:

Պարզված է ջերմաստիճանի, մանրացման աստիճանի, գունաթափման պրոցեսի տեղություն և խոնավության ազդեցությունը հրաբխային խարամների ազդորրցիոն հատկությունների վրա:

Հաստատված է, որ Բանաքեռի հանքավայրի հրաբխային խարամների գունաթափող հատկությունն ավելի ուժեղ է, քան Առինջի հանքավայրի հրաբխային խարամներինը:

Հայկական ՍՍՌ-ի հրաբխային խարամները կարող են էֆեկտիվ կերպով կիրառվել արդյունաբերության մեջ որպես էժան գունաթափող նյութ՝ ներմուծվող գունաթափող հողերի փոխարեն:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

**Применение электролитических методов восстановления
в аналитической химии**

VI. Объемное определение ванадия

К числу основных и наиболее точных методов определения ванадия относятся объемные методы, основанные на предварительном восстановлении пентавалентного ванадия, с последующим его титрованием соответствующим окислителем.

В качестве наиболее часто применяемого для указанной цели восстановителя следует упомянуть сернистый газ, количественно и легко восстанавливающий пентавалентный ванадий в горячем сернокислом растворе до четырехвалентного [1]. Элементы, присутствующие в исследуемом растворе и восстанавливающиеся одновременно с ванадием сернистым газом, как например железо, предварительно удаляются.

Точное и быстрое количественное восстановление ванадия достигается также с помощью избытка двухвалентного сульфата железа, восстанавливающего пентавалентный ванадий до четырехвалентного [2]. Избыток сульфата железа окисляется на холоду персульфатом аммония, после чего четырехвалентный ванадий определяется титрованным раствором перманганата.

Для количественного восстановления различных элементов в объемном анализе с большим успехом применяются различные жидкие амальгамы, восстанавливающие также ванадий до 4, 3, 2-валентного состояния [3].

Данная работа посвящена количественному восстановлению ванадия. Для удобного и быстрого достижения указанной цели в качестве восстановителя нами был применен электрический ток.

В предыдущих наших работах [4, 5, 6] было показано, что количественное электровосстановление применено с успехом в объемном анализе. Настоящая работа является опытом дальнейшего развития и применения этого нового метода.

Общеизвестно, что у катода происходит процесс восстановления, а у анода — процесс окисления. Чтобы помешать смещению католита с анолитом, как и в предыдущих наших работах, в опытах количественного восстановления ванадия нами была применена в качестве

диафрагмы коллодиевая пленка. Внешний вид редуктора с коллодиевой пленкой показан на рис. 1.

В стеклянную широкогорлую банку вместимостью в 500 мл погружается стеклянная трубка диаметром в 7 см и высотой в 25 см. Нижние края трубки несколько оттянуты для удобного закрепления коллодиевой пленки. В месте соприкосновения банки с

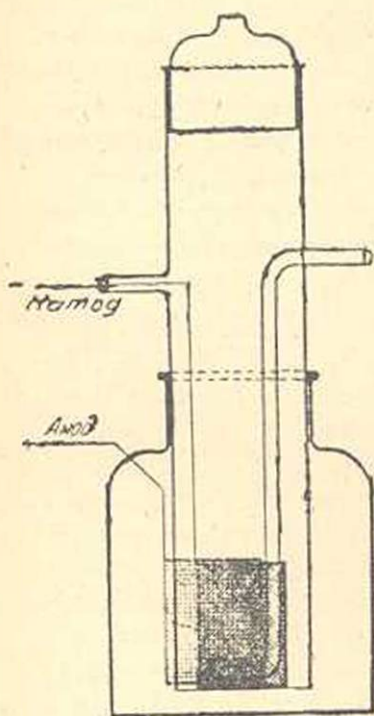


Рис. 1

трубкой сделан шлиф. Редукционная трубка имеет сбоку припаянную стеклянную трубку, достигающую почти до краев трубки. Сверху редукционная трубка имеет пришлифованную крышечку с отверстием посередине для перемешивания или же для титрования восстановленного раствора.

Для приготовления коллодиевой пленки толщиной в пергаментную бумагу наливают в сухую чашку Петри около 5 мл коллодия, распределяют его равномерно по всей поверхности чашки и оставляют на несколько минут. Не вполне высохшую пленку отделяют от чашки и натягивают на нижнее отверстие редукционной трубки, после чего закрепляют крепко с помощью резиновой полоски.

До начала работы пленку следует испытать на пригодность, а именно: проверить не имеются ли отверстия, пропускающие жид-

кость. Во избежание высыхания пленки ее следует сохранять под водой. Приготовленная вышеописанным способом пленка плотно прилегает к нижнему отверстию трубки и может служить для многократных восстановлений.

В процессе количественного электровосстановления ванадия в качестве анолита всегда применялась примерно 15% серная кислота. В катодит помещался серноокислый раствор пентавалентного ванадия, разбавленного с таким расчетом, чтобы содержание кислоты в нем составляло около 15%. Мениск катодита поддерживался все время на одном уровне с мениском анолита. В качестве катода применялись два винклеровских электрода, вдетых друг в друга. Ток — переменный, с помощью выпрямителя превращавшийся в постоянный.

Восстановление велось всегда при комнатной температуре. Для перемешивания катодита и устранения атмосферного кислорода в процессе всего восстановления и титрования из аппарата Кип-

па, в качестве индифферентного газа, через катодит пропусклся углекислый газ.

Для приготовления раствора ванадия известной концентрации исходным продуктом служил перекристаллизованный 15% сернокислый раствор ванадата аммония. Титр раствора устанавливался перманганатом после предварительного его восстановления сернистым газом.

1. *Условия количественного электровосстановления ванадия на платиновом катоде.* Восстановление чистого сернистого раствора пятивалентного ванадия производилось током в 2—3 вольта и током в 6—7 вольт. После извлечения катода из раствора восстановленный ванадий титровался 0.05 нормальным раствором перманганата. Остальные условия опыта приведены в таблице 1.

Таблица 1

	Напряж. при восст. в вольтах	Количество V_2O_5 в $гp$	Объем затрат. 0,05 н. $KMnO_4$ в $см^3$	Найдено V_2O_5 в $гp$	Разница V_2O_5 в $гp$	Продолжитель- ность восстанов- ления в минутах	Сила тока в амперах	Степень восста- новления
1	2—3	0,0151	3,30	0,0150	-0,0001	8—10	1,0	4
2	2—3	0,0151	3,30	0,0150	-0,0001	8—10	1,0	4
3	2—3	0,0302	6,65	0,0302	0,0000	8—10	1,0	4
4	2—3	0,0302	6,63	0,0301	0,0001	8—10	1,0	4
5	6—7	0,0151	6,65	0,0302	0,0000	15—20	3,2	3
6	6—7	0,0151	6,63	0,0301	0,0001	15—20	3,2	3
7	6—7	0,0302	13,27	0,0603	+0,0001	15—20	3,2	3
8	6—7	0,0302	13,30	0,0605	+0,0001	15—20	3,2	3

Из приведенных в таблице данных ясно видно, что пятивалентный ванадий током в 2—3 вольта за 8—10 минут количественно восстанавливается в четырехвалентный, а при повышении напряжения до 6—7 вольт восстановление протекает количественно до трехвалентного. В последнем случае раствор к концу восстановления, под влиянием тока сравнительно высокого напряжения, нагревается до 50—60° и тем создаются более благоприятные условия для последующего титрования восстановленного раствора перманганатом. Необходимо отметить, что как в этом случае, так и во всех последующих восстановлениях оттитрованный перманганатом раствор возможно вновь восстановить и оттитровать. Это является одним из преимуществ электровосстановления.

2. *Одновременное восстановление ванадия и железа на платиновом катоде.* Нами было показано [5], что трехвалентное железо также количественно может быть восстановлено в условиях, примененных при восстановлении ванадия. Следовательно, для определения ванадия в присутствии железа необходимо восстановление вести током в 2—3 вольта в течение 8—10 минут и затем тит-

ровать в полученном растворе только ванадий трехвалентным сульфатом железа в присутствии дифениламина или к восстановленному раствору, содержащему железо и ванадий, прибавить персульфат аммония для окисления двухвалентного железа, а затем титровать перманганатом только ванадий. Для совместного определения ванадия и железа, как и для определения каждого из них в отдельности, мы использовали обстоятельство обладания ванадия несколькими степенями валентности. С этой целью (см. данные табл. 2) сернокислый раствор железа и ванадия сначала восстанавливался током в 2—3 вольта в течение 8—10 минут. В этих условиях железо восстанавливалось количественно до двухвалентного, а ванадий до четырехвалентного. Затем титрованием перманганатом определялась сумма обоих катионов. Оттитрованный раствор вновь восстанавливался в этот раз током в 6—7 вольт в продолжение 15—20 минут, причем ванадий на сей раз восстанавливался количественно до трехвалентного, а железо—до двухвалентного. В последнем случае естественно, что перманганат затрачивался в большом объеме.

Приведенные в таблице 2 опыты 1, 3, 5 и 7 проведены при токе в 2—3 вольта. Затем, после титрования перманганатом, раствор вновь восстанавливался при 6—7 вольтах (опыты 2, 4, 6 и 8) и вновь оттитровывался. Исходя из разности между затраченным в первый и во второй раз объемов перманганата калия можно рассчитать приведенные в таблице количества ванадия и железа.

Таблица 2

	Напряж. при восп. и вольтах	Взато в гр		Объем затрач. 0,05 н КМnO ₄ в см ³	Найдено в гр		Разница в гр		Сила тока в амперах	Продолжит восст. в мин.
		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃		
1	2—3	0.0151	0.0162	7.35	0.0151	0.0160	0.0001	0.0002	1.0	8—10
2	6—7	0.0151	0.0162	10.68					3.5	15—20
3	2—3	0.0151	0.0162	7.37	0.0149	0.0163	0.0002	0.0001	1.0	8—10
4	6—7	0.0151	0.0162	10.65					3.5	15—20
5	2—3	0.0302	0.0162	10.65	0.0302	0.0160	0.0000	0.0002	1.0	8—10
6	6—7	0.0302	0.0162	17.30					3.5	15—20
7	2—3	0.0302	0.0162	10.68	0.0302	0.0161	0.0000	0.0001	1.0	8—10
8	6—7	0.0302	0.0162	17.32					3.5	15—20

3. Совместное определение ванадия, железа и меди. Если вместе с ванадием и железом в исследуемом растворе находится и медь (как например в купрованадии или в бронзе), то в вышеописанных условиях количественного восстановления ванадия медь также может количественно восстановиться до металла и осесть на катоде. Поэтому, при одновременном присутствии ванадия, железа и меди платиновый катод нами предварительно взвешивался и восстановление сернокислого раствора велось сначала при токе в 2—3 вольта. Восстановленный раствор титровался перманганатом калия и этой операцией определялось суммарное содержание железа и

ванадия (опыты 1, 3, 5 и 7). Затем оттитрованный раствор вновь восстанавливался уже при 6—8 вольтах (опыты 2, 4, 6 и 8) и вновь титровался перманганатом. Исходя из разности в объеме перманганата, затраченного при первом и втором восстановлении, подсчитывалось наличное количество ванадия и железа. Взвешиванием катода определялась осажденная на катоде медь. Результаты описанных опытов приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы, в присутствии меди электрод превращается фактически в медный электрод и по этой причине при 3—4 вольтах ванадий восстанавливается не до четырехвалентного, а до трехвалентного состояния. При применении тока в 7—8 вольт в присутствии меди восстановление ванадия протекает до двухвалентного состояния.

Таблица 3

Напр-е, при восст. в вольт.	Взято в гр			Объем зат- рач. 0,05 н KMnO ₄ р-ра	Найдено в гр			Разница в гр			Сила тока в амперах	Прод. восст. в мин.	Степень восстановл.
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu		V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cu			
3—4	0.0151	0.0162	0.1200	10.70	0.0149	0.0165	0.1200	0.0002	0.0003	0.0000	1.2	8—10	3
7—8	0.0151	0.0162	0.1200	13.98	0.0150	0.0164	0.1198	0.0001	0.0002	0.0002	3.0	15—20	2
3—4	0.0151	0.0162	0.1200	10.72	0.0150	0.0164	0.1198	0.0001	0.0002	0.0002	1.2	8—10	3
7—8	0.0151	0.0162	0.1200	14.02	0.0150	0.0164	0.1198	0.0001	0.0002	0.0002	3.0	15—20	2
3—4	0.0302	0.0162	0.1200	13.98	0.0300	0.0163	0.1199	0.0002	0.0001	0.0001	1.2	8—10	3
7—8	0.0302	0.0162	0.1200	17.29	0.0300	0.0163	0.1199	0.0002	0.0001	0.0001	3.0	15—20	2
3—4	0.0302	0.0162	0.1200	14.00	0.0203	0.0156	0.1201	0.0004	0.0004	0.0001	1.2	8—10	3
7—8	0.0302	0.0162	0.1200	17.27	0.0203	0.0156	0.1201	0.0004	0.0004	0.0001	3.0	15—20	2

Данные о ванадии и железе, приведенные в таблице 3, рассчитаны аналогично данным из таблицы 2; только при этом учтено то обстоятельство, что ванадий восстанавливается на медном катоде до 3 и 2-валентного состояния. Количество меди определялось взвешиванием электрода после восстановления.

В ы в о д ы

1. Установлено, что сернистый раствор ванадия на платиновом катоде количественно восстанавливается электрическим током в 2—3 вольта до четырехвалентного состояния, а при напряжении до 6—7 вольт—до трехвалентного состояния.

2. Установлено, что электрическим методом восстановления возможно осуществить совместное определение ванадия и железа в сернистом растворе.

3. Установлено, что в вышеупомянутых условиях электролитического восстановления ванадия и железа одновременно присутствующая в исследуемом растворе медь количественно осаждается на катоде. Это создает возможность в короткий промежуток времени (около 30 минут) определить три упомянутых катиона в случае их совместного присутствия.

Ереванский Политехнический Институт
им. К. Маркса

Поступило 9 V 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гиллебранд и Г. Лендель—Практическое руководство по неорганическому анализу, 393—94, ОНГИ, 1935.
2. H. L. Hamner—Met. & chem. Eng., 17, 260, 1917.
3. Nakazono—Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 169, 293, 1928.
4. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 90, 11—12, 421, 1932.
5. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 92, 9—10, 857, 1933.
6. G. T. Galfajan—Ztschr. f. analyt. Chemie, 99, 1—2, 32, 1934.

Գ. Տ. Գալֆայան

ՌԵԴՈՒՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄՆ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

IV. Վառարարի միջավայրի որոշումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վանադիումի քանակական որոշման հիմնական և համեմատաբար հիշատակվող մեթոդներից են նրա ծավալային որոշման այն եղանակները, որոնք հիմնված են հնգավալենտ վանադիումի օքսիդացման և ապա համապատասխան օքսիդացնող ագենտի տիրաբաժնի լուծույթով նրա հետագա օքսիդացման վրա:

Այս տեսակետից հնգավալենտ վանադիումի համար որպես նախնական օքսիդացման անալիտիկ պրակտիկայում գործածվում են ծծմբային դազը, երկվալենտ երկաթի օուլֆատը, հեղուկ ամալգամները և այլն: Որպես օքսիդացման ավելի հարմար և կիրառական միջոց մենք, ինչպես մեր այլ աշխատանքներում, այնպես էլ այս դեպքում, վանադիումի համար կիրառել ենք էլեկտրական հոսանքը:

Վանադիումի էլեկտրոլիտիկ օքսիդումը կատարվում է 15%-ոց ծծմբաթթվական լուծույթում՝ 2—3 և 6—7 վոլտի տակ:

Օքսիդացման փորձերը տարվել են երկաթի և պղնձի իոնների առկայությամբ:

Պարզված է, որ

1. հնգավալենտ վանադիումը ծծմբական թթվի լուծույթից, պլատինի կատոդի վրա, էլեկտրական հոսանքով քանակապես օքսիդացվում է, ըստ որում 2—3 վոլտի տակ օքսիդացվում է մինչև քառավալենտ, իսկ 6—7 վոլտի դեպքում՝ մինչև եռավալենտ դրուժյան:

2. էլեկտրոօքսիդացման եղանակը կարող է կիրառվել երկաթի և վանադիումի համատեղ առկայության դեպքում՝ նրանց ծծմբաթթվական լուծույթից որոշելու համար:

3. եթե լուծույթում երկաթի և վանադիումի հետ միասին գտնվում է նաև պղինձ, ապա համապատասխան պայմաններում տարվող էլեկտրոօքսիդացման պրոցեսում պղինձը քանակապես նստում է կատոդի վրա: Այս հանգամանքը հնարավորություն է տալիս կարճ ժամանակամիջոցում որոշել վերոհիշյալ երեք էլեմենտները՝ նրանց համատեղ առկայության դեպքում:

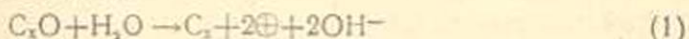
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян

Разложение перекиси водорода на активированном угле

Сообщение 1.

Процессам, происходящим на поверхности угля при участии адсорбированных газов, определяющих поведение угля, посвящено много работ [1—6]. Широко известны обстоятельные исследования А. Н. Фрумкина и его сотрудников, показавших, что активированный уголь ведет себя как газовый электрод, посылающий за счет адсорбированных газов ионы в раствор, принимая при этом определенный заряд и притягивая из раствора ионы противоположного знака [7]. Уголь, адсорбировавший кислород при обычных температурах (кислородный уголь), заряжается положительно и притягивает из раствора анионы. По А. Фрумкину [8—10], происходящий при этом процесс выражается схемой:



(C_xO —атом кислорода, адсорбированный на угле). Подобная схема была предложена также Нарай Шабо [11] для объяснения явлений, происходящих на кислородном угольном электроде. В кислом растворе ионы OH^- соединяются с ионами H^+ по схеме:



причем положительные заряды поверхности угля притягивают из раствора анионы, так что в общей сложности исчезает кислота. Однако активированный уголь нельзя считать обратным кислородным электродом. Брунс и Пилоян [12] показали, что кислород, поглощенный углем во время адсорбции кислоты, не выделяется в свободном состоянии при десорбции последней (прибавлением в раствор щелочи), а фиксируется на поверхности угля в виде окислов.

Необходимо подчеркнуть, что положительный кислородный уголь получается при адсорбции кислорода только при сравнительно низких температурах, например, соприкасаясь с атмосферным воздухом при комнатной температуре. Если же взаимодействие угля с кислородом происходит при 300—400°С, то кислород связывается, как показали Дубинин [13], а также Кройт и де-Калт [14], в иной форме и в гораздо большем количестве. Получающийся при этом уголь в водных растворах электролитов приобретает отрицательный заряд, посылая в раствор водородные ионы и адсорбируя катионы,

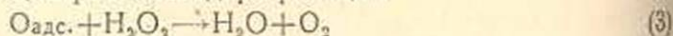
т. е. ведет себя так, как будто на его поверхности образовались кислые, например карбоксильные группы (этот уголь не надо путать с отрицательным водородным углем).

Отрицательный кислородный уголь является устойчивой формой, в которую постепенно переходит положительный уголь и при комнатной температуре.

Приводимый краткий обзор литературы приводит к заключению, что при взаимодействии угля с молекулярным кислородом (при обычных температурах) и с атомарным кислородом, образующимся на поверхности угля при высоких температурах, образуются окислы совершенно отличных друг от друга свойств. Для выяснения механизма взаимодействия кислорода с углем и характера образующихся на поверхности угля окислов интересно выяснить, как ведет себя уголь по отношению к кислороду, выделившемуся в результате разложения перекиси водорода на поверхности угля при комнатной температуре. Эта реакция изучена на ряде катализаторов как платина, медь, серебро, ртуть [15, 16]. Последние также, подобно углю, образуют поверхностные окислы. В результате этих исследований был обнаружен ряд интересных явлений, связанных с возникновением и исчезновением поверхностных окислов.

С другой стороны, механизм гетерогенного каталитического разложения перекиси водорода представляет самостоятельный интерес. Большинство исследователей считает его отвечающим схеме теории промежуточных соединений. Металл-катализатор или какой либо низший его окисел сперва окисляется перекисью до более высокого окисла, а затем полученный высший окисел восстанавливается перекисью водорода с выделением молекулярного кислорода.

Другое представление, принципиально не отличающееся от первого, т. е. адсорбционная теория катализа, вместо химического соединения металла с кислородом, предполагает соединение адсорбционного типа на активных центрах, например $Pt...O$, с механизмом освобождения этих центров благодаря реакции:



Более обстоятельным исследованием этого вопроса мы обязаны Н. И. Кобозеву [17—19]. Начальным актом при катализе разложения перекиси водорода Н. И. Кобозев считает переход кислородного атома (или n атомов) от молекулы (или n молекул) перекиси к молекуле (или активному центру) катализатора. Механизм перехода кислородных атомов от перекиси к атому катализатора Кобозев выражает схемой:



и последующей внутримолекулярной рекомбинацией этих атомов:



Данная схема дополняется еще одним, кинетически неактивным,

комплексом, состоящим из молекулы атома катализатора и одного атома кислорода:



(F—атом или молекула катализатора).

В общем случае, согласно схеме Кобозева, механизм распада перекиси водорода будет выражаться совокупностью вышеуказанных трех процессов. Основным, определяющим скорость реакции процессом при каталитическом разложении перекиси водорода, по Кобозеву, является внутримолекулярная рекомбинация активных кислородных атомов.

Полную картину этой кинетической схемы и методов ее анализа можно найти в уже цитированной работе Н. И. Кобозева [17], где приведены все доводы применимости данной им схемы к ряду важнейших случаев каталазного действия, а именно, к гемину в растворе и на угле, к кристаллической окиси железа, к гелю гидроокиси железа, к активной и рекристаллизованной платиновой черни, к золям платины и золота и др.

В этих работах не разбирается кинетика разложения перекиси водорода на активированном угле. В упомянутых работах уголь берется лишь как носитель других катализаторов. Имеется лишь одна работа Д. Фаулера и Вальтона [20], где разбирается действие кислорода при высоких температурах, а также действие нейтральных солей на каталитическую активность угля при разложении перекиси водорода. Кислородный уголь сам по себе должен обладать интересными каталитическими свойствами, если принять во внимание неучтенное теорией Кобозева электрохимическое поведение поверхности подобных катализаторов в атмосфере выделяющегося при разложении перекиси кислорода.

Эти соображения и побудили нас к выполнению настоящей работы.

Экспериментальная часть

Исходными веществами при опытах служили:

а) Активированный уголь, приготовленный из продажного сахара путем многократной перекристаллизации последнего из абсолютного спирта. Активация проводилась в токе CO_2 при $1000^\circ C$ с непрерывным перемешиванием в кварцевой трубке по методу Брунса и Фрумкина [8], до 50 % абгара.

Зольность полученного угля была меньше 0,02%.

б) Перекись водорода 20%-ая, препарат Мерка, без стабилизатора, хранилась в парафинированном сосуде. Содержание перекиси определялось раствором перманганата калия, титр которого устанавливался химически чистым оксалатом натрия (х. ч., для анализа). Последний был оставлен в сушильном шкафу при $100^\circ C$, а затем охлаждался в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса.

в) Вода для приготовления растворов и употребляемая во время самих опытов была дважды перегнана со всеми известными предосторожностями, после чего проверялась ее электропроводность ($4,42-2,45 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$).

Измерение скорости разложения перекиси водорода производилось в приборе, изображенном на рис. 1.

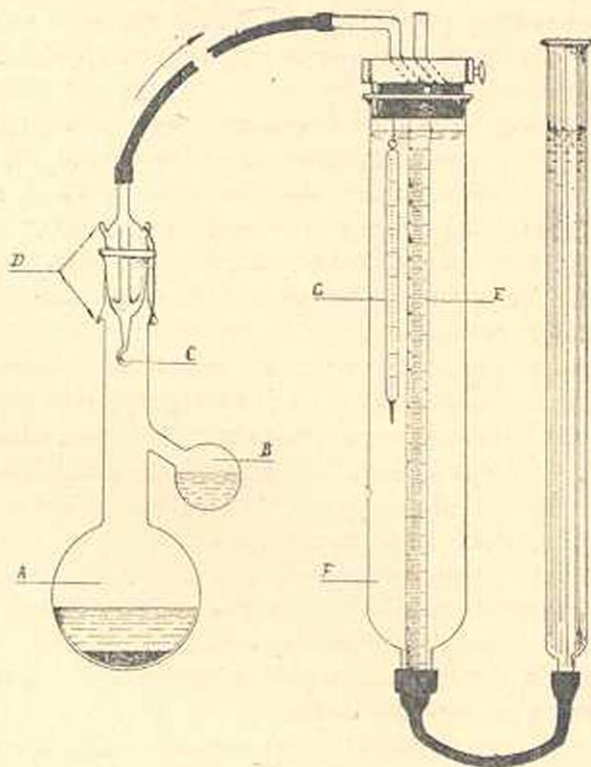


Рис. 1. А—большое отделение, В—малое отделение реактора, С—газоотвод, D—рожки для закрепления шлифа, F—водяная рубашка, G—термометр, E—газовая бюретка.

В большое отделение (А) реактора вводились навеска угля и определенный объем воды. Реактор с содержимым помещался в термостат (см. рис. 2) и равномерно взбалтывался в течение 2-х часов. Далее, прекратив взбалтывание, по отстаиванию угля, с верхней части жидкости осторожно отбиралась проба в 15 мл. Затем, через специально изогнутую воронку вводился в малое отделение (В) реактора рассчитанный объем раствора перекиси водорода. Объем введенного раствора перекиси водорода доводился водой до 15 мл. Оставляя реактор в течение 30 мин. без перемешивания, выжидалось выравнивание температур в малом и большом отделениях реактора. При этом уровень воды в газовой бюретке приводился к нулю и атмосферному давлению. Наконец, перелив содер-

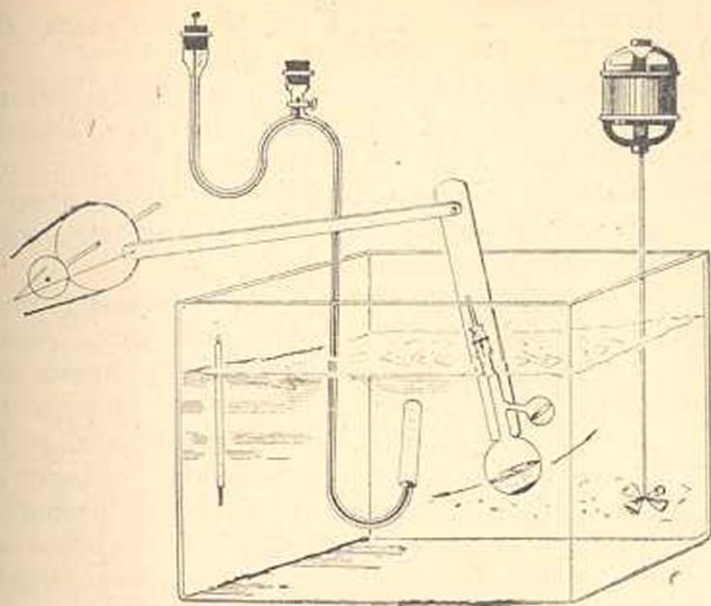


Рис. 2

жимое малого отделения реактора в большое, при равномерном взбалтывании, отмечалось время начала разложения и записывался ход скорости разложения по объему выделившегося кислорода. Специальными опытами проверено, что выделяющийся при реакции газ не содержит аналитически определяемых количеств CO_2 .

Оценка погрешности при опытах. Наибольшая погрешность связана с отсчетом объема выделившегося кислорода и времени, который в конечном счете накладывается на погрешность определения объема газа. (Объем газа отсчитывался с точностью 0.25 мл.). Максимальная относительная погрешность при определении объема газа равнялась 4,24% при больших скоростях разложения и 7,8% при малых скоростях разложения перекиси. Этой погрешностью и определяется, в основном, погрешность при расчете константы скорости второго порядка.

Первоначальные опыты были проделаны со свежеприготовленным активированным углем. Он оказался значительно более активным вначале реакции, после чего активность быстро падала во времени. При этом получались невоспроизводимые результаты. По прошествии некоторого времени (15–20 дней) уголь, поглощая кислород из воздуха, стабилизировался и давал уже воспроизводимые результаты. Дальнейшие опыты были поставлены с таким углем. Результаты опытов представлены на рис. 3, где на оси абсцисс отложено время в минутах, а на оси ординат—количество разложившейся перекиси водорода, определенного либо измерением объема выделившегося кислорода, либо титрованием ос-

тавшейся перекиси 0,01 н раствором перманганата калия. При всех опытах pH среды колебался между 6,5 и 6,8.

Иллюстрацией воспроизводимости опытов служат кривые 2 и 3 (рис. 3), точки которых почти в точности совпадают. Кривая 5 той же фигуры показывает, что отработанный уголь (т.е. уголь от предыдущего опыта) в значительной степени теряет свою каталитическую активность (в 3 раза) благодаря отравлению кислородом, выделившимся на угле при разложении перекиси.

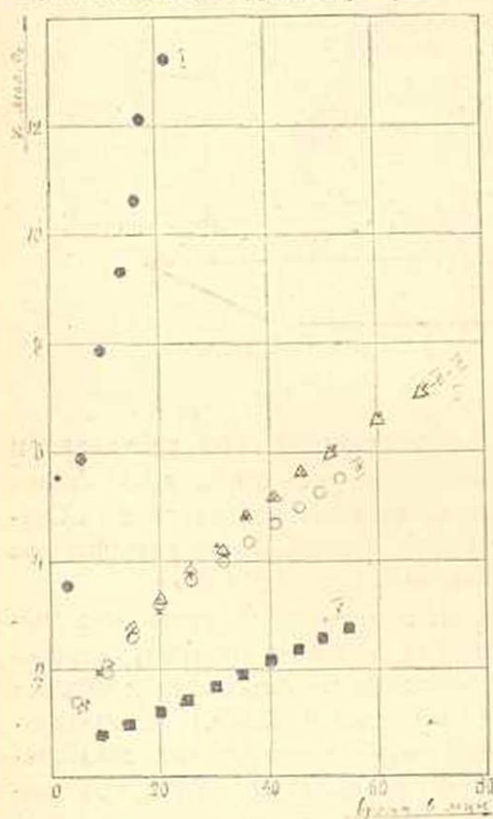


Рис. 3. Навеска угля 0,50 гр, начальная концентрация H_2O_2 0,143 гр-экв/литр, температура 25°C. 2 и 3. Навеска угля 0,25 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0803 гр экв/литр, температура 25°C. 4. Навеска угля 0,25 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0803 гр экв./литр, температура 20°C. 5. Навеска отработанного угля (опыта 3), начальная концентр. H_2O_2 0,0803 гр-экв./литр, температура 25°C. 6. Навеска угля 0,50 гр, начальн. конц. H_2O_2 0,0972 гр-экв/литр, температура 25°, количество оставшейся H_2O_2 определено титрованием.

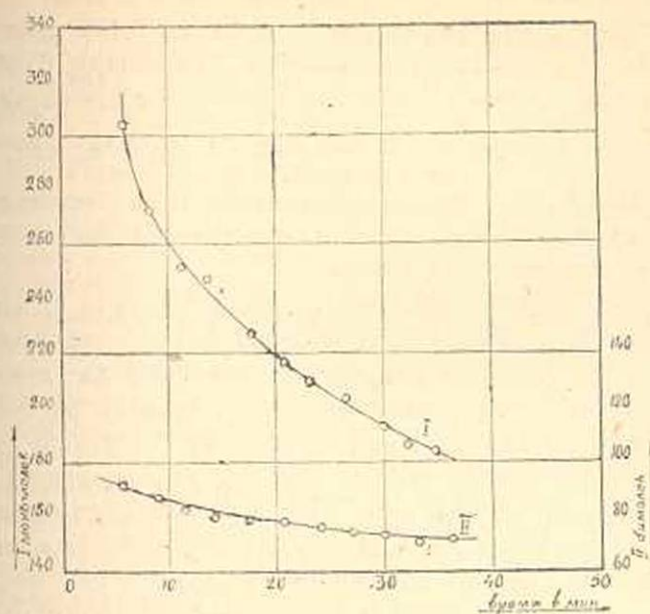
Из полученных данных определен порядок реакции. Последний, как видно из рис. 4, близок ко второму порядку. Систематическое уменьшение константы второго порядка во времени лишний раз указывает на постепенное необратимое „закрепление“ выделившегося кислорода на поверхности угля, т. е. отравлении последнего, что вполне соответствует вышеупомянутому наблюдению Брунса и Пилояна [19].

Характерно то, что при разложении перекиси водорода до конца, т. е. до полного исчезновения H_2O_2 в растворе, объем собранного в газ-бюретке кислорода был меньше стехиометрически рассчитанного объема, что еще раз указывает на необратимое закрепление части кислорода на поверхности угля.

Так как константа скорости второго порядка, как указывалось выше, не остается строго постоянной во времени, то за меру каталитической активности угля целесообразно принимать константу, рассчитанную согласно уравнению:

$$k = \frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot \frac{1}{c_1^2},$$

где Δn число гр. эквивалентов перекиси, разложившейся за



1. Рис. 4. 1. Константа первого порядка: $k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$

2. Константа второго порядка: $k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$

конечный промежуток времени Δt , а $\bar{c}$ — средняя концентрация перекиси за тот же промежуток времени.

Сводка этих расчетов приводится в таблице 1.

Таблица 1

(номера опытов соответствуют номерам кривых рис. 3)

Опыт 1		Опыты 2 и 3		Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6	
время в мин.	k	время в мин.	k	время в мин.	k	время в мин.	k	время в мин.	k
0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
3	0,24	5	0,15	5	0,17	10	0,06	5	0,52
6	0,21	10	0,10	10	0,10	15	0,03	10	0,12
9	0,20	15	0,10	15	0,08	20	0,04	15	0,08
12	0,16	20	0,10	20	0,10	25	0,03	20	0,12
15	0,18	25	0,10	25	0,09	30	0,035	25	0,18
18	0,18	30	0,10	30	0,05	35	0,03	30	0,20
21	0,17	35	0,12	35	0,07	40	0,04	35	0,09
24	0,17	40	0,09	40	0,06	45	0,03	40	0,09
27	0,18	45	0,09	45	0,08	50	0,03		
30	0,15	50	0,10	50	0,07	55	0,04		
33	0,15	55	0,10	55	0,06	60	0,03	Ср.	0,12
36	0,21	60	0,11	60	0,07				
Средн.	0,18	Ср.	0,10	Ср.	0,075	Ср.	0,034		

Опыт 1 отличается от опыта 2 тем, что в первом навеска угля 0,50 гр и начальная концентрация перекиси 0,143 гр-экв/л., а во втором—навеска угля 0,25 гр, а начальн. конц. H_2O_2 0,080 гр-экв/л.

Из данных таблицы 1 нетрудно видеть, что отношение констант скоростей 1-го и 2-го опытов $\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O_2}} = 1,8$, т. е. это отношение равно отношению начальных концентраций H_2O_2 . Это значит, что в выбранных нами условиях скорость разложения перекиси не зависит от навески угля.

Далее, сравнение констант скоростей опыта 2 (при 25°C) и опыта 4 (при 20°C) иллюстрирует зависимость скорости разложения перекиси от температуры. На основании этих данных можно оценить величину кажущейся энергии активации рассматриваемой реакции (точный расчет кажущейся энергии активации ненадежен, т. к. скорость определена только при двух температурах). Величина эта оказалась равной 10,3 к кал. Кажущаяся энергия активации реакции разложения H_2O_2 на золе платины равна 11,7 к кал, на ферменте каталаза [22] 5,5 к кал, на золе $Fe(OH)_3$ [23] 17 к кал. Найденная нами величина несколько меньше таковой на золе платины.

Наконец, сравнивая данные опытов 1 и 6, с учетом отношения начальных концентраций H_2O_2 ($\frac{0,143}{0,097} = 1,47$) можно убедиться, что величина константы скорости реакции, вычисленной из измеренных объемов выделившегося кислорода и из титриметрически определенного количества оставшейся перекиси, одна и та же.

В ы в о д ы:

1. Изучена кинетика разложения перекиси водорода на активированном беззольном угле при различных навесках угля, начальной концентрации перекиси и температурах.

2. Установлено, что каталическая активность угля падает по мере отравления последнего кислородом, выделившимся при разложении перекиси, а также кислородом, поглощенным из воздуха.

3. Установлено, что скорость разложения перекиси водорода на активированном угле в слабо кислых и почти нейтральных средах второго порядка.

4. Показано, что в выбранных условиях опытов скорость разложения перекиси водорода одна и та же при навесках угля в 0,25 и 0,50 гр.

5. Из данных измерений скорости при двух различных температурах оценена кажущаяся энергия активации в 10,3 к кал. Последняя сопоставлена с кажущейся энергией активации реакции разложения H_2O_2 на платиновой золе, на золе $Fe(OH)_3$ и на ферменте каталаза.

Ереванский Государственный Университет им. В. Молотова.

Лаборатория физической химии.

Поступило 12 IV 1948.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. E. Bartell a. Miller—J. Am. Chem. Soc., 44, 1866, 1922; 45, 1100, 1923.
2. Miller—J. Am. Chem. Soc., 46, 1150, 1924; 47, 1270, 1925.
3. Miller—J. Phys. Chem., 30, 1031, 1062, 1926; 31, 1197, 1927.
4. Н. А. Шилов и К. В. Чмутов—Ztschr. Ph. Ch., 133, 188, 1928.
5. М. М. Дубинин—Ztschr. Ph. Ch., 135, 29, 1928.
6. Ogawa—Bioch. Ztschr., 161, 279, 1925; 172, 279, 1926.
7. А. Н. Фрумкин и Л. Донде—Ber. 60, 1816, 1927.
8. Б. П. Брунс и А. Н. Фрумкин—Ztschr. Ch. Ph. Ch., A. 141, 141, 1929.
9. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин—Ztschr. Ph. Ch. A. 141, 158, 1929.
10. А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн и П. Левин—Ztschr. Ph. Ch., A. 157, 442, 1931.
11. St. V. Nagy Szabo—Ztschr. Elektroch. 30, 508, 1924; 33, 15, 1927.
12. Б. П. Брунс и А. Г. Пилоян—Ztschr. Ph. Ch., A. 155, 77, 1931.
13. М. М. Дубинин—Ztschr. Ph. Ch., A. 150, 145, 1931.
14. H. Kruyt u de-Kadt—Koll. Ztschr., 477, 44, 1929.
15. G. Bredig u. Weinmayr—Ztschr. Ph. Ch., 42, 601, 1903.
16. E. S. Hedges a. J. E. Meyers—J. Chem. Soc., 125, 1282, 1924.
17. Н. И. Кабозев—ЖФХ, 7—8, 852, 1941.
18. Н. И. Кабозев и Н. Н. Соколов—ЖФХ, 4, 406, 1933.
19. Н. И. Кабозев и Н. Н. Соколов ЖФХ, 3, 275, 1933.
20. D. Fowler a. J. H. Walton—C. I, 273, 1936.
21. 22, 23. Landolt—Phys. Chem, Tab. Eg. III c, 2892.

Հ. Հ. Չալոբեկյան և Վ. Ն. Արամյան

ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՈՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄՆ ԱԿՏԻՎ ԱՄՈՒՆԻ ՎՐԱ

ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ 1.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ինչպես հայտնի է ակտիվացրած անմոխիր ածուխը դրսևորում է մի շարք հետաքրքրական հատկություններ: Նա իրեն պահում է ինչպես գազային էլեկտրոդ և որպես այդպիսին թթվածնի (օդի) մթնոլորտում պահած ածուխը ջրային լուծույթների հետ շփելիս լիցքավորվում է դրական լիցքով և ադսորբում բացասական իոններ: Սակայն ածուխը չի կարելի դիտել որպես հակադարձելի թթվածնական էլեկտրոդ: Թթվածնի (համեմայն դեպ) մի մասը կլանվում է ածուխի կողմից անհակադարձելիորեն, առաջացնելով վերջինիս վրա մակերեսային օքսիդներ:

Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչպես կազդվի ածուխը, եթե վերջինի մակերեսի վրա կատարվող ռեակցիայի հետևանքով անջատվի թթվածին: Այդպիսի ռեակցիա կլինի ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը: Բացի այդ, զանազան կատալիզատորները վրա ջրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան ներկայացնում է նաև ինքնուրույն և մեծ հետաքրքրություն:

Պատահական չէ, որ այդ հարցին նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ: Սակայն այդ աշխատություններից ոչ մեկում ակտիվ ածուխը որպես կատալիզատոր ջրածնի պերօքսիդի քայքայման ռեակցիայի համար համարյա բոլորովին չի ուսումնասիրված: Ակտիվ ածուխը հաճախ օգտա-

գործվել է որպես նույն ահալցիայի կատալիզատորների կրող: Մինչդեռ պետք է սպասել, որ ակտիվ ածուխն ինքը հետաքրքիր կատալիտիկ հատկություններ կցուցաբերի հիշված ահալցիայի նկատմամբ: Ներկա աշխատությունը ձեռնարկելիս ղեկավարվել ենք այս նկատառումներով:

1. Ուսումնասիրված է ջրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան անմոխիր ածուխի վրա ածուխի տարբեր քանակությունների, ջրածնի պերօքսիդի սկզբնական տարբեր կոնցենտրացիաների և տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում:

2. Պարզված է, որ ածուխի կատալիտիկ ակտիվությունը հետզհետե ընկնում է պերօքսիդի քայքայումից առաջացած, ինչպես նաև օդից կլանված թթվածնով ածուխի թունավորվելու հետևանքով:

3. Պարզված է, որ ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագությունն ածուխի վրա թույլ թթվային կամ համարյա չեզոք միջավայրում երկրորդ կարգի է:

4. Ցույց է տրված, որ փորձի պայմաններում պերօքսիդի քայքայման արագությունը միևնույնն է 0,25 գր և 0,50 գր ածուխի վրա:

5. Ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագությունը երկու տարբեր ջերմաստիճաններում չափելու միջոցով գնահատված է այդ ահալցիայի առերևույթական ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 10,3 կկալ: Բաղդատված են միմյանց հետ H_2O_2 քայքայման ահալցիայի ակտիվացման էներգիաներն ածուխի, պլատինի զրկի, $Fe(OH)_3$ զրկի և կատալազա ֆերմենտի վրա:

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и К. Р. Оганджанян

К термодинамике растворов купрокомплексов

III. Растворимость системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$.

В первом сообщении этой серии работ показано одним из нас [1], что растворимость купрохлорида в эквимольных растворах KCl и NH_4Cl почти одинакова (в растворах KCl немного больше), между тем как в таких же растворах хлористого водорода значительно меньше. Во втором сообщении [2] показано, что в водных растворах KCl , насыщенных купрохлоридом, образуется ион CuCl'_2 при средних концентрациях KCl , и ион $\text{Cu}_2\text{Cl}'_2$ при высоких концентрациях KCl . То же самое, очевидно, имеет место и в растворах NH_4Cl и HCl , насыщенных купрохлоридом.

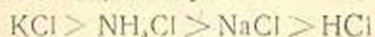
Для таких растворов, пользуясь законом действия масс, можно вывести зависимость растворимости купрохлорида от концентрации общего хлоридона и влияния катиона комплексообразующего электролита. Если принять, что практически вся медь в растворе находится в комплексном анионе CuCl'_2 , то

$$(\text{CuCl}'_2) = K'(\text{Cl}'), \frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}} \quad (1)$$

т. е. растворимость купрохлорида зависит от концентрации общего хлоридона и от отношения $\frac{\gamma_{\text{Cl}'}}{\gamma_{\text{CuCl}'_2}}$. Численное значение последнего от-

ношения, очевидно, зависит от свойств катиона комплексообразующего электролита, т. е. этим отношением и определяется влияние катиона хлорида на растворимость купрохлорида. Катионы с большим электростатическим полем должны уменьшить отношение $\gamma_{\text{Cl}'}/\gamma_{\text{CuCl}'_2}$, и, следовательно, растворимость купрохлорида. Действительно, растворимость последнего уменьшается в следующем порядке:

растворимость CuCl в растворах



Отношение же $\gamma_{\text{Cl}'}/\gamma_{\text{CuCl}'_2}$ для тех же растворов с концентрацией общ. хлоридона, например, 5 экв/л меняется следующим образом

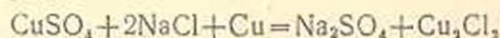
	$\gamma_{\text{Cl}'}/\gamma_{\text{CuCl}'_2}$	в растворах	
KCl	NH_4Cl	NaCl	HCl
3,05	2,86	1,90	1,60

(Растворимость CuCl в растворах NaCl определена Креманом и Носсом [3]).

Представлялось интересным выяснить влияние двухвалентного катиона хлорида на растворимость CuCl . С этой целью нами определена растворимость системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ при температурах 25°, 40°, 50° и 80° С.

Экспериментальная часть

Купрохлорид нами получен анодным восстановлением сернокислой меди в подкисленном соляной кислотой насыщенном растворе хлористого натрия:



Для разложения комплекса CuCl с хлористым натрием раствор разбавлен водой и выделившийся белый осадок отфильтрован, промыт подкисленной водой, затем абсолютным спиртом и, наконец, безводным эфиром и медленно высушен в сушильном шкафу при температуре 40°С.

Хлористый кальций был тщательно обезвожен расплавлением в токе HCl —газа, а вода дважды дистиллирована и обезгажена.

Растворимость определена в пробирке с шлифованной пробкой и снабженной двумя платиновыми электродами для измерения электропроводности. Пробирка интенсивно взбалтывалась в водяном термостате при полном погружении в термостатную воду в горизонтальном положении.

Взбалтывание длилось 2,5—3 часа, после чего, по установлении равновесия (что проверялось измерением электропроводности), взбалтывание прекращалось, пробирка приводилась в вертикальное положение, оставлялась до полного осаждения твердой и просветления жидкой фазы, а затем в токе азота отбиралась проба из жидкой фазы для анализа. Во избежание окисления купрохлорида, растворение велось в атмосфере азота. Для предотвращения гидролиза, жидкая фаза слегка подкислялась (при этом процент HCl в системе был всегда один и тот же). Вначале термостатная жидкость нагревалась выше рабочей температуры, затем температура нами постепенно спускалась ниже рабочей и, наконец, снова поднималась до рабочей, которая и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Отобранная из жидкой фазы проба предварительно окислялась и определялась в ней медь электролизом в аммиачной среде, при добавлении азотнокислого аммония [4]. Кальций определялся оксалатом аммония, при предварительной нейтрализации раствора аммиаком, с целью помешать осаждению купри-оксалата.

Общий хлор определялся по Фольгардту и потенциометрически. Растворимость определялась при 4-х температурах: при 25°, 40°, 50° и 80°. Выбор этих температур обусловлен тем, что 25° попадает

в область выделения гексагидрата из хлоркальциевых растворов, 40° — в область тетрагидрата, а 50° и 80° — в область бигидрата.

Результаты определений растворимости системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ изображены на фиг. 1; на оси абсцисс отложены весовые проценты хлористого кальция, на оси ординат — весовые проценты купрохлорида в растворе. Состав донной фазы рассчитывался из состава исходной смеси и состава жидкой фазы.

Обсуждение результатов.

Из фиг. 1 видно, что при всех изученных нами температурах изотермы состоят из 3-х ветвей. Первая ветвь (AB) граничит с областью выпадения кристаллогидратов хлористого кальция, вторая ветвь (BC) — с областью выпадения купрохлоркальциевой соли, а третья (CD) — с областью выпадения купрохлорида. Таким образом в отличие от системы $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$, в этом случае и при высоких температурах выпадает осадок комплексной соли.

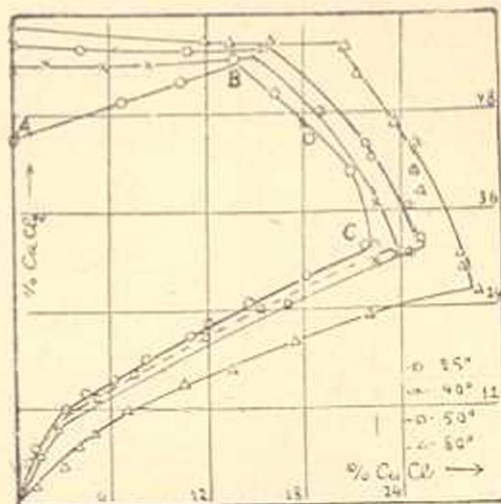
Ветвь AB при различных температурах имеет различный наклон, очевидно указывающий на то, что зависимость растворимости различных кристаллогидратов хлористого кальция от концентрации CuCl в растворе различна. Такое заключение подкрепляется также тем, что наклон кривых AB при 50° и 60° (область выпадения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) почти одинаков.

Растворимость купрохлорида в растворах CaCl_2 (ветвь CD) мало возрастает при повышении температуры от 25° до 50°, между тем как от 50° до 80° рост растворимости значителен.

На фиг. 2 представлена зависимость отношения $\frac{\text{экв. CuCl}}{\text{экв. CaCl}_2}$ от концентрации CaCl_2 в растворе (в 2 экв. на 1000 г воды).

Из фигуры видно, что отношение $\frac{\text{экв. CuCl}}{\text{экв. CaCl}_2}$ не превышает 0,60–0,65 даже при 80°C, как и в случае соляно-кислых растворов купрохлорида.

Интересно сравнить растворимость купрохлорида в растворах различных хлоридов. Изучены растворимости следующих систем в широком интервале температур: $\text{NH}_4\text{Cl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ Морозовым и Уставщиковой [5], $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$ одним из

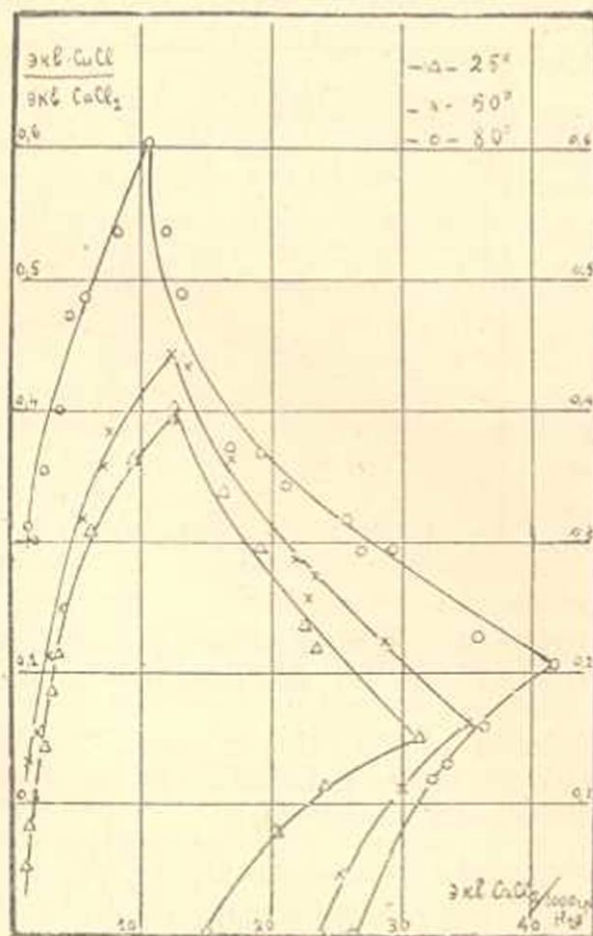


Фиг. 1.

нас [1] и $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ нами. Растворимость купрохлорида в растворах NaCl [6], FeCl_2 [7] и CuCl_2 [8] изучены при более низких температурах (до 20°C), и при том при температурах, не во всех случаях соответствующих избранным нами—(за исключением системы $\text{FeCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ при 25°).

Для сопоставления растворимости систем $\text{XCl—CuCl—H}_2\text{O}$ приводим график экв. % CuCl против экв. % CuCl_2 при 25° и 50° (см. фиг. 3 и 4).

Как видно из фигур 3 и 4, наиболее узким полем растворимости обладают системы $\text{KCl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$, первая—



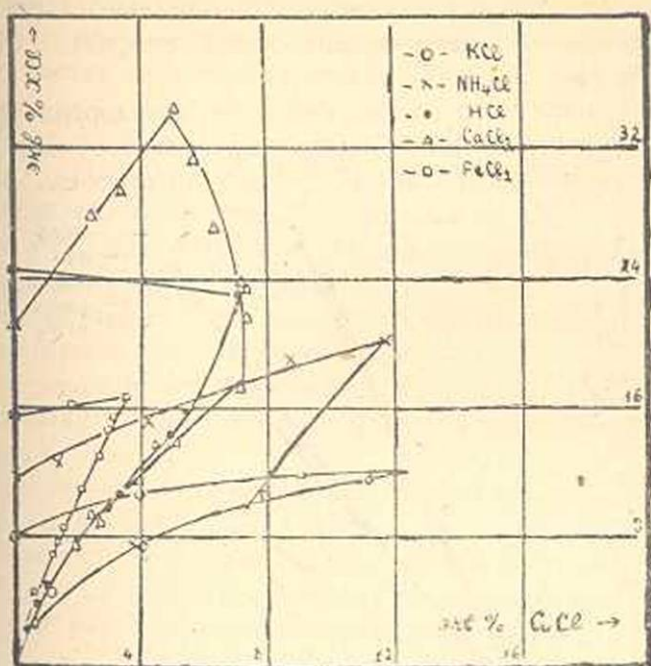
Фиг. 2

— $\text{CuCl—H}_2\text{O}$ широкое и вытянуто в сторону CuCl (средняя растворимость NH_4Cl в воде и большая растворимость последней системы сильно расширяется в сторону CuCl).

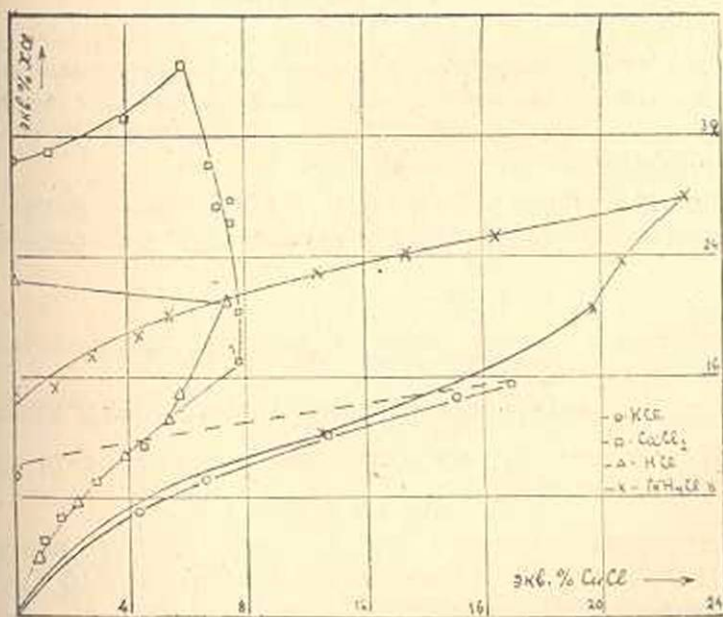
Для сопоставления растворимости купрохлорида в растворах

благодаря сравнительно малой растворимости KCl в воде, а вторая—благодаря малой растворимости CuCl в растворах FeCl_2 . Поля растворимости систем $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ вытянуты в сторону HCl в меньшей степени и в сторону CaCl_2 —в большей степени (большая растворимость CaCl_2 в воде); при этом с повышением температуры полерстворимости системы $\text{HCl—CuCl—H}_2\text{O}$ суживается (отрицательный температурный коэффициент растворимости HCl в воде), а системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ расширяется.

Поле растворимости системы $\text{NH}_4\text{Cl—}$



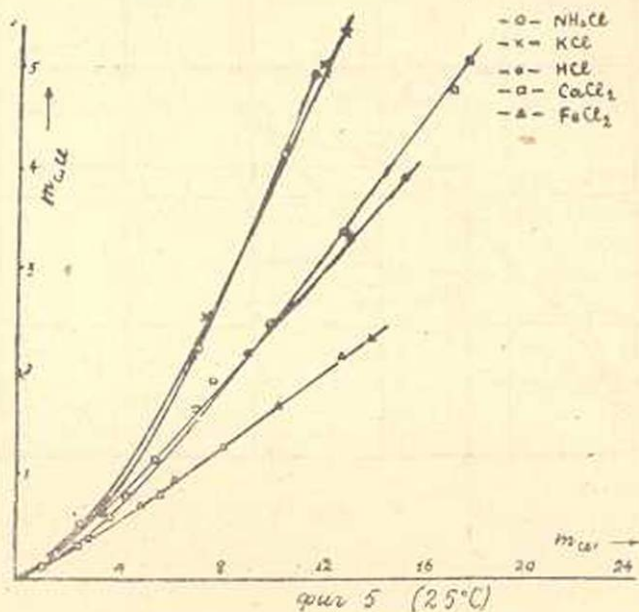
Фиг. 3



Фиг. 4.

различных хлоридов воспользуемся графиком зависимости растворимости купрохлорида от концентрации общего хлориона (в экв./1000 г H_2O) при 25°C (фиг. 5).

Из фиг. 5 видно, что растворимость купрохлорида почти одинакова в растворах NH_4Cl и KCl (как было указано выше) с одной стороны, и в растворах HCl и $CaCl_2$, с другой стороны. Это указы-



Фиг. 5

вает на то, что присутствие в растворе хлорида одновалентного H_3O^+ -иона или двухвалентного Ca^{2+} -иона одинаково сказывается на растворимости купрохлорида. То же самое наблюдается и при высоких температурах.

Используя данные Гейдвеллера [9] о радиусах ионов в воде, мы рассчитали плотность зарядов катионов NH_4^+ , K^+ , H_3O^+ и Ca^{2+} ,

$$\rho = \frac{ze}{4\pi\sigma^2} \quad (2)$$

где ρ —плотность заряда иона, z —валентность, e —элементарный заряд и σ —радиус иона.

Так как радиусы ионов NH_4^+ и K^+ очень близки по величине ($\sim 1,2 \text{ \AA}$), то плотность заряда этих ионов также почти одинакова ($\sim 0,881 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$).

Радиус иона H_3O^+ равен $0,85 \text{ \AA}$, а иона Ca^{2+} $1,2 \text{ \AA}$; плотность заряда H_3O^+ -иона $1,75 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$ а Ca^{2+} -иона $1,76 \cdot 10^{-4}$ кулон/ $см^2$, т. е. плотности заряда ионов H_3O^+ и Ca^{2+} почти точно одинаковы.

Таким образом наблюдается параллелизм между плотностью заряда катиона хлорида и влиянием последнего на растворимость купрохлорида в растворах хлоридов.

Для расчета $\gamma_{Cl}/\gamma_{CuCl_{n+1}^{(n+)}}$, входящего в уравнение растворимости купрохлорида, необходимо предварительно определить значение n , т. е. состав купрокомплексного аниона в растворах хлористого кальция.

В ы в о д ы

1. Определена растворимость системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ при 25, 40, 50 и 80°C, для выяснения влияния двухвалентного катиона хлорида на растворимость CuCl .

2. При указанных температурах имеются области выпадения комплексной купрохлоркальциевой соли.

3. Поле растворимости системы $\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ сильно вытянуто в сторону CaCl_2 благодаря большой растворимости хлористого кальция в воде.

4. Растворимость купрохлорида в эквивалентных растворах HCl и CaCl_2 одинакова.

5. Рассчитанные из данных радиусов ионов плотности зарядов катионов H_3O^+ и Ca^{2+} оказались в точности равными, чем и объясняется одинаковая растворимость купрохлорида в растворах HCl и CaCl_2 .

Ереванский Государственный Университет
имени В. М. Молотова.
Лаборатория физической химии.

Поступило 30 X 1947.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян—ДАН Арм. ССР, VIII, № 2, 63, 1948.
2. О. А. Чалтыкян—ДАН Арм. СССР, VIII, № 4, 153, 1948.
3. R. Kremann u. F. Noss—*Monats.*, 33, 1205, 1912.
4. А. Классен—Электроанализ, 145, ГХТИ—ОНТИ 1934.
5. Н. С. Морозов и Г. Усташикова—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 451, 1944.
6. R. Kremann u. F. Noss—*Ioc.*, cit.
7. G. Poma—*Gazz.*, 40, 1, 193, 1910.
8. Heydeweller, Landolt—*Phys. Chem. Tab.* I B. 5, 123; I Erg., B, s. 70.

Հ. Հ. Չալթիկյան եւ Կ. Ռ. Օհանջանյան

ԿՈՒՊՐՈՆԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ
ՇՈՒՐՁԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

$\text{CaCl}_2\text{—CuCl—H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիությունը: Այս սերիայի առաջին հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ կուպրոքլորիդի լուծելիությունը կախում քլորիդի և ամոնիում քլորիդի էկվիմոլյար լուծույթներում համարյա միևնույնն է, մինչդեռ քլորջրածնի նույնպիսի լուծույթներում շատ ավելի փոքր է: Երկրորդ հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ կուպ-

Известия I, № 3—17

ըրգորիդով հաղեցած կալիում քլորիդի ջրային լուծույթներում գոյանում է CuCl_2 կոմպլեքս անիոնը և երբ լուծույթում KCl -ի խտությունը խիստ աճում է— Cu_2Cl_2 անիոնը, Նույնը տեղի է ունենում կուպրոքլորիդով հաղեցած NH_4Cl -ի և HCl -ի ջրային լուծույթներում:

Պարզ չէր թե երկվալենտ կատիոն ունեցող քլորիդների լուծույթներում ինչպիսի՞ լուծելիություն կունենա կուպրոքլորիդը և ինչ բաղադրության կուպրոկոմպլեքսային անիոն կգոյանա: Այդ հարցը պարզելու համար ձեռնարկված է ներկա աշխատանքը, որի արդյունքները համառոտակի ամփոփված են ստորև:

1. Երկվալենտ կատիոնի ազդեցությունը կուպրոքլորիդի լուծելիության վրա պարզելու համար որոշված է CaCl_2 — CuCl — H_2O սխեմայի լուծելիությունը 25° , 40° , 50° և 80°C ջերմաստիճաններում:

2. Հիշված բոլոր ջերմաստիճաններում հայտնաբերված են կուպրոքլորկալցիում կոմպլեքս աղի անջատման մարզեր:

3. CaCl_2 — CuCl — H_2O սխեմայի լուծելիության դաշտը խիստ ձգված է դեպի կալցիումի քլորիդը, շնորհիվ վերջինիս լավ լուծվելուն ջրում:

4. Կուպրոքլորիդի լուծելիությունը կալցիում քլորիդի և քլորջրածնի էկվիվալենտ լուծույթներում միևնույնն է:

5. Իոնական շառավիղների տվյալներից հաշված H_3O^+ և Ca^{++} իոնների լիցքի խտությունները իրար միանգամայն հավասար դուրս եկան, որով և բացատրվում է կուպրոքլորիդի հավասար լուծելիությունը HCl -ի և CaCl_2 -ի էկվիվալենտ լուծույթներում:

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

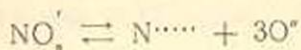
К. Р. Оганджян

К электрохимии растворов хлоридных купрокомплексов

Известно, что купрохлорид хорошо растворяется в ряде электролитов. При этом в некоторых случаях, как например в случае аммиака, эта растворимость обязана образованию катионных комплексов, в других же случаях (в растворах галогенидов)—анионных комплексов. Многие исследователи занимались вопросом выяснения строения образовавшихся купрокомплексов [1—5, 11, 15]. Особого упоминания достойны работы Морозова [6]. В моей работе [7], относящейся к растворимости купрохлорида в водных растворах хлорида кальция, развивая представления О. А. Чалтыкяна [8], показано, что смысл комплексообразования в случае галогидных растворов купрохлорида заключается в особом перераспределении анионов вокруг центральных катионов.

На основании представлений теории сильных электролитов допускается свободное существование в растворе всех элементарных ионов, т. е. иначе говоря, полная диссоциация образовавшихся комплексных ионов.

Качественную разницу между истинно комплексными ионами, например SO_4'' , NO_3' и такими, которые существуют в растворах купрохлорида, можно свести к количественной разнице величины константы стойкости. Последняя является константой равновесия диссоциации комплексного иона. Так, например, для нитрат-иона:



эта величина

$$K = \frac{[\text{NO}_3']}{[\text{N}^{(\cdots)}] \cdot [\text{O}'']^3}$$

имеет очень большое значение.* Часто применяется и обратная величина—константа нестойкости комплексного иона, которая в данном случае

$$K' = \frac{[\text{N}^{(\cdots)}] \cdot [\text{O}'']^3}{[\text{NO}_3']}$$

очень маленькая величина.

* Выражения в квадратных скобках—активности, в простых—молярные концентрации.

Наша задача заключалась в выяснении порядка величины константы стойкости или нестойкости купрокомплексного иона для сравнения ее с аналогичными данными для других комплексных ионов.

Такое сравнение показывает, что в случае купрокомплексов мы не имеем дело с типичными комплексными ионами; наоборот, такое „комплексообразование“, какое происходит при растворении купрохлорида в растворе, скажем, хлорида калия, можно скорее свести к перераспределению анионов вокруг катионов двух типов, по сравнению с их распределением, существующим до их смешения.

Возьмем смесь электролитов с одноименным анионом в достаточно концентрированном растворе. Здесь происходит конкуренция катионов за обладание анионами и в результате этого — особое распределение анионов. Если, к примеру, взять смесь водных растворов хлоридов калия и натрия, то в первом приближении хлор-ионы распределятся вокруг калий- и натрий-ионов прямо пропорционально их плотностям зарядов.

Последнюю величину мы можем для первого подхода характеризовать как количество заряда на единице поверхности шарообразного иона, т. е.:

$$\rho = \frac{Z \cdot e}{4 \pi r^2} = \frac{Z \cdot e}{\pi \sigma^2},$$

где ρ — плотность заряда иона с валентностью Z , с радиусом r или с диаметром σ ; e — заряд электрона.

Тогда, согласно сказанному, коэффициент распределения анионов

$$\alpha = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{Z_1 \sigma_2^2}{Z_2 \sigma_1^2}.$$

В случае раствора хлоридов калия и натрия коэффициент распределения хлор-ионов вокруг конкурирующих друг с другом катионов будет пропорционален отношению потенциала электрического поля этих ионов, или пропорциональному ему отношению плотностей зарядов тех же ионов:

$$\alpha = \frac{\rho_{Na^+}}{\rho_{K^+}} = \frac{\sigma_{K^+}^2}{\sigma_{Na^+}^2}.$$

Величина этого коэффициента при 25° из данных Гейдвайлера [9]:

$$\alpha = \frac{2,4^2}{1,9^2} = 1,59.$$

Этот расчет показывает, что в таком растворе в среднем вокруг натрий-иона приходится полтора раза больше хлор-ионов по сравнению с калий-ионом.

Принципиально нет никакой разницы между смесью растворов хлоридов калия и натрия и раствором комплексов купрохлорида,

скажем, в растворе хлорида калия. Только, во втором случае коэффициент распределения, как показывают расчеты, приведенные в моей работе [7], имеет значение, значительно отличающееся от коэффициента распределения в простых растворах или их смесей. Для только что упомянутого раствора купрохлорида в водном растворе хлорида калия:

$$\alpha = \frac{\rho_{Cu^+}}{\rho_{K^+}} = \frac{\sigma_{K^+}^3}{\sigma_{Cu^+}} = 7,78.$$

Это значит, что купро-ионы забирают значительную долю имеющихся хлор-ионов; калий-(как и натрий-, аммоний-, гидроксоний-, кальций-) ион является слабейшим в конкуренции с купро-ионом, и в "борьбе" с ним фактически оголяется хлор-ионами. Становится правдоподобным представлять такой раствор, состоящий из центральных купро-ионов, окруженных хлор-ионами, и хлор-ионов, окруженных калий-(или в общем случае металл-) ионами.

Только в таком смысле можно и говорить о купрокомплексном ионе. Таким образом, вскрывается физическая картина этого типа "комплекса". Укажем также на переходный характер растворов купрокомплексов от истинного раствора к истинным комплексам. Они скорее относятся к типу двойных солей.

Далее выясняется, что в растворе не существует "комплексный" ион строго дефинированного состава, а смесь ионов переменного состава. В одном и том же растворе в одно и то же время существуют "комплексные" ионы: $CuCl_2$, $CuCl_3$, Cu_2Cl_3 , $CuCl_4$, Cu_2Cl_4 и другие.

Этим обстоятельством объясняется неудача многих исследователей, например, Абеля, Бодлендера и Шторбекка, определить состав имеющихся комплексных ионов по постоянству константы равновесия (на основании определенных ими растворимостей купрохлорида).

Все же всегда, при данной области концентрации и при данной температуре можно найти состав и количество того "комплексного" иона, который *доминирует* над остальными.

Было показано, что в растворах различных хлоридов, в зависимости от температуры и концентрации растворяющего хлорида, этот состав различен. Так, при комнатной температуре в растворах хлоридов калия и аммония купрохлорид растворяется, образуя большей частью ионы состава $CuCl_2$ (при наличии в осадке $CuCl$).

Исходя из растворимости и используя понятие вышеприведенного коэффициента распределения, мы в состоянии также рассчитать количество хлор-ионов, среднестатистически окружающих центральный купро-ион [16].

Для растворов купрохлорида в водных растворах хлорида каль-

дия мы получили значение $X = 2,7$. Здесь, следовательно, нужно ожидать преобладающее количество ионов CuCl_2^0 .

Преследуя цель проверить результат такого расчета, а с ним вместе подтвердить состав комплексного иона, мы произвели расчеты коэффициентов активности рассматриваемых комплексных ионов и определили константу их стойкости. Для этого мы произвели определение растворимости купрохлорида в растворах хлорида кальция разной концентрации при 25°C . Были определены количества хлор-, купро- и кальций-ионов. Результаты, выраженные в молях на 1000 г воды, сведены в нижеприведенную таблицу 1 (столбики 1, 2, 3).

Таблица 1

Cl^-	Cu^+	Ca^{++}	ν_μ	γ_{Cl^-}	$a_{\text{Cl}^-}^1$	$\frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{m_{\text{CuCl}_2^0}}$
1	2	3	4	5	6	7
1,045	0,053	0,497	1,24	0,407	0,181	3,42
1,231	0,072	0,592	1,35	0,391	0,232	3,23
1,595	0,119	0,709	1,51	0,374	0,356	2,99
2,834	0,356	1,240	2,02	0,337	0,914	2,53
3,610	0,565	1,535	2,27	0,330	1,42	2,52
4,27	0,774	1,798	2,47	0,326	1,94	2,51
5,47	1,104	2,17	2,76	0,329	3,23	2,92
7,00	1,62	2,70	3,13	0,340	5,68	3,50
7,72	1,93	3,05	3,30	0,350	7,31	3,78
9,35	2,514	3,684	3,64	0,382	12,78	5,03
12,15	3,59	4,67	4,13	0,427	27,0	7,97
17,21	4,845	6,18	4,83	0,572	97,5	20,1
27,76	5,09	6,28	4,90	0,585	104	20,4

На основании аналитически определенных количеств сосуществующих ионов мы рассчитали ионную силу раствора, пользуясь уравнением:

$$\mu = \frac{1}{2} (4m_{\text{Ca}^{++}} + m_{\text{Cu}^+} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{H}^+})$$

(для воспрепятствования гидролиза растворов купрохлорида раствор слабо подкислялся соляной кислотой; отсюда наличие m_{H^+}).

Т. к. согласно стехиометрическому соотношению:

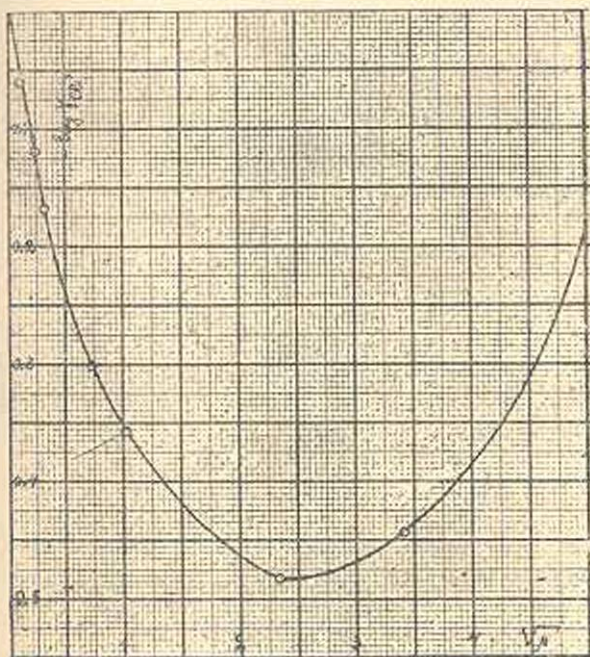
$$m_{Cl'} = 2m_{Ca^{2+}} + m_{Cu^{+}} + m_{H^{+}},$$

то

$$\mu = m_{Ca^{2+}} + m_{Cl'}.$$

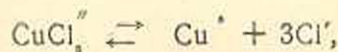
Вычисленные на этом основании значения $\sqrt{\mu}$ даются в столбце 4.

В столбце 5 приведены коэффициенты активности хлор-иона, взятые равными таковым для растворов хлорида кальция, имеющих ту же ионную силу [10] (график фиг. 1). На этом основании вычислены активности хлор-иона $a_{Cl'} = m_{Cl'} \cdot \gamma_{Cl'}$ и $a_{Cl'}^2$.



Фиг. 1. Отрицательные логарифмы коэффициента активности хлор-иона в растворах хлорида кальция при 25°C.

Далее мы можем рассчитать коэффициенты активности и константу стойкости комплексного иона, пользуясь для этого приемом Н. Шабо и З. Шабо [11]. Мы рассчитываем сперва предварительные значения константы равновесия (стойкости комплексного аниона $CuCl_3''$) реакции:



т. е.

$$K' = \frac{(CuCl_3'')}{[Cu^{+}] \cdot [Cl']^3},$$

вместо истинной константы:

$$K = \frac{[\text{CuCl}_2'']}{[\text{Cu}'] \cdot [\text{Cl}']^2}.$$

Разница между двумя выражениями заключается в том, что в числителе первого стоит концентрация комплексного аниона вместо активности, стоящей на том же месте во втором выражении. Нетрудно увидеть, что из-за этого фактически предварительные значения константы стойкости перестают быть постоянной величиной, и, наоборот, зависят от концентрации раствора.

Допустим, что вся медь находится в растворе в виде комплексного аниона CuCl_2'' . Тогда

$$m_{\text{CuCl}_2''}(\text{CuCl}_2'') = m_{\text{Cu}}.$$

С другой стороны, т. к. все наши опыты произведены в области выпадения в осадок купрохлорида, то мы можем произведение растворимости этой труднорастворимой соли в воде считать за постоянную величину

$$L_{\text{CuCl}} = [\text{Cu}'] \cdot [\text{Cl}'] = \text{const},$$

тогда

$$K' = \frac{(\text{CuCl}_2'')}{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^2} = \frac{(\text{CuCl}_2'')}{L_{\text{CuCl}} \cdot [\text{Cl}']^2}.$$

Мы можем объединить:

$$K' L_{\text{CuCl}} = K'' = \frac{m_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cl}}^2}.$$

В 7-ом столбце указаны результаты высчитанных $\frac{1}{K''}$.

Высчитанные из отдельных опытов значения для $\frac{1}{K''}$ различны в растворах различных концентраций. Это происходит из-за различия коэффициента активности комплексного аниона, значение которого постоянно при соответствующей общей ионной концентрации и при изменении этой концентрации соответственно изменяется.

Опыты по определению растворимости занесены в таблицу по мере возрастания концентрации растворенного купрохлорида, что происходит благодаря постепенному возрастанию в растворе растворяющего хлорида кальция. При такой записи числа первой строки соответствуют наименьшей концентрации раствора.

Мы сказали, что числа K'' , следовательно и $\frac{1}{K''}$, зависят от коэффициента активности комплексного иона и изменяются соразмерно с ним. Как видно из рассмотрения чисел 7-ой колонки, соответствующих константе нестойкости, они по мере увеличения концентрации раствора сперва уменьшаются, затем проходят через какой-то мини-

мум, после чего увеличиваются. Такой ход и является нормальным для концентрационной зависимости коэффициента активности, т. к. в том же интервале концентраций, как видно из графика фиг. 1 γ_{Cl^-} также уменьшается, проходя через минимум.

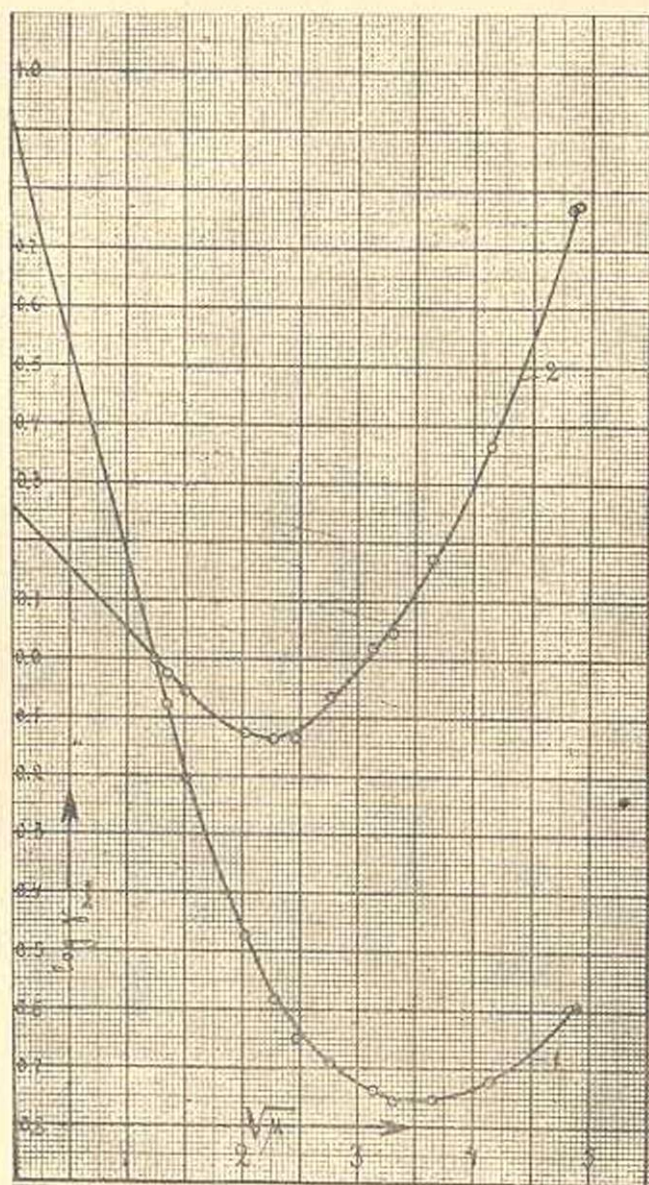
Для того, чтобы определить значения коэффициента активности иона $CuCl_2^+$, воспользуемся нижеописанным искусственным приемом, смысл которого можно характеризовать словами „графическая экстраполяция“. Сперва рассчитываем относительные коэффициенты активности комплексного $CuCl_2^+$ аниона, временно полагая значение его равным единице для наиболее разбавленного раствора среди изученных. Для этого числа 1 колонки таблицы 2 мы делим на соответствующее значение для первой строки. Таким образом, получаются числа относительных коэффициентов $\gamma_{отн}$, значения которых приведены во 2 столбце.

Таблица 2

$\frac{a_{Cl^-}^2}{m_{CuCl_2^+}}$	$\gamma_{отн}$	$-\log \gamma_{отн}$	$\sqrt{\mu}$	$-\log \gamma_{CuCl_2^+}$	$\gamma_{CuCl_2^+}$	$a_{CuCl_2^+}$	$\frac{a_{Cl^-}^2}{a_{CuCl_2^+}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
3,42	1,000	0,000	1,24	0,260	0,549	0,029	6,23
3,23	0,945	0,025	1,35	0,285	0,518	0,037	6,23
2,99	0,875	0,058	1,51	0,318	0,481	0,057	6,23
2,56	0,750	0,125	2,02	0,385	0,412	0,146	6,21
2,52	0,736	0,134	2,27	0,394	0,403	0,227	6,25
2,51	0,735	0,134	2,47	0,394	0,403	0,312	6,23
2,92	0,855	0,068	2,76	0,328	0,469	0,518	6,23
3,50	1,022	-0,010	3,13	0,250	0,562	0,911	6,23
3,78	1,105	-0,044	3,30	0,216	0,608	1,172	6,22
5,08	1,483	-0,171	3,64	0,089	0,815	2,045	6,24
7,97	2,33	-0,367	4,13	-0,107	1,279	4,34	6,24
20,1	5,88	-0,769	4,83	-0,509	3,23	16,12	6,23
20,1	5,97	-0,776	4,90	-0,516	3,28	16,68	6,23

Затем мы откладываем значение $-\log \gamma_{отн}$ против корня квадратного из ионной силы раствора (график фиг. 2). Из графика видно, что кривая $-\log \gamma_{отн} = f(\sqrt{\mu})$ имеет прямолинейный участок, отвечающий наиболее разбавленным растворам среди изученных.

Перемещая кривую параллельно самой себе до достижения $\sqrt{\mu} = 0$, мы получаем истинное значение $-\log \gamma$ для комплексного иона в самом разбавленном растворе, а отсюда уже можно расче-



Фиг. 2. Отрицательные логарифмы относительного коэффициента активности купрокомплексных ионов в хлоралциневых растворах купрохлорида при 25°C.

1—для ионов CuCl_3^- ,

2—для ионов CuCl_2 .

тать таковые и для других растворов. Соответствующие им коэффициенты активности комплексного аниона CuCl_2'' приведены в колонке 6, а активности—в колонке 7. Разделяя числа 1 колонки на соответствующие числа 6 колонки, получим значение числа, пропорционального истинной константе нестойкости.

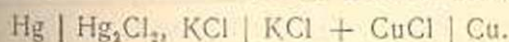
$$K = \frac{[\text{CuCl}_2'']}{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^2} = \frac{[\text{CuCl}_2'']}{L \cdot [\text{Cl}']^2}; K = \frac{K_1}{L};$$

$$K_1 = \frac{[\text{CuCl}_2'']}{[\text{Cl}']^2}; \frac{1}{K_1} = \frac{a_{\text{Cl}'}^2}{a_{\text{CuCl}_2''}} = \frac{a_{\text{Cl}'}^2}{m_{\text{CuCl}_2''}} : \gamma_{\text{CuCl}_2''}$$

Значение числа $\frac{1}{K_1}$ выходит равным 6,23—довольно постоянно для всех изученных случаев хлоркальциевых растворов купрохлорида. Для проверки полученной величины мы его сравним с величиной константы нестойкости иона CuCl_2'' для растворов KCl при 23°, полученной Н. и З. Шабо [11], именно:

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^2}{[\text{CuCl}_2'']} = 14,5 \cdot 10^{-7}.$$

Это значение было получено, используя совершенно другую методику, именно измерения э. д. с. цепи:



Для сравнения производим маленькое преобразование, заключающееся в использовании соотношения:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_1} \cdot L.$$

Здесь L — произведение активностей купро- и хлор-ионов:

$$L = [\text{Cu}'] \cdot [\text{Cl}'].$$

Имея в виду незначительную растворимость купрохлорида в чистой воде, мы можем L заменить произведением растворимости L_{CuCl} [12].

$$L_{\text{CuCl}} = (\text{Cu}') (\text{Cl}') = \frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']}{\gamma_{\text{Cu}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}.$$

Действительно, для столь разбавленных растворов

$$\gamma_{\text{Cu}} \approx 1 \text{ и } \gamma_{\text{Cl}} \approx 1.$$

Значение произведения растворимости для купрохлорида при 20° определено Бодлендером и Шторбекком [4]:

[illegible]

При расчете пользуемся графиком фиг. 2. Как видно из графика, ход коэффициента активности CuCl_2' иона нормальный, более крутой, чем для иона CuCl_2'' . Расчет показывает, что при этом допущении коэффициенты активности и активности CuCl_2' иона получаются очень маленькими. Это указывает на относительную бедность хлорикальциевого раствора купрохлорида ионами CuCl_2' . С другой стороны, константа нестойкости иона CuCl_2' :

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^2}{[\text{CuCl}_2']} = \frac{L_{\text{CuCl}_2'} [\text{Cl}']}{[\text{CuCl}_2']}.$$

Для выражения $\frac{[\text{Cl}']}{[\text{CuCl}_2']}$ мы получили значение 69,5.

Следовательно:

$$\frac{1}{K} \cong 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 69,5 \cong 83,5 \cdot 10^{-6}.$$

Т. о. константа нестойкости иона CuCl_2' имеет значительно большую величину, чем та же величина для иона CuCl_2'' (около 11 раз). Это значит, что статистический вес иона CuCl_2'' больше. Коэффициент пропорциональности предельного закона Дебая-Гюккеля относительно иона CuCl_2' выходит равным $S = 0,268$.

Аналогичный расчет для предполагаемых ионов CuCl_4''' дает возможность показать, что ионы такого состава весьма малостойки.

Как показывают цифры второй рубрики таблицы 4, ход концентрационной зависимости коэффициента активности этого иона обратный: отрицательные логарифмы коэффициента активности по мере увеличения концентрации раствора все растут.

Это значит, что частота нахождения ионов CuCl_4''' весьма незначительна. Вероятность существования ионов состава CuCl_4''' в данном растворе весьма ничтожна.

Из этих расчетов еще раз подтверждается основное допущение, что купрохлорид в растворах хлоридов образует не строго дефицированного состава "комплексные" ионы.

В ы в о д ы

1. Растворы купрохлоридных комплексов представляют собой электролиты, состоящие из характеристично распределенных элементарных ионов.

Таблица 4

$a_{Cl'}$	$\frac{a_{Cl'}}{m_{CuCl_2}}$
0,077	1,45
0,112	1,55
0,212	1,78
0,873	2,45
1,685	2,99
2,69	3,48
5,81	5,26
13,42	8,30
19,63	10,2
45,5	18,1
140	41,3
957	197,4
1120	220

2. Вычислены значения коэффициента активности ионов $CuCl_2'$ и $CuCl_2''$ в различных хлоркальциевых растворах купрохлорида, насыщенных относительно твердого купрохлорида при 25°C.

Ход концентрационной зависимости коэффициента активности этих купрогалогеновых анионов нормальный, поэтому существование этих ионов в рассматриваемых растворах является вероятным. Ход концентрационной зависимости $CuCl_2''$ иона в этих растворах ненормальный; поэтому наличие $CuCl_2''$ в данном случае исключается.

3. Рассчитана константа нестойкости $CuCl_2'$ иона в указанных растворах:

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu'] [Cl']^2}{[CuCl_2']} \cong 83,5 \cdot 10^{-6}.$$

Ион состава $CuCl_2'$ в растворах хлорида кальция менее стоек, чем в растворах хлорида калия.

4. Вычислена константа нестойкости $CuCl_2''$ иона в растворах хлорида кальция, в осадке которых имеется купрохлорид (25°):

$$\frac{1}{K} = \frac{[Cu'] [Cl']^2}{[CuCl_2'']} \cong 7,47 \cdot 10^{-6}.$$

Ион $CuCl_2''$ в растворах хлорида кальция менее стоек, чем в растворах хлорида калия.

5. В хлоркальциевых растворах купрохлорида при 25° наибольшая частота нахождения (вероятность существования) принадлежит иону состава $CuCl_2''$. Для этого „комплексного“ иона в указанных условиях найдена относительно наибольшая стойкость.

6. Найдено, что изменение коэффициента активности купрохлоридных ионов с концентрацией формально следует предельному закону Дебая-Гюккеля в очень узком интервале концентраций.

Вычислены значения постоянной этой зависимости:

Для иона $CuCl_2'$ $C = 0,268$, для иона $CuCl_2''$ $C = 0,466$.

7. Наличие в указанных растворах ионов переменного состава ($CuCl_2'$, $CuCl_2''$ и др.) совершенно аналогично изученным Фромгером (по оптическим свойствам) комплексным ионам свинца, образо-

вавшимся при растворении $PbCl_2$ в растворах KCl [13] и ферророданидным ионам, изученным Бабко [14] и согласуется со статистическим расчетом Рэми и Левса [15].

Считаю своим долгом выразить благодарность д-ру Чалтыкяну О. А. за внимательное отношение к данной работе.

Ереванский Госуниверситет им. В. М. Мологова

Кафедра физической химии.

Поступило 14 VI 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Le Chatelier—С. т., 98, 813, 1884.
2. Engel—Ann. Chim. phys., (6) 13, 383, 1888.
3. E. Abel—Z. anorg. Ch., 26, 361, 1901.
4. G. Bodländer u. O. Storbeck—Z. anorg. Ch., 31, 458, 1902.
5. A. A. Noyes u. M. Chow—J. Am. Ch. Soc., 40, 739, 1918.
6. И. С. Морозов—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 451, 1944; 1, 37, 1946.
7. К. Р. Оганджанян—диссертация, Ереван, ЕГУ, 1946.
8. О. А. Чалтыкян—ДАН Арм. ССР, VIII, № 2, 63, 1948; VIII, № 4, 153, 1948.
9. L.—B. T., I Hw., 123.
10. K. Hass u. K. Elineck—Z. phys. Ch., (A) 162, 153, 1932.
11. St. v. N. u. Z. Szabo—Z. phys. Ch., (A) 166, 228, 1933.
12. А. Ф. Капустинский—Ж. П. Х. 16, 50, 1946.
13. Fromherz—Z. phys. Ch., (A) 164, 128, 1932.
14. Бабко, Ж. Анал. Х., т. I, вып. 2, 106, 1946.
15. H. Remy u. G. Laves—Ber., 66, 571, 1933.
16. К. Р. Оганджанян—Тр. Ер. Гос. Университета, XXVIII, 1948.

4. Օրակառուցում

ԿՈՒՊՐՈԿՈՍՄՈԼԵԲՍՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԲԻՄԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՂԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կուպրոքլորիդը լավ լուծվում է հալոգենային աղերի լուծույթներում շնորհիվ այսպես կոչվող «կոմպլեքսագոյացման»։ Առաջացող կոմպլեքսների կազմության և հատկության ուսումնասիրությանը նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ։ Այդ «կոմպլեքսներ»-ը մենք պատկերացնում ենք որպես լուծույթում գոյություն ունեցող կոմպլեքս գոյացումներ՝ բաղկացած կենտրոնական կուպրոիոնից և նրան ավելի կամ պակաս չափով տրված աղային ևնթարկած հալոգենային անիոններից։ Այնուհետև մենք պատկերացնում ենք լուծույթում բազմաթիվ կազմության այդպիսի իոններ, որոնք զտնվում են փոխադարձ հավասարակշռության մեջ։ Այսպիսով կուպրոքլորիդը լուծելով, ասենք կալցիումի քլորիդի ջրային լուծույթի մեջ, լուծույթում կունենանք մի քանի կազմության կոմպլեքս անիոններ՝

$CuCl_2$, $CuCl_3^-$, $CuCl_4^{2-}$ և այլն։

Հետաքրքիր էր պարզել, թե որ իոններն են քանակորեն գերակշռում և ինչպիսիք են նրանց կայունությունը։ Կուպրոքլորիդի լուծելիության որո-

շուգեղների հիման վրա հաշված են կոմպլեքս իոնների ակտիվության գործակիցները, ենթադրելով CuCl_2 , CuCl_3 և CuCl_4 կազմության իոնների գոյությունը: Այդ գործակիցների արժեքների դիտումը ցույց է տալիս, որ առաջին երկու կազմության իոնների համար նրանց փոփոխությունները կոնցենտրացիայից տեղի է ունենում նորմալ կերպով, մինչդեռ CuCl_4 կազմության իոնների համար նրանք անընդհատ աճում են: Այստեղից արվում է այն եզրակացությունը, որ լուծույթում CuCl_2 և CuCl_3 իոնները իրոք գոյություն ունեն, իսկ CuCl_4 եթե նույնիսկ կան, ապա չափազանց չնչին քանակով: Մյուս կողմից հաշված են CuCl_2 և CuCl_3 իոնների ակտիվությունները, որոնց համեմատությունը ցույց է տալիս, որ քլորակալցիումական լուծույթներում 25° -ում գերակշռում են CuCl_2 իոնները:

Նույնպիսի եզրակացության կզանք, եթե համադրելու լինենք այդ իոնների հաշված անկայունության հաստատունները, այն է՝

$$\text{CuCl}_2 \text{ իոնի համար՝ } \frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^2}{[\text{CuCl}_2]} = 83,5 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{և } \text{CuCl}_3 \text{ իոնի համար՝ } \frac{[\text{Cu}'] [\text{Cl}']^3}{[\text{CuCl}_3]} = 7,47 \cdot 10^{-6},$$

Այստեղից երևում է, որ CuCl_2 իոնները պակաս անկայուն են, իսկ հայտնի է, որ ավելի կայուն իոններին համապատասխանում է դանդաղ ավելի մեծ հաճախակիություն:

Ցույց է տրված, որ կուպրոկոմպլեքսների ավյալ լուծույթները մինչև մի զգալի կոնցենտրացիա ձևականորեն ենթարկվում են Դեբայ-Հյուկելի սահմանային օրենքին, ըստ որում այդ օրինաչափության ուղիղ համեմատականության գործակիցը CuCl_2 իոնների համար հավասար է 0,268 և CuCl_3 իոնների համար՝ 0,466:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян

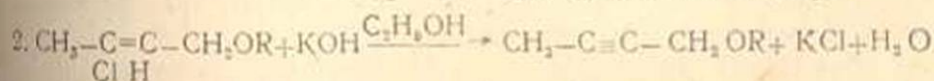
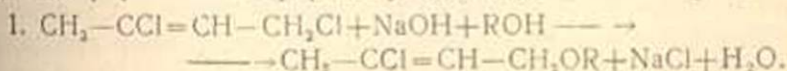
Соединения ацетиленового ряда из 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение II

Получение эфиров бутин-2-ола-1

Известные способы получения эфиров бутин-2-ола-1 отличаются тем, что они исходят, главным образом, не из самого спирта, а из веществ, более доступных, а некоторые из его эфиров получены раньше самого бутин-2-ола-1, впервые полученного в 1925 году [1]. Однако эти способы получения эфиров бутинола также не особенно легко осуществимы. Так, например, получение метилового и пропилового эфиров бутин-2-ола-1 действием хлордиметилового и хлорметилпропилового эфиров на пропинилмагнийбромид [2], присоединение различных спиртов к винилацетилену в присутствии алко-голятов при 105°, в закрытом сосуде [3], причем в последнем случае удовлетворительные результаты получены только в случае низших первичных спиртов (61% выхода при получении метилового эфира). В остальных случаях, а особенно при вторичных, и еще более при третичных спиртах, присоединение протекает весьма медленно, что способствует полимеризации винилацетилена, сильно понижая выход эфира. Получением фенилового эфира через бутин-2-ол-1 [4] в основном исчерпываются все имеющиеся в литературе данные по получению эфиров бутин-2-ола-1.

Имея в виду доступность 1,3-дихлорбутена-2, мы поставили себе задачу разработать простой, препаративно легко осуществимый способ получения эфиров бутин-2-ола-1, более удобный, чем указанный в первом сообщении [5], по которому эфиры бутинола получают из 1,3-дихлорбутена-2 через бутин-2-ол-1. Для этого мы решили исходить из эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1, осуществляя переход от 1,3-дихлорбутена-2 к эфирам бутинола следующим путем:

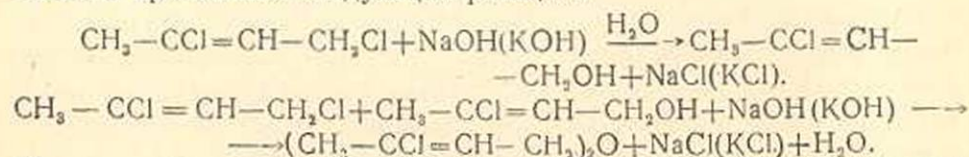


По литературным данным эфиры 3-хлорбутен-2-ола-1 полу-чаются сравнительно легко и с хорошими выходами действием ед-

ких щелочей и спиртов на 1,3-дихлорбутен-2 [6,7]. Аналогичным образом ряд эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 получен А. А. Петровым из 3-хлор-1-бром-бутена-2 [8].

Нами выяснено, что при получении эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 действием спиртов и едких щелочей на 1,3-дихлорбутен-2 лучше пользоваться едким натром, чем едким кали, рекомендованным в литературе. [6—8]. Дихлорбутен довольно энергично реагирует со спиртами в присутствии едкого натра. Во всех случаях наблюдается самонагревание, доводящее реакционную смесь в случае метилового, этилового и аллилового спиртов, а также фенола, до кипения. Едкое кали, действуя энергичнее, приводит к побочному образованию ацетиленовых эфиров, загрязняющих продукты реакции.

Кроме того, выяснено, что в обоих случаях, как при применении едкого натра, так и едкого кали, имеет место образование некоторого количества дихлорбутенилового эфира вследствие частичного протекания следующих реакций:



Другие побочные реакции, в результате которых образуются низкикопнящие продукты, а в случае получения фенилового эфира и ряд высококипящих продуктов, нами ближе не изучены.

Таким образом, эфиры 3-хлорбутен-2-ола-1, образующиеся действием спиртов и едких щелочей на дихлорбутен, не являются единственными продуктами реакции, как это утверждается в случае получения этилового эфира в работе Клебанского и Чевычаловой [6], а лишь главными продуктами.

С помощью едкого натра нами получен ряд эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 с выходами, порядка 60—75% (см. табл. 1), из которых изопропиловый и бутиловый эфиры получены впервые.

Вторая стадия работы—отщепление хлористого водорода от эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1—осуществлялась действием концентрированного спиртового раствора едкого кали.

Эфиры бутин-2-ола-1 удалось получить с выходами 54—71, 2%, считая на взятое количество эфира хлорбутенола. Едкое кали берется с избытком в 75—100%. При выделении этих эфиров других продуктов, кроме невошедшего в реакцию соответствующего исходного эфира 3-хлорбутен-2-ола-1, не обнаружено. Следовательно, при расчете на вошедший в реакцию исходный эфир проценты выходов больше указанных. Полученные эфиры, их физические свойства и выходы приведены в таблице 3.

Фениловый эфир бутин-2-ола-1, из-за близости точек кипения его и исходного соответствующего эфира 3-хлорбутен-2-ола-1, не удалось выделить в свободном от исходного продукта виде.

№	Формулы	Т. кип. при 680 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Выход. в %
					Найд.	Вычис.	
1	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_3$	121—122,5°	1,0111	1,4393	31,37	31,33	75,4
2	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-C_2H_5$	137—139°	0,9829	1,4395	36,04	35,95	72,4
3	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH(CH_3)_2$	149—151°	0,9623	1,4372	40,46	40,57	57,6
4	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	180,5—181,5°	0,9518	1,4422	45,21	45,19	70,5
5	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	192—193°	0,9393	1,4449	50,03	49,80	77,3
6	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$	160—161°	0,9961	1,4578	40,18	40,10	71,2
7	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-C\equiv C-CH_3$	202—203°	1,0392	1,4737	42,82	43,18	67,9
8	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-CH=CCl-CH_3$	97,5—98,5° при 10 мм	1,1188	1,4829	49,75	49,59	73,2
9	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-C_6H_5$	137—138,5° при 25 мм	1,1136	1,5385	51,31	50,82	39,8
10	$CH_2=CCl-CH-CH_2-O-CH_2-C_6H_5$	126,5—127,5 при 15 мм	1,0791	1,5245	55,78	55,44	74,3

Из полученных эфиров аллиловый и дибутиниловый в литературе не описаны.

Все эфиры обладают сильными, характерными запахами; первые члены ряда имеют чесночный запах, а начиная с изопропилового эфира запах становится менее неприятным.

В некоторых случаях, как, например, при получении дибутинилового, бензилового и особенно фенилового эфиров, наблюдалось выделение ацетиленового углеводорода вследствие расщепления образовавшегося эфира бутинола.

Расщепление эфиров ацетиленовых спиртов при действии едкого кали, наблюдаемое впервые, представляет определенный теоретический интерес и в настоящее время нами изучается.

Экспериментальная часть

1. *Получение эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1.* Едкий натр и спирт брались с 25%-ым избытком, считая на дихлорбутен. Большая близость точек кипения 1,3-дихлорбутена-2 (127—129° при 760 мм) и метилового эфира 3-хлорбутен-2-ола-1 (126—127° при 760 мм) практически исключает возможность выделения последнего из реакционной смеси в свободном от исходного продукта виде. Это неудобство в основном устранялось применением 50%-го избытка едкого натра и метилового спирта, чем осуществлялось практическое исключение непрореагировавшего дихлорбутена из продуктов реакции. Если продукт служит для получения эфира бутинола, взятие избытка щелочи и спирта в количестве большем, чем 25%, не имеет смысла. В таком случае для отщепления хлористого водорода нужно пользоваться в качестве растворителя метиловым спиртом.

Получение эфиров, за исключением фенилового, экспериментально осуществлялось следующим образом: в круглодонной колбе с тубусом, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой с ртутным затвором, бралось 50 г (1,25 моля) порошкообразного едкого натра и 1,25 моля соответствующего сухого спирта. После охлаждения до комнатной температуры к содержимому колбы, при энергичном перемешивании (производящимся в течение всего опыта) прибавлялось 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2 (т. кип. при 680 мм 124—126). Наблюдалось сильное саморазогревание, доводящее (через 15—20 минут) в случае метилового, этилового и аллилового спиртов до кипения реакционной смеси. При этом происходит обильное выделение хлористого натрия. После замедления течения реакции реакционная смесь кипятилась на водяной бане, а при проведении реакции со спиртами, кипящими выше, начиная с изоамилового—на масляной бане в течение 2—3 часов. Продукты реакции отгонялись с водяным паром или отслаивались прибавлением воды (при получении дихлорбутилового и бензило-

вого эфиров). Выделенное масло высушивалось серноокислым натрием и фракционировалось в колбе с дефлегматором при обыкновенном давлении или в вакууме (в случаях дихлорбутенилового и бензилового эфиров).

Выхода, рассчитанные на взятое в реакцию количество 1,3-дихлорбутена-2 и физические свойства полученных эфиров приведены в таблице 1.

Кроме основного продукта—эфира 3-хлорбутен-2-ола-1—во всех случаях выделялась также фракция, соответствующая дихлорбутенилового эфиру, выход которого составляет 3,2—8,4%. Максимальное образование дихлорбутенилового эфира имеет место при получении изопропилового эфира 3-хлорбутен-2-ола-1.

Фениловый эфир получался несколько отличным путем: в реакционную колбу бралась вместе с едким натром только половина рассчитанного количества фенола; вторая же половина растворялась в дихлорбутене и при охлаждении (водой) и перемешивании прибавлялась к содержимому колбы. Затем охлаждение прекращалось. Наблюдалась бурная реакция (через 5 мин.—кипение), которая продолжалась около $\frac{1}{2}$ часа. Кипение поддерживалось нагреванием на масляной бане еще $\frac{1}{2}$ часа. После охлаждения к смеси прибавлялось небольшое количество воды, выделявшееся масло промывалось раствором едкого натра, а затем водой, высушивалось серноокислым натрием и фракционировалось в вакууме из колбы с дефлегматором.

2. *Отщепление хлористого водорода от эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1.* Отщепление хлористого водорода от эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 осуществлялось действием на последние концентрированного спиртового раствора едкого кали в аппарате, описанном при получении эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1.

При перемешивании, в течение всего опыта, к охлажденному до комнатной температуры насыщенному спиртовому раствору 50—56 г едкого кали и 50—56 г абсолютного этилового спирта, прибавлялось 0,5 моля эфира 3-хлорбутен-2-ола-1. При этом происходило слабое разогревание. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5—6 часов. После отгонки растворителя продукты реакции отгонялись с водяным паром. Отгонявшееся масло отделялось, высушивалось плавленым поташем и тщательно фракционировалось из колбы с дефлегматором. Таким путем получены этиловый, изопропиловый, бутиловый, изоамиловый и аллиловый эфиры бутин-2-ола-1. Дибутиниловый и бензиловый эфиры бутинола получены аналогичным образом с той лишь разницей, что маслянистые продукты реакции выделялись разбавлением реакционной смеси водой. Выделявшееся масло после отделения от водного слоя несколько раз промывалось водой, сушилось над серноокислым натрием и фракционировалось в вакууме из колбы с дефлегматором.

Таблица 2

Анализы на хлор по Кариусу полученных впервые эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1

№	Формулы	Навеска в гр	Вес AgCl в гр	% Cl	
				Найд.	Вычисл.
1	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,1390	0,1366	24,31	23,91
2	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	0,1196	0,1088	22,51	22,40

При получении дибутинилового эфира из дихлорбутенилового эфира едкого кали и абсолютного спирта бралось вдвое больше. При получении метилового эфира бутинола вместо этилового спирта брался метиловый.

Физические свойства и выхода полученных эфиров бутин-2-ола-1, рассчитанные на взятое в реакцию количество эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1, приводятся в таблице 3.

Во всех случаях при фракционировке выделено обратно около 10% чистого исходного эфира (например: 8,6 г из 0,5 моля изоамилового эфира 3-хлорбутен-2-ола-1).

При попытке получения фенилового эфира бутин-2-ола-1 вышеуказанным путем (аналогично получению бензилового эфира) наблюдалось довольно сильное выделение газообразного ацетиленового углеводорода, образующего с аммиачным раствором полухлористой меди чижего-зеленый осадок, вспыхивающий при нагревании. Слабое выделение ацетиленового углеводорода наблюдалось и при получении бензилового и дибутинилового эфиров.

Для предотвращения этого явления реакция проводилась при сравнительно слабом нагревании (температура бани 70—80°). Хотя выделение газа в этих условиях ничтожно, однако реакция отщепления хлористого водорода протекает весьма медленно. При замене этилового спирта метиловым, реакция отщепления хлористого водорода усиливалась, но не доходила до конца даже при продолжительном (10—12 часовом) кипячении реакционной смеси. Имело место также слабое выделение ацетиленового углеводорода. После тщательной фракционировки выделенный продукт охарактеризован следующими константами:

Т. кип. при 25 мм 124—126,5°; d_4^{20} 1,0450, n_D^{20} 1,5372.

В отличие от вышеприведенных эфиров, дает положительную реакцию на хлор по Бейльштейну. Анализ показал содержание 6% хлора, что указывает на большое содержание в нем исходного эфира 3-хлорбутен-2-ола-1.

№	Ф о р м у л ы	Т. кип при 680 мм	d_{4}^{20}	n_D^{20}	MR _D		Выход В %
					Найд.	Вычисл.	
1	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	95,5—96°	0,8545	1,4224	25,02	24,93	62,8
2	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	115—116°	0,8452	1,4249	29,67	29,55	67,8
3	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	128—130°	0,8410	1,4262	34,17	34,17	57,7
4	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	157—158°	0,8448	1,4311	38,65	38,78	71,2
5	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	170—171°	0,8402	1,4344	43,47	43,40	71,2
6	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	140—141°	0,8740 0,9347	1,4459	33,58	33,70	70,3
7	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	82—83° при 14 мм		1,4702	36,46	36,78	54,0
8	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ не (чистый)	124—126,5° при 25 мм	1,0450	1,5372	44,45	44,42	62,5
9	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	96,5—97,5° при 5 мм	0,9997	1,5259	49,15	49,04	58,5

Анализы впервые полученных эфиров бутин-2-ола-1.

Таблица 4

№	Ф о р м у л ы	Навеска в гр.	Вес H_2O в гр.	Вес CO_2 в гр.	% Н		% С	
					найд.	выч.	найд.	выч.
1	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,0822	0,0711	0,2291	9,57	9,09	76,01	76,36
2	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	0,0914	0,0683	0,2591	8,27	8,20	77,31	78,00

В ы в о д ы

1,3-дихлорбутен-2 использован для получения эфиров бутин-2-ола-1 двумя простыми операциями:

1. действием едкого натра и спиртов на дихлорбутен (с целью получения эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1) и

2. отщеплением хлористого водорода от эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 действием концентрированного спиртового раствора едкого кали.

Получено 10 эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1 с выходами, в основном, порядка 60—75%, считая на дихлорбутен и 9 эфиров бутин-2-ола-1 с выходами 54—71,2% при расчете на соответствующий эфир хлорбутенола.

Из них изопропиловый и бутениловый эфиры 3-хлорбутен-2-ола-1 и дибутиниловый и аллиловый эфиры бутин-2-ола-1 в литературе не описаны.

При получении фенилового и бензилового эфиров бутин-2-ола-1, а также дибутинилового эфира впервые наблюдается явление расщепления эфиров ацетиленовых спиртов под действием едкого кали.

Химический Институт Академии Наук
Армянской ССР.

Поступило 11 X 1947.

ԱԻՏԵՐԱՏՈՐԱ

1. Ivon—Compt. rend., 180, 748, 1925; Zbl., 1925 II, 16.
2. Ж. И. Йоцич и Б. П. Орелкин—ЖРХО, 42, 373, 1910.
3. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers—J. Am. Chem. Soc., 56, 1169, 1934.
4. C. D. Hurd a, F. L. Cohen—J. Am. Chem. Soc., 53, 1068, 1931.
5. Դ. Մ. Մկրյան—Изв. АН Арм. ССР, (Естеств. Науки), № 4, 79, 1947.
6. А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова,—Синт. каучук, 4, № 6, 16, 1935.
7. Amer. пат.—2079758, Zbl., 1937, II, 2597.
8. А. А. Петров—ЖОХ, 10, 1418, 1940.

Գ. Մ. Մկրյան

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,3-ԴԻԲՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻՑ

Հ ա ղ ո ղ ու մ 11

Բուտին-2-ոլ-1-ի էթերների ստացումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1,3-դիբորբուտեն-2-ին օգտագործված է բուտին-2-ոլ-1-ի էթերների ստացման համար: 1,3-դիբորբուտեն-2-ից բուտինոլի էթերներին անցումը իրագործված է երկու պարզ օպերացիաների միջոցով.

1. դիբորբուտենի վրա կծու նաարիում և սպիրտներ ադդիով (3-բորբուտեն-2-ոլ-1-ի էթերներ ստանալու նպատակով).

2. կծու կալիումի սպիրտային խիտ լուծույթի ադդիցությամբ 3-բորբուտեն-2-ոլ-1-ի էթերներից քլորջրածին պոկելով:

Ստացված են 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1-ի 10 էթերներ, հիմնականում 60—75°₀ ելքերով (հաշված դիքլորբուտենի վրա) և բուտին-2-ոլ-1-ի 9 էթերներ՝ 54—71,2°₀ ելքերով (հաշված քլորբուտենովի համապատասխան էթերի վրա)։

Ստացված էթերներից չորսը՝ 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1-ի իզոպրոպիլ, բուտին-2-ոլ-1-ի ալիլ և դիբուտինիլ էթերները գրականության մեջ չեն նկարագրված։

Բուտին-2-ոլ-1-ի ֆենիլ և բենզիլ էթերների, ինչպես նաև դիբուտինիլ էթերի ստացման ժամանակ առաջին անգամ նկատված է կծու կալիումի ազդեցությամբ ացետիլենային սպիրտների էթերների ճեղքման երևույթը, որը ներկայացնում է որոշ թեստերիկ հետաքրքրություն և ներկայումս մեր կողմից ուսումնասիրվում է։

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. З. Казарян и С. О. Сапонджян

К получению двувторичных ацетиленовых гликолей

Сообщение III*.

Множество сообщений, относящихся к способам получения ацетиленовых спиртов и гликолей из альдегидов и кетонов сводятся к описанию действия на последние либо однозамещенными [1] металлическими соединениями алкил или арил производных ацетиленовых углеводородов, либо двузамещенными [2] металлическими производными (K, Na, Mg) ацетилена (ацетиленидами), или же пропусканьем самого ацетилена через эфирные растворы кетонов в присутствии щелочных амидов [3], металлического натрия [4], алькоголятов [5], гидратов окисей [6, 7], т. е. веществ, в присутствии которых последние переходят в соответствующие энولات. В указанных сообщениях также описаны способы получения вышеуказанных спиртов и гликолей, где применяемый при этих реакциях, в качестве растворителя, эфир заменяется жидким аммиаком [8].

Такое многообразие способов получения ацетиленовых спиртов и гликолей свидетельствует об их ценности в качестве исходных веществ для получения целого ряда других препаратов: лекарственных [9], ненасыщенных углеводородов [10, 11, 12], ненасыщенных альдегидов [13] и т. д.

В данном сообщении мы ограничиваемся рассмотрением лишь тех присущих этим способам недостатков, которые имеют место при синтезе ацетиленовых спиртов и гликолей из альдегидов.

Синтез ацетиленовых спиртов из альдегидов, впервые предложен Муро и Десмот [14] после опубликования Нефом [15] синтеза ацетиленовых спиртов действием натриевого соединения фенилацетилена на ацетон и бензофенон.

Указанные авторы, вводя в реакцию с натрийфенилацетиленом ряд альдегидов: формальдегид, ацетальдегид, бензойный альдегид, положительных результатов не добились вследствие бурно протекающих при этих синтезах побочных реакций: осмоление, самоконденсация и полимеризация альдегидов—с одной стороны и выделение непрореа-

* Доложено на XII научной сессии Ереванского Политехнического Института 21/XII—1945 г.

гированного ацетилена, образующегося вследствие распада натрий-ацетилена, несмотря на абсолютное отсутствие влаги,—с другой стороны.

Из всего сказанного нетрудно заключить, что для получения первичных и вторичных, а также двувторичных гликолей из альдегидов, наиболее пригодным остается способ, предложенный Иощичем и впоследствии примененный Дюпоном, основанный на взаимодействии галомагниевого ацетиленида с альдегидами. Однако и этому способу присущи неудобства, связанные с применением магниорганических соединений.

Все изложенное побудило нас изыскать более удобный способ синтеза указанных спиртов и гликолей.

В предыдущих сообщениях [16, 17] одним из нас был предложен новый способ получения ацетиленовых γ -гликолей действием смеси, состоящей из карбида кальция с едким кали на кетоны: ацетон, ацетофенон, бензофенон, циклогексанон и пинаколин.* В результате были получены соответствующие двутретичные ацетиленовые гликоля.

В настоящем сообщении доказывается, что ранее предложенный нами способ получения двутретичных ацетиленовых γ -гликолей из кетонов является вполне пригодным и для получения двувторичных ацетиленовых γ -гликолей из альдегидов, так как он дал положительный результат с рядом альдегидов: с пропионовым, *n*-масляным, изомасляным и изовалерьяновым альдегидами. Этим способом получен ряд диолов:

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO--C--C}\equiv\text{C--C--OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ I	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO--C--C}\equiv\text{C--C--OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ II	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO--C--C}\equiv\text{C--C--OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{--C--H} \quad \text{H--C--CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ III	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO--C--C}\equiv\text{C--C--OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{--CH} \quad \text{H--C--CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ IV

Экспериментальная часть

Октин-4-диол-3,6. 10 г пропинового альдегида, растворенного в 25 мл эфира, по частям приливается к 13 г суспензированной в 100 мл абсолютного эфира смеси эквимолекулярных количеств карбида кальция и сухого едкого кали. После прибавления половины эфирного раствора альдегида реакционная смесь сильно разогревается и набухает. Остальная часть альдегида, также по частям,

* Реакция с пинаколином опубликована не была.

приливается к реакционной смеси только после предварительного охлаждения набухшей массы.

Реакционная смесь гидролизуеться 10—15 мл воды и отфильтровывается после двухдневного стояния. Эфирный слой отделяется от водного и сушится над сульфатом натрия. Оставшееся после отгонки эфира в количестве 11,5 г масло после 4-месячного стояния закристаллизовалось в белые кристаллы. Перекристаллизованные из водного спирта кристаллы плавятся при 85°. Выход чистого продукта—5,7 г, что составляет 48,5% теоретического выхода, рассчитанного на альдегид. (Из водного слоя, после подкисления серной кислотой было выделено 0,5 г пропионовой кислоты).

0,1425 г вещ.; 0,3525 г CO_2 ; 0,1285 г H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено: % C—67,60; % H—9,85.

найдено: % C—67,46; % H—10,09.

Децил-5-диол-4,7. К суспендированным в 75 мл эфира 15 г вышеуказанной смеси по каплям приливается из капельной воронки 12 г масляного альдегида в 25 мл эфира. После прибавления первых же капель эфирного раствора альдегида начинается реакция и по мере приливания новых порций альдегида реакция усиливается и эфир закипает.

С целью регулирования хода реакции реакционная колба охлаждается опусканием в холодную воду и регулированием количества поступающего эфирного раствора альдегида, причем температура реакционной смеси поддерживается при 23—25°.

После того как прилито все количество альдегида реакционная колба вынимается из водяной бани и в колбу добавляется 2—3 г смеси, с целью связывания непрореагировавшего альдегида.

После однодневного стояния реакционная смесь гидролизуеться водой, отфильтровывается, эфирный слой отделяется и сушится над сульфатом натрия. После отгонки эфира, желтый маслянистый остаток перегоняется в вакууме.

Фракция, кипящая при 155° и 5 мм весит 8,9 г, что составляет 62,93% теории.

0,1356 вещ.; 0,3480 г CO_2 ; 0,1307 г H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено: % C—70,59; % H—10,59.

найдено: % C—70,27; % H—10,77.

2,7-диметил октин-4-диол-3,6. К 8 г свежеперегнанного и собранного при 70—75° изомасляного альдегида, растворенного в 50 мл сухого эфира, по частям прибавляется 8 г смеси карбида кальция и едкого кали. Наступает бурная реакция и смесь набухает. После 1-часового стояния реакционная смесь обрабатывается как и в предыдущих опытах.

Из эфирного экстракта после отгонки эфира получаются белые игольчатые кристаллы, которые после перекристаллизации из пет-

ролейного эфира весят 5,5 г, что составляет 58,2%. Плавятся при 77° [18].

0,1473 г веш.; 0,3808 г CO_2 ; 0,1408 г H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено: % С—70,59; % Н—10,59.

найдено: % С—70,50; % Н—10,69.

2,9-диметилдецин-5-диол-4,7. К суспензии 20 г смеси карбида кальция и едкого кали в 100 мм сухого эфира по частям, небольшими порциями, приливается 15,3 г изовалерьянового альдегида. С первых же порций наступает бурная реакция, для замедления которой реакционная смесь охлаждается опусканием колбы в баню с холодной водой, причем поддерживается температура не выше 25°.

Реакционная смесь обрабатывается, как и в предыдущих опытах, на следующий день. После отгонки эфира маслянистый остаток перегоняется в вакууме. Фракция, кипящая при 158–160° при 15 мм весит 11,2 г, что составляет 63,6% теории.

n_D^{20} 1,4614, что соответствует указанию Дюпона [19].

0,1338 веш.; 0,3562 г CO_2 ; 0,1349 г H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено: % С—72,72; % Н—11,11.

найдено: % С—72,59; % Н—11,24.

Выводы

Показано, что предложенный ранее метод получения двутретичных ацетиленовых γ -гликолей может быть применен для синтеза двутретичных гликолей того же ряда. Взаимодействием пропионового и масляного, изомасляного и изовалерьянового альдегидов со смесью карбида кальция и сухого едкого кали получены соответствующие двутретичные ацетиленовые γ -гликоли.

Ереванский Политехнический Институт им. К. Маркса

Кафедра органической химии

Поступило 4 I 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гесс и Мундэрло—Вет., 51, 377–84, 1897.
2. Ж. И. Иоцич—ЖРФХО, 34, 100–2, 1902; Bull. soc. chim [3] 922–3, 1902.
3. С. II, 1870, 1914. D. R. P. № 208225.
4. В. J. D. R. P. 286,920; С. II, 932, 1915.
5. Ruzicka и Tornosir—Helv. Chim. Acta, 2, 182–8, 1919.
6. А. Е. Фаворский—ЖРФХО, 37, 643–5, 1905.
7. А. Т. Бабаян, Б. Акопян и Р. С. Гюликевхян—ЖОХ, IX, 1631, 1939.
8. Krimeier, пат. США № 2,106,182; 2,206,181 и 2,106,180; С. А. 32, 2547 1938.
9. R. C. Conn, A. R. Collet, a. C. L. Lazzell—J. Am. Chem. Soc., 54, 4071, 1932.
10. Dupont—С. r. 152, 197–199, 1911, Ann. Chim. Phys. [8] 30510–9, 1913.
11. Захаров—Научное сообщение Ленинградского университета, № 2, 162–95, 1936; С. А. 32, 2506, 1938.
12. А. Е. Фаворский—Сов. патент, 32025, 1933; С. А. 28, 3425, 1934.
13. Rure и Rambli—С. II, 1085, 1927.

14. Moureu u Desmots—С. г., 132, 1223—6, 1901; 134, 355—7, 1902.
15. Nef—Ann. 308, 264—328, 1899.
16. Л. З. Казарян—ЖОХ 4, 1347, 1935.
17. Л. З. Казарян—ЖОХ 6, 956, 1937.
18. Yozitsch—Bull. [3] 30, 211, 1903.
19. Dupont—С. г., 153 277, 1911.

1. Զ. Ղազարյան եւ Ս. Լ. Ստարոբյան

ԵՐԿԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հ Ա Ղ Ո Ր Դ ՈՒ Մ III

Ա Մ Փ Ո Փ ՈՒ Մ

Ցույց է տրված, որ ացետիլենային երկերրորդային գլիկոլների ստացման նախկինում մեր առաջարկած եղանակը կարող է կիրառվել և երկերկրորդային ացետիլենային գլիկոլների ստացման համար: Կալցիում կարբիդի և անջուր կծու կալիումի խառնուրդի փոխադրեցությամբ համապատասխան ալգեհիդների հետ ստացված և նկարագրված են օկտին-4 դիոլ-3,6, դեցին-5-դիոլ-4,7, 2,7-դիմեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6 և 2,9-դիմեթիլդեցին-5-դիոլ-4,7 գլիկոլները:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Е. Акопян

О комплексных соединениях ацетонсульфита
с ароматическими аминами

В литературе нет данных относительно ацетонсульфита. Лишь в одном американском патенте [1] упоминается о способности ацетона при низких температурах поглощать двуокись серы. Вопрос об образовании при этом химического соединения между ними остается открытым.

Поглощение двуокиси серы ацетоном, конечно, не может служить доказательством образования химического соединения между ними, тем более, что SO_2 , как известно, чрезвычайно легко растворяется во многих органических растворителях. Кроме того, полученный при растворении SO_2 в ацетоне продукт постоянно отдает SO_2 и при температуре кипения ацетона полностью диссоциирует на SO_2 и ацетон.

Целью нашей работы было нахождение убедительных фактов, доказывающих, что при поглощения SO_2 ацетоном не имеет место лишь процесс растворения, а между ними образуется химическое соединение.

Нам удалось синтезировать ряд новых комплексных соединений между продуктом, полученным при поглощении двуокиси серы ацетоном—ацетонсульфитом и некоторыми ароматическими аминами.

Экспериментальная часть

Ацетонсульфит. 128 г двуокиси серы, полученной по методу Неймана [2], через склянку Тищенко, содержащую небольшое количество воды и U-образную хлоркальциевую трубку вводилось в стеклянную колонку диаметром в 30 мм и высотой в 350 мм, содержащую 126 г ацетона. Энергичное поглощение двуокиси серы ацетоном протекало при комнатной температуре. Процесс поглощения ослабляется лишь после достижения эквимолярного соотношения. Выход ацетонсульфита—254 г; содержание в нем двуокиси серы—52.45%.

Полученный эквимолярный раствор двуокиси серы в ацетоне представляет собой легко летучую жидкость, $d_4^{15} = 1.0428$. При стоянии на воздухе постоянно отдает сернистый газ, выделение которого становится бурным при добавлении минеральных кислот. При нагревании полностью разлагается на составные части. С ароматическими аминами легко образует комплексные соединения.

Ацетонанилинсульфит. В связи с исследованиями реакций между ацетоном и ароматическими аминами Шиффом [3] попутно указано, что при взаимодействии ацетона на эфирный раствор анилинсульфита возникает незначительное количество тонких блестящих игл, устойчивых лишь в эфирном растворе, насыщенном SO_2 , улетучивающихся в течение 24 часов. Шифф этому соединению приписал формулу $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ допуская, что в возникновении комплексного соединения принимает участие также вода, содержащаяся в исходных веществах. Наши опыты показали, однако, что аналогичное соединение образуется также при применении абсолютно сухих исходных веществ.

Исходя не из анилинсульфита и ацетона, как поступил Шифф, а ацетонсульфита и анилина, получается комплексное соединение ацетонанилинсульфит.

При прибавлении 18,6 г анилина к 25 г ацетонсульфита кристаллы образовались из первых же капель и получилась кристаллическая масса. При прибавлении анилина в больших количествах реакционная смесь разогревалась за счет теплоты реакции, вызвав частичное разложение продукта, сопровождающееся выделением сернистого газа.

Выход кристаллической массы, промытой ацетоном и высушенной в эксикаторе—43.00 г. Бесцветные, длинные иглы. В чистом виде устойчивы, со слабым запахом SO_2 . Разлагается на составные части действием кислот и щелочей, кипячением с водой, а также при нагревании до 75—80°.

При применении чистых исходных веществ и наличии небольшого избытка ацетонсульфита выход ацетонанилинсульфита соответствовал теоретическому количеству, рассчитанному на исходный анилин.

Содержание двуокиси серы в ацетонанилинсульфите определялось титрованием его водного раствора 0.1н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина [4].

0.1704 г вещ. ; 15.60 мл 0.1н NaOH;

0.2254 г вещ. ; 20.50 мл 0.1н NaOH.

Найдено % SO_2 29.25; 29.15;

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NH}_2$. Вычислено % SO_2 29.75.

Ацетондиметиланилинсульфит. При прибавлении 12.1 г диметиланилина к 12.6 г ацетонсульфита вначале раствор окрашивался в коричневатожелтый цвет, затем началось выделение блестящих кристаллов. Полученные кристаллы были отфильтрованы и промыты несколькими порциями ацетона, пока ацетон перестал окрашиваться. Выход кристаллической массы—24.1г. Титрованием было определено содержание SO_2 в высушенном продукте.

0.2484 г вещ. ; 20,2 мл 0.1 н NaOH;

0.2442 г вещ. ; 20.0 мл 0.1 н NaOH.

Найдено % SO_2 —26.04; 26.23

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Вычислено % SO_2 26.33.

Ацетонметаклоранилинсульфит. Мета-хлоранилин был полу-

чен по способу Бейльштейна и Курбатова [5] восстановлением мета-хлорнитробензола соляной кислотой и оловом лишь с тем видоизменением, что вместо непосредственного разрушения полученного гидрохлорида метахлоранилина гидроокисью кальция, реакционная смесь была разбавлена водой, избыток соляной кислоты выпарен на водяной бане, остаток растворен в воде, затем гидрохлорид разрушен действием щелочи и мета-хлоранилин перегнан с водяным паром.

Разрушение гидрохлорида без предварительной выпарки избытка соляной кислоты связано с большим расходом щелочи и с необходимостью разбавления реакционной смеси водой в больших объемах перед нейтрализацией что, в свою очередь, затрудняет перегонку мета-хлоранилина с водяным паром.

Ацетонметахлоранилинсульфит был получен постепенным смешиванием эквимольных количеств мета-хлоранилина и ацетонсульфита. Вначале раствор окрашивался в темно-желтый цвет, а затем превратился в плотную массу. Несмотря на весьма осторожное приливание мета-хлоранилина к ацетонсульфиту и охлаждение колбы, реакция образования ацетонмета-хлоранилинсульфита всегда сопровождалась выделением сернистого газа. Таким образом мета-хлоранилин по отношению к ацетонсульфиту является более сильной щелочью, чем анилин. Полученный продукт устойчив только в закрытом сосуде. На воздухе быстро разлагается на SO_2 и увлажненную массу, превращающуюся впоследствии в порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях.

Ацетон-орто-хлоранилинсульфит. Орто-и пара-хлоранилины были получены из нитробензола восстановлением и хлорированием, проведенными в одной стадии электрохимическим путем по Лёбу [6].

С этой целью смесь нитробензола и дымящей соляной кислоты вливалась в глиняный цилиндр диаметром в 30 мм и высотой в 100 мм, погруженный в толстостенный стеклянный стакан, наполненный 10% раствором серной кислоты. Электролиз проводился с помощью платиновых электродов Вивклера (катод погружался в смесь дымящей соляной кислоты и нитробензола, а анод — в раствор серной кислоты) при силе тока 0,8 А и напряжении на электродах 4,5 В 30 часов, до израсходования нитробензола. Катодный раствор был отфильтрован, разбавлен водой до двухкратного объема и выпарен на водяной бане досуха. Полученные гидрохлориды орто-и пара-хлоранилинов после растворения в воде были разрушены щелочью и соответствующие хлоранилины отогнаны с водяным паром.

Разделение орто-и пара-хлоранилинов производилось по методу Бейльштейна и Курбатова [7] — обработкой смеси ангидридом уксусной кислоты, последующим воздействием на разделенные орто-и пара-хлорацетанилиды дымящей соляной кислотой при 180° , разложением полученных при этом соответствующих солянокислых солей

хлоранилинов щелочью и отгонкой свободных хлоранилинов с водяным паром.

Ацетон-орто-хлоранилисульфит³ был получен медленным приливанием эквимольного количества орто-хлоранилина к ацетонсульфиту при охлаждении. Вначале раствор окрашивался в желтый цвет, а под конец превратился в плотную массу светло-желтого цвета. Полученный продукт устойчив в закрытом сосуде. На воздухе обесцвечивается и с поверхности бумаги улетучивается в течение 24 часов, оставляя маслянистое пятно. В воде разлагается на ацетонсульфит и орто-хлоранилин.

Ацетон-пара-хлоранилисульфит. Эквимольное количество ацетонсульфита было медленно прилито к насыщенному эфирному раствору пара-хлоранилина. После удаления эфира в вакуум эксикаторе была получена кристаллическая масса желтого оттенка. Продукт устойчив в закрытом сосуде, растворим в спирте и ацетоне (с незначительным выделением SO_2), нерастворим в воде. На воздухе обесцвечивается и медленно превращается в белый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях.

Из полученных комплексных соединений ацетонсульфита и хлоранилинов пара-хлорпроизводное является сравнительно более устойчивым.

Выводы

1. Установлено, что поглощение двуокиси серы ацетоном не есть лишь процесс растворения, а при этом образуется химическое комплексное соединение—ацетонсульфит.

2. Получены и идентифицированы неописанные в литературе комплексные соединения ацетонсульфита с анилином, диметиланилином, орто-, мета- и пара-хлоранилинами. Первые два соединения весьма устойчивые, последние три—неустойчивы.

Из хлорпроизводных ацетон-пара-хлоранилини сравнительно более устойчив.

Ереванский Политехнический Институт
им. К. Маркса

Поступило 23 III 1946.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Cambel, W. C. Fernellus—Амер. пат. № 2.381.257 от 7/8 1945; С. А. № 1, 168, 1946.
2. G. Neumann—Ber., 1584, 1887.
3. H. Schiff—Lieb. Ann., 11, 123, 1881.
4. Берг—Дунке—Химико-технические методы исследования, т. II, ч. I, в. II, 87, 1933.
5. Ф. Бейльштейн и А. Курбатов—ЖРФХО, VII, 10, 1875.
6. Löb—Ber., 1894, 1896.
7. F. Beilstein und A. Rurbatow—Lieb. Ann., 27, 163 (ссылка по Ber., 1894, 1896).

Հ. Ե. Հակոբյան

ԱՅԵՏՈՆՍՈՒԼՖԻՏԻ ԵՎ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Յույց է տրված, որ ծծմբային դազն աղետոնի մեջ կլանվելիս տեղի է ունենում ոչ թե լուծման պրոցես, այլ ծծմբային դազից և աղետոնից առաջանում է քիմիական միացություն—աղետոնսուլֆիտ: Այդ ապացույցված է նրանով, որ ստացված աղետոնսուլֆիտը մի շարք արժանատիկ ամինների հետ հեշտությամբ առաջացնում է կոմպլեքս միացություններ: Ստացված և իդենտիֆիկացված են նոր կոմպլեքսային միացություններ՝ աղետոնսուլֆիտ, աղետոնանիլինսուլֆիտ, աղետոնդիմեթիլանիլինսուլֆիտ, աղետոնօրթո-քլորանիլինսուլֆիտ, աղետոնմետա-քլորանիլինսուլֆիտ, աղետոնպարա-քլորանիլինսուլֆիտ:

Նշված քլորարտածյալներն անկայուն միացություններ են. նրանցից համեմատաբար ավելի կայուն է աղետոնպարա-քլորանիլինսուլֆիտը:

