

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. Веллер и А. Л. Григорян

Гидравлические свойства вулканических шлаков

Армянская ССР располагает неисчислимыми запасами минерального сырья вулканического и осадочного происхождения. Таковы базальты, граниты, туфы, трасы, пемзы, обсидиан, вулканические пески, пеплы и шлаки, диатомиты, трепелы, мраморы, известняки, гипс, гаж, глины и др.

Многие из этих пород уже получили применение в строительстве в качестве гидравлической добавки к портланд-цементу и извести для производства различных клинкерных и бесклинкерных цементов [1]. Вулканические же шлаки Армянской ССР для этой цели почти не изучены, не считая работы проф. С. М. Веллера, впервые установившего возможность применения этих шлаков в качестве гидравлической добавки [2].

Настоящая работа имеет целью дать характеристику вулканических шлаков Канакерского и Аринджского месторождений, расположенных вблизи г. Еревана, для возможного использования их в строительстве.

Эти шлаки, по мнению И. Я. Микеля [3]—природные шлаковидные выбросы, широко распространены в Армении. В смысле генезиса они приурочены исключительно к областям чистых взрывоопасных проявлений. Заключение в них газы выделились уже из вязкой магмы, а вязкость обусловлена тем, что выброс шлаков происходил тогда, когда лава уже начала застывать.

Обладая значительными, по сравнению с кристаллическим состоянием, запасами внутренней энергии, стекловидные шлаки должны рассматриваться как неустойчивые, метастабильные, следовательно, и более активные в химическом отношении, чем если бы они были в кристаллическом состоянии.

Правда, известны стекла, изготовленные в незапамятные времена, оставшиеся неизмененными. Примером естественных, неизменившихся стекол могут служить вулканические стекла—обсидианы. Наряду с этим, известны и кристаллы, как ортит $3\text{Ca}[(\text{Ge}, \text{Al}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ и гадолиний $\text{Be}(\text{J}, \text{G})_2\text{Si}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$, которые устойчивы при высоких температурах, а при обычных температурах переходят в изотропную стекловидную структуру со скалярными свойствами.

Химическая активность вулканических шлаков аналогична активности металлургических шлаков и оценивается процентным содержанием свободной кремневой кислоты, ибо при соприкосновении последней с гидратом окиси кальция образуется одноизвестковый гидросиликат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который практически не растворим в воде и со временем уплотняется, затвердевает, становясь монолитным. Именно этим замечательным свойством обладает ряд вяжущих веществ. Конечно, пригодность гидравлической добавки не определяется только лишь ее химической склонностью к взаимодействию с известью, а больше всего оценивается механической прочностью полученных растворов после их затвердевания.

Практическое применение вулканических пород в качестве гидравлической добавки имеет большую давность. При постройках древнейших монументальных сооружений в Риме, Афинах, Египте, и Армении пользовались этими замечательными свойствами гидравлических добавок.

Огромные возможности получения местных вяжущих материалов на базе вышеперечисленных природных веществ не вызывает сомнений. Растущая строительная промышленность остро нуждается в цементах, полученных из местного сырья, не требующих особо сложной технологической обработки. Поэтому мы считаем уместным охарактеризовать вулканические шлаки как возможное сырье для производства местных дешевых вяжущих материалов — цемента.

По химическому составу вулканические шлаки относятся к группе сильно кислых гидравлических пород (добавок), т. к. в них преобладают кремнезем и глинозем.

Как все кислые добавки, так и вулканические шлаки, в отличие от некоторых основных металлургических шлаков, применяемых в качестве гидравлических добавок, будучи в сильно размолотом виде затворены водой, самостоятельно не затвердевают. Однако, за последнее время стало известно, что и кислые инертные металлургические шлаки в определенных условиях могут быть использованы для получения бесклнкерного цемента.

А. Я. Старицин [4] получил бесклнкерный цемент с механическими показателями, превышающими стандартные требования для шлаковых бесклнкерных цементах из кислых шлаков с модулем основности 0,8. Этот модуль для вулканических шлаков слишком малый; поэтому для получения вяжущих из последних мы должны повысить указанный модуль до необходимого минимума корректировкой химического состава, добавлением извести, глины и катализаторов, для ускорения схватывания и затвердевания [5,6].

Для производства бесклнкерных цементах металлургические шлаки, имеющие отношение основных окислов к кислым менее еди-

ницы $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} > 1$, считались совершенно непригодными. Работы

Старицина и др. исследователей показали несостоятельность этого положения.

В таблице 1 приводим сравнительные гидравлические, основные и силикатные модули, установленные Пассовым для технических шлаков и нами—для вулканических шлаков.

Таблица 1

№ п.п.	Наименование сырья	Гидравлическая активность	Модуль основности	Силикатный модуль	Примечание
		CaO	CaO+MgO	SiO ₂	
		SiO ₂ +Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
1	Технические шлаки, активные.	1,36—0,92	1,56—0,96	2,39—1,35	По данным Пассова
2	Технические шлаки, со скрытой активностью.	1,26—0,84	1,33—0,86	4,11—2,75	.
3	Вулканические, неактивные	0,181—0,105	0,242—0,172	2,71—2,75	По данным автора

Пассов характеризует технические шлаки еще и с точки зрения их химического состава. Для шлаков активных и шлаков со скрытой активностью он устанавливает нижеследующие составы:

Активные шлаки:

SiO ₂	27—31%
CaO	50—45%
Al ₂ O ₃	13—20%
MgO	8—2%
CaS	8—4%

Шлаки со скрытой активностью:

SiO ₂	33—37%
CaO	51—40%
Al ₂ O ₃	9—12%
MgO	3—1%
CaS	4—2%

Но, как известно, гидравлическая активность не зависит только от химического состава; она зависит так же от энергетического уровня системы и других факторов. Так, например, металлургические шлаки одного и того же химического состава в одном случае, будучи быстро охлаждаемы, гранулированы, не кристаллизуются, остаются стекловатыми, следовательно, более активными в химическом отношении, а при медленном охлаждении они кристаллизуются с выделением большого количества тепла, тем самым становясь менее активными.

Установлено, что в шлаках, идущих для изготовления цемента, должно содержаться до 90% стеклообразного вещества. Правда, стеклообразная масса шлака не является сама по себе вяжущим веществом; тем не менее такое требование является обязательным условием пригодности последних.

Эта индифферентная стекловатая масса в шлаках приобретает вяжущие свойства после соответствующего помола при тесном смешении с некоторыми минеральными веществами—возбудителями.

Акад. П. П. Будников [7] для этой цели предлагает обожженный гипс, ангидрит, обожженный доломит или их комбинации, едкие

щелочи или же щелочеотщепляющие вещества. При этом он отмечает, что для различных химических составов шлаков для гидратации требуются различные возбудители и в разных соотношениях.

Исходя из вышесказанного, мы старались корректировать состав вулканических шлаков добавлением определенного количества извести, глины и доломита. Этим мы достигли одновременно двух результатов. Во-первых, повысили гидравлический, основной и силикатный модули до требуемых величин, установленных Пассовым для активных металлургических шлаков, считающихся пригодными для производства цемента, и во-вторых, повысили гидравлическую активность неактивных вулканических шлаков.

При выборе возбудителя (катализатора) мы воспользовались классическими, по этому вопросу, исследованиями академика Будникова.

Наши опыты выявили необходимость повышения процента добавки возбудителей к вулканическим шлакам по сравнению с данными Будникова, принятыми последними для цементов из металлургических основных шлаков.

Анализы использованных нами исходных материалов для получения бесклнкерного цемента приведены в таблице 2.

Химический состав (средний) шихты после помола и смешения:

SiO	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaF	CO ₂
22,0	47,82	15,0	5,3	3—3,5	4—5,0	2,0	1,0	0,88

Процентное содержание сырых материалов шихты:

вулканические шлаки	45%
известь давальнская	35%
глина дсехская	7%
гипс тохмахангельский	10%
доломит арзаканский	3%

Итак, шихта характеризуется следующими величинами модулей

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{42}{22+15} = 1,6 \text{ (модуль гидравличности)}$$

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{42+35}{22+15} = 1,25 \text{ (модуль основности)}$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{22}{15} = 1,46 \text{ (индекс активности)}$$

По мнению некоторых исследователей, чем выше индекс активности, тем ниже качество получаемых цементов при одинаковом модуле основности.

Активная кремнекислота гидравлических добавок часто определяется пятикратным выщелачиванием ее 5%-ым раствором соды.

Для вулканических шлаков испытания показали, что процент активного кремнезема равняется 7—19.

Следующей характеризующей величиной для цементного сырья является объемный вес. Он не должен быть особенно высоким и для данной смеси колеблется в пределах 1,2—1,3.

В отношении свойств гидравлических добавок (шлаков) поглощать известь определенной границы не установлено мерилем пригодности породы, как сырья для цементного производства. Как уже было сказано являются физико-механические свойства полученных цементов. Поэтому цемент, полученный из вулканических шлаков, мы тоже оцениваем с этой точки зрения.

Мы получили цементное тесто с нижеследующими характеризующими величинами:

1. Удельный вес 2,96—3,0 $\text{гр}/\text{см}^3$
2. Вес 1 литра цемента: не уплотненный 810 гр ,
уплотненный 1322 гр .
3. Тонкость помола в %
остаток на сите 900 $\text{отв}/\text{см}^2$ 0,1—0,6,
остаток на сите 4900 $\text{отв}/\text{см}^2$ 11—14.

4. Количество воды для затворения в %
при 1:0 23,4—37,5,
при 1:3 6,8—10,1.

5. Срок схватывания: начало через 2 ч. 38 мин.,
конец 5 ч. 40 мин.

Для шлаков цементов это ОСТ-ом не предусматривается.

6. При 2-часовом нагревании в парах воды равномерность изменения объема выдержана.

7. Механическое сопротивление образцов из раствора 1:3.

Таблица 2

Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO	MgO	R ₂ O	CO ₂	п.п.п.	H ₂ O	S	SO ₂	P
Вулканические шлаки Ариаджского месторождения.	52,11	19,67	6,46	9,44	5,18	4,5	—	4,43	2,40	—	—	—
Известняк даваллский [8]	0,6	—	0,5	55,01	0,61	—	42,0	—	—	0,04	—	0,008
Глины лесские (ср. анализ)	14,59— —67,80	21,5— —40,0	0,56— —11,30	0,5	следы	0,2— —1,0	—	4,4— —35,15	—	—	0,42— —0,5	—
Гипс тохмахангельский	0,8	—	1,2	30,06	—	—	—	17,50	—	—	47,10	—
Доломит арзаканский	7,66	—	0,87— —2,76	30,82	20,90	—	—	43,97 47,21	—	—	—	—

№ п/п

1 2 3 4 5

*Временное сопротивление
сжатию кг/см²*

через 3 суток 50—80,
через 7 суток 60—100,
через 28 суток 70—160.

*Временное сопротивление
на разрыв кг/см²*

9,1—10,
13,7—14,0,
18—19,5.

Как видно из приведенных данных, смесь вулканических шлаков с известью, глиной и катализаторами при определенных условиях даст вяжущий материал с высокими механическими свойствами.

Для получения цемента с указанными выше свойствами, кроме подбора составляющих смесь материалов и их количественного соотношения, оказалось необходимым и выполнение ряда условий, как-то: тонкость и длительность совместного помола смеси и добавки воды в конце помола по методу Шенгофера.

Однако, нужно отметить, что не всегда удавалось получить однозначные результаты, особенно по механическим показателям; но, принимая наши исследования как основу, не трудно устранить эти непринципиальные затруднения, требующие лишь проверки данных результатов в заводских условиях.

Придавая этому вопросу практическое значение, считаем необходимым кратко остановиться на теории вопроса.

Как показали эксперименты, вулканические шлаки в мелкоизмолотом состоянии, будучи затворены водой, совершенно не склонны к самостоятельному твердению.

Так же установлено, что при совместном, достаточно тонком, помоле вулканического шлака с известью, при затворении водою тесто приобретает гидравлические свойства вяжущих, но еще далеко недостаточные для обычных строительных цементов. В связи с этим мы, как было отмечено выше, пошли по линии повышения активности вулканических шлаков путем введения активизаторов и применения метода пробуждения, повышающего прочность цемента.

Как выяснилось, при теснейшем смешении (правильном разминании), чтобы смесь приобрела вяжущее свойство, необходимо некоторое количество влаги. В этой связи не можем не остановиться несколько подробнее на весьма интересном явлении, известном под названием „пробуждение шлаков“.

Процесс пробуждения шлаков, по сути дела, заключается в следующем: металлургические неактивные шлаки подвергаются помолу в бегунах, в присутствии некоторого количества воды. Оказалось, что инертные шлаки становятся гидравлически активными веществами. Мы склонны думать, что в нашем случае мы имеем дело также с явлениями пробуждения, повидимому, в несколько ином виде. Не считая этого явления, являющегося единственной причиной активации наших шлаков, мы приписываем все же большую роль катализаторам в виде некоторых минеральных веществ. Более того, принимая, что добавленная вода в последней стадии помола в нашем

процессе проявляет себя как катализатор, мы можем приобщить явления „пробуждения“ к каталитическим процессам при твердении нашего теста.

Процесс возбуждения—активации инертных вулканических шлаков при помощи добавок гипса, доломита или плавикового шпата, по мнению Будникова, можно представить следующим образом.

На поверхности ангидрида, повидимому, образуются слабо устойчивые сложные гидраты типа—соль $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая распадается впоследствии на $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соль $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или же $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + p\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Последней нужно приписать повышение механических свойств шлаковых цементов. Параллельно этому процессу, обожженный при температурах диссоциации углекислый магний в составе цементного раствора претерпевает изменение аналогично окиси кальция.

Окись магния при соприкосновении с кремневой кислотой в присутствии воды дает $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Опыты показывают, что повышенный процент магнезии взамен извести не только не понижает механических свойств цемента, как это имеет место в случае портланд-цемента, а наоборот, повышает их. В шлаковые цементы можно ввести значительные количества сернокислого кальция, так как при образовании „Соли Деваля“* чувствуется недостаток свободной извести.

Аналогично действует и углекислый кальций, который вносится в состав цемента в виде недопала при обжиге известняка и доломита. Будников в этой связи допускает, что при необходимом количестве воды, образовавшийся в цементном растворе гель кремневой кислоты, вследствие сенсбилизации, коагулируется и вся масса уплотняется, твердеет.

В заключение отметим, что методы испытания полученного цементного теста мы приводили в соответствии с ОСТ-ами для шлаковых цементов. Вследствие общеизвестности этих методов мы не приводим их описания.

В ы в о д ы

1. Доказана возможность получения местного строительного дешевого цемента из вулканических шлаков.

2. Доказано, что несклонные к самостоятельному твердению вулканические шлаки при определенных условиях приобретают эти свойства.

3. Выяснено, что процент активаторов в данном случае несколько выше, чем принято у академика П. П. Будникова для цементов из металлургических шлаков.

4. Процесс „пробуждения“ шлаков, наблюдаемый Шенгофером в отношении инертных металлургических шлаков, наблюдается и при вулканических шлаках, но в меньшей степени.

* $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

5. Как все местные цементы, так и полученный нами цемент не обладает высокой способностью к магазинированию; поэтому он должен быть применен не позже одного месяца после изготовления.

6. Для практического внедрения полученного цемента необходимо заводское опробование.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 19 VI 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Веллер—Вулканич. осад. породы Армении, как гидравлич. добавки к портланд-цементу. Сб. научно-исслед. тр. НИС-а НКТП при СНК Арм. ССР, № 1, 1934.
2. С. М. Веллер—Вулканич. шлаки Ереванского р-на, как гидравлич. добавка. Фонды Арм. Геол. Упр. 1934.
3. И. Я. Мигей—Минеральное сырье*, № 11—12, стр. 1506, 1930.
4. А. Я. Старицин—О производстве бесклинкерного цемента из кислых шлаков. Цемент, 44—45, 1937.
5. П. П. Будников—К вопросу получения бесклинкерного цемента. Тр. Гос. план. комиссии УССР, 1931.
6. П. П. Будников—Технические новости, № 31, 1924.
7. П. П. Будников—Будиниство, № 3, 20—25, 1935.
8. Л. А. Кузнецов—Производство карбида кальция. Москва—Ленинград, 1940.
9. М. В. Дарбинян и сотр.—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки), № 6, 1946.

Ս. Մ. ՎԵԼԼԵՐ ԵՎ Ա. Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆԻ

ՀՐԱԲԻԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱՎԼԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում Հայկական ՍՍՌ հրաբխային խարամները բնութագրված են որպես էֆանագին հումք՝ տեղական կապակցող նյութ (ցեմենտ) ստանալու համար:

Նկատված է, որ մի շարք հրաբխային խարամներ որոշ պայմաններում կարող են ինքնուրույն կերպով պնդանալ և «արթնանալ», ինչպես այդ դեպքում է իներտ մետալուրգիական խարամների դեպքում:

Ստացված կապակցող նյութերն, ինչպես և այլ տեղական կապակցող նյութերը, երկար ժամանակ պահելու դեպքում կորցնում են իրենց կապակցող հատկությունները. ուստի նրանց կիրառությունը պիտի լինի անմիջապես՝ 10—20 օրվա ընթացքում:

Այս կապակցող նյութը մեծ մասշտաբներով կիրառելուն պիտի նախորդի գործնական փորձարկում:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

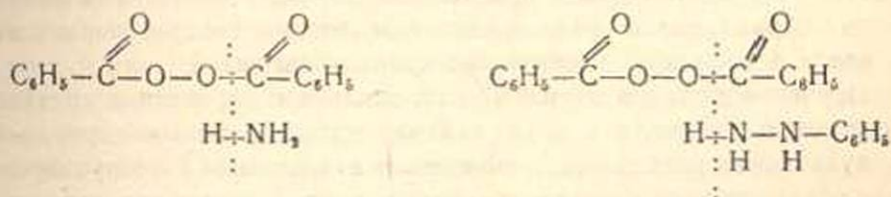
Член-корреспондент АН Армянской ССР С. П. Гамбарян
 и С. О. Сапонджян

Взаимодействие вторичных арил-алкиламинов
 с перекисями ацетила и бензоила

Ванино и Тиле [1] исследовали реакции перекиси бензоила с аммиаком и фенилгидразином. В первом случае продуктом реакции оказался бензойно-кислый аммоний, а во втором случае N-бензоил-фенилгидразин.

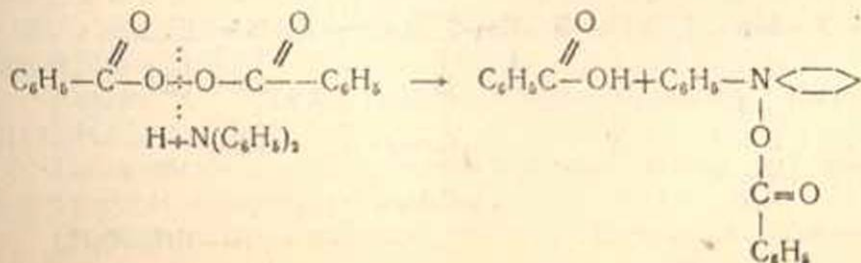
Гелиссен и Германс [2] получили бензамид взаимодействием перекиси бензоила с аммиаком.

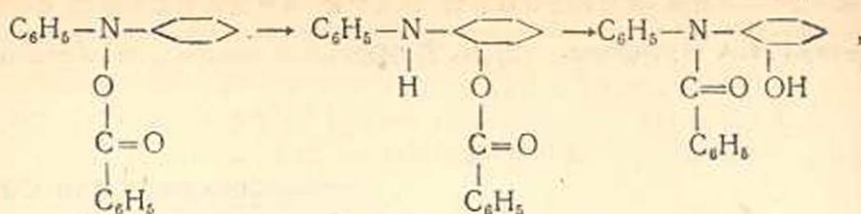
В этих реакциях перекись бензоила действует на аммиак и фенилгидразин как бензоилирующее средство, причем молекула его расщепляется не по месту перекисной связи:



Одним из нас [3] была проведена реакция перекисей ацетила и бензоила с дифениламином, причем было найдено, что молекулы перекисей разрываются по месту перекисной связи и образуются O-ацетил и соответственно O-бензоил-NN-дифенилгидроксиламины, которые, подвергаясь внутримолекулярным перегруппировкам, переходят в N-ацетил и N-бензоил-O-оксидифениламины.

Тогда же была предложена следующая схема реакции:





в дальнейшем подтвержденная на примерах взаимодействия перекиси бензоила со следующими вторичными алифатическими аминами: диэтиламином, дипропиламином, дибутиламином, дибензиламином и пиперидином [4]. Благодаря тому, что эти реакции не сопровождались последующими перегруппировками, могли быть изолированы соответствующие О-бензоил-N-диалкилгидроксиламины.

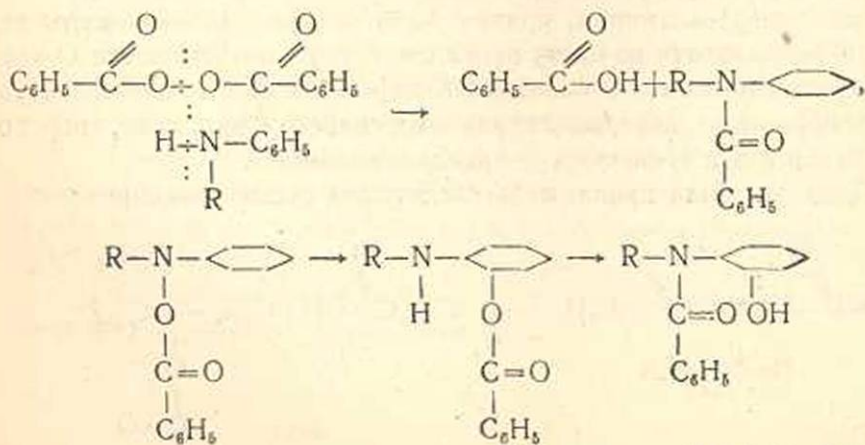
Аналогичные результаты были получены С. П. Гамбаряном и Л. З. Казаряном [5] при взаимодействии перекиси ацетила с диэтиламином, дипропиламином и пиперидином.

Взаимодействием перекиси бензоила с бензиламином С. П. Гамбарян, О. Я. Чалтыкян и А. Т. Бабаян получили О-бензоил-N-бензилгидроксиламин, показав тем самым, что и первичные амины реагируют с перекисями подобно вторичным аминам.

Наличие двух фенильных групп в дифениламин, как указано было выше, усложняет реакцию вторичными перегруппировками, которые не имеют места в случае алифатических аминов.

Представлялось интересным выяснить: будут ли иметь место вторичные перегруппировки при наличии в амине одной фенильной группы? С этой целью было исследовано взаимодействие перекисей ацетила и бензоила со вторичными арилалкиламинами.

Изучение реакции метил- и этил-авилина с перекисями ацетила и бензоила показало, что и при наличии одной фенильной группы в молекуле амина реакция сопровождается вторичными перегруппировками; образующиеся вначале производные гидроксиламина изомеризуются в N-алкил-N-ацил-О-аминофенолы:



Гидролизом N-этил-N-бензоил-O-аминофенола, образовавшегося при взаимодействии перекиси бензоила с этиланилином, был получен N-этил-O-аминофенол.

Взаимодействием метиланилина с перекисью бензоила получен N-метил-N-бензоил-O-аминофенол. Взаимодействием этиланилина с перекисью ацетила получен N-этил-N-ацетил-O-аминофенол.

Иное направление получила реакция метиланилина с перекисью ацетила. Нам не удалось получить ни N-метил-N-ацетил-O-аминофенола, ни O-ацетил-N-метил-N-фенилгидроксиламина; был получен с хорошим выходом N-метилацетанилид. Образование последнего можно объяснить аминлизом O-ацетил-N-метил-N-фенилгидроксиламина метиланилином, аналогично тому, как это имеет место в реакции бензиламина с перекисью бензоила [6].

Это объяснение нельзя, однако, считать окончательным, так как в ряду изученных нами до настоящего времени аминов, метиланилин является единственным амином, содержащим метильную группу. Для полного выяснения вопроса необходимо изучить взаимодействие перекиси ацетила с другими метилсодержащими аминами, что будет задачей дальнейших исследований.

Экспериментальная часть Этиланилин и перекись бензоила

К охлажденному до 0° раствору 6,05 г (50 м. моль) этиланилина в 50 г эфира было постепенно прибавлено 12,1 г (50 м. моль) тонко измельченной перекиси бензоила. Реакционная смесь нагрелась при этом до температуры кипения эфира и окрасилась в темно-красный цвет. В оставленной при комнатной температуре смеси перекись бензоила растворилась только после однодневного стояния. Реакционная смесь была обработана через двое суток. Для извлечения бензойной кислоты она вначале была взболтана с раствором двууглекислого натрия. Подкислением водного слоя 10%-ой соляной кислотой получено 8,17 г бензойной кислоты, что составляет 136% теоретического количества. Затем для извлечения N-бензоил-N-этил-O-аминофенола эфирный раствор был обработан 5%-ным раствором едкого натра. При этом получено 3,35 г (28% теоретического количества) вещества. Очищенный перекристаллизацией из метилового спирта (кипячение с животным углем) N-бензоил-N-этил-O-аминофенол представлял собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при 167°.

Анализ

0,1070 г вещ.: 6,5 мл N_2 , $T=21,4^\circ$. $P=671$ мм; 0,12015 г вещ. 0,32833 г CO_2 , 0,7033 г H_2O .

Найдено %: C 74,52; H 6,55; N 6,15. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 74,68; H 6,22; N 5,81.

После обработки едким натром эфирный раствор был выпарен; получено 5,41 г смолистых веществ.

Повторные опыты показали, что в тех случаях, когда реакцион-

ная смесь обрабатывается непосредственно после проведения реакции или на следующий день, N-бензоил-N-этил-O-аминофенол получается с меньшим выходом. При увеличении продолжительности стояния реакционной смеси сверх двух дней (до трех суток) заметных изменений в выходе не наблюдалось.

Опыты, проведенные при 0° и при обыкновенной температуре, дали одинаковые результаты. Кроме того, реакция проводилась в подогреваемом эфиром растворе. В этом случае было взято 3 г (24,8 м. моль) этиланилина и 6 г (24,8 м. моль) перекиси бензоила. Реакционная смесь была обработана через 2 дня так же, как в описанном выше опыте. Получено 1,52 г N-бензоил-N-этил-O-аминофенола, что составляет 34% теоретического количества, 4,28 г бензойной кислоты (142% теории) и 2,05 г смолистых веществ.

Омыление N-бензоил-N-этил-O-аминофенола. 0,5 г очищенного N-бензоил-N-этил-O-аминофенола кипятились в течение 4 часов с 50 мл соляной кислоты уд. веса 1,19. Выделившиеся при охлаждении реакционной смеси кристаллы были отфильтрованы. Получено 0,18 г (70% теории) бензойной кислоты.

Из выпаренного на водяной бане фильтра получен солянокислый O-аминофенол, плавившийся при 220°, что соответствует литературным указаниям [7].

К солянокислому O-аминофенолу, с целью выделения свободного основания, было прибавлено рассчитанное количество едкого натра и продукт экстрагирован эфиром. После удаления эфира получено свободное основание, плавившееся при 104° [8].

Метиланилин и перекись бензоила

К охлажденному до -10° раствору 2 г (18,7 м. моль) метиланилина в 30 мл эфира в течение получаса постепенно прибавлено 4,52 г (18,64 м. моля) перекиси бензоила. Температура реакционной смеси поднялась при этом до 4°, и смесь окрасилась в темный цвет.

После четырехдневного стояния смесь была обработана концентрированным раствором двууглекислого натрия. При подкислении промывного раствора 10%-ной соляной кислотой получено 0,18 г бензойной кислоты.

Эфирный раствор был обработан затем 5%-ным раствором едкого натра. Щелочная вытяжка была нейтрализована соляной кислотой и экстрагирована эфиром. После удаления эфира получено 1,6 г (15% теоретического количества) N-бензоил-N-метил-O-аминофенола с температурой плавления 159—160° [9].

Эфирный раствор, оставшийся после выделения продуктов реакции, был выпарен; получено 0,25 г смолистых веществ.

В опыте, проведенном при температуре 0°, из 2 г метиланилина и 4,5 г перекиси бензоила получено 16,5 г (38,86% теоретического количества) N-бензоил-N-метил-O-аминофенола, 2,35 г (103,54%) бензойной кислоты и 1,3 г смолистых веществ.

В аналогичном опыте, проведенном при комнатной температуре (18°), получено 0,6 г (15,15% теоретического количества) N-бензоил-N-метил-O-аминофенола, 2,2 г (96% теории) бензойной кислоты и 1,35 г смолистых продуктов. При обработке реакционной смеси после двухдневного стояния выхода были ниже.

Этиланилин и перекись ацетила

К эфирному раствору 2 г (16,62 м. моль) этиланилина был постепенно прибавлен эфирный раствор 3 г перекиси ацетила. Реакционная смесь была вначале охлаждена до -12° , но температура ее постепенно повысилась до $3-4^{\circ}$. Раствор окрасился в темно-красный цвет. После двухдневного стояния реакционная смесь была обработана раствором двууглекислого натрия до полного удаления уксусной кислоты. После этого эфирный раствор был обработан 10%-ным раствором углекислого натрия и затем — 5%-ным раствором едкого натра. При подкислении этих растворов 10%-ной соляной кислотой выделилось из первого раствора 0,45 г, а из второго — 0,25 г N-ацетил-N-этил-O-аминофенола. Всего получено 0,7 г (23,72% теоретического количества) вещества. Многократно перекристаллизованный из водного спирта N-ацетил-N-этил-O-аминофенол плавился при $129-130^{\circ}$.

Анализ:

0,1092 г вещ.: 0,2698 г, CO_2 ; 0,0718 г H_2O .

0,0678 г вещ.: 5,4 мл N_2 , $T=14^{\circ}$; $P=675$ мм.

Найдено %: C 67,389; H 2,98; N 8,35.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено %: C 67,039; H 7,26; 7,82.

N-Ацетил-N-этил-O-аминофенол хорошо растворим в эфире, спирте и хлороформе, мало растворим в этилацетате и нерастворим в петролейном эфире.

При выпаривании эфирного раствора, освобожденного от уксусной кислоты и N-ацетил-N-этил-O-аминофенола, получено 9,95 г смолистых веществ.

Опыты с использованием больших количеств перекиси ацетила дали меньший выход N-ацетил-N-этил-O-аминофенола, а количество смолистых веществ увеличилось.

При проведении опытов в среде углекислого газа заметных изменений в выходах не наблюдалось.

Метиланилин и перекись ацетила

К охлажденному до -5° раствору 2 г (18,7 м. моль) метиланилина в 30 мл эфира постепенно прибавлен раствор 3 г перекиси ацетила в эфире. В течение реакции температура повысилась до 3° и смесь окрасилась в темно-красный цвет.

После трехдневного стояния смесь, для удаления уксусной кис-

лоты, была обработана двууглекислым натрием, а затем 5%-ным раствором едкого натра. Из последнего после подкисления соляной кислотой и экстрагирования бензолом получен N-метилацетанилид. Это же вещество получено при выпаривании основного эфирного раствора. Всего получено 2.52 г (90,64% теоретического количества). N-метилацетанилида с темп. плавления 98—99° [10].

Опыты, проведенные при -10° и 8° , привели к получению того же вещества. N-Метил-N-ацетил-O-аминофенола не удалось получить несмотря на изменение условий реакции (количество реагентов, температура и др.).

Выводы

1. Изучены реакции вторичных арил-алкиламинов с перекисями ацетила и бензоила.

Установлено, что образующиеся вначале содержащие фенильную группу производные гидроксиламина подвергаются перегруппировке, с образованием N-ацил-N-алкил-O-аминофенолов.

2. Получены и описаны новые соединения: N-бензоил-N-этил-O-аминофенол и N-ацетил-N-этил-O-аминофенол.

3. Показано, что при взаимодействии метиланилина с перекисью ацетила вместо ожидаемого N-ацетил-N-метил-O-аминофенола образуется метилацетанилид.

Поступило 26 V 1949.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Vanino und E. Thiele—Ber., 29, 1725, 1896.
2. H. Gelissen und P. H. Hermans—Ber., 59, 3036, 1926.
3. S. P. Gambarjan—Ber., 42, 4003, 1909.
4. S. P. Gambarjan—Ber., 59, 1775, 1925.
5. С. П. Гамбарян и Л. З. Казарян.—Ж О Х XIV, 249, 1934.
6. Ս. Պ. Դամբարյան, Օ. Լ. Չամբրիկյան, Ա. Թ. Բաբայան.—Տեղեկագիր ՀՍՀՀ Գիտ. Բնագիտության, 1931 թ.
7. Lies Shedden—J. Chem. Soc., 83, 754, 1903.
8. Seidel—J. Pr. (2) 42, 449, Ann. 1890.
9. Raneom—J. Am. Chem. Soc., 23, 34, 1900.
10. Staedel—Ber. 1947, 1886; Hepp—Ber. 10, 328, 1877.

Ս. Պ. Ղամբարյան
Հայկական ՍՍՌ-ի ԳԱ քղրակից անդամ

Եվ Ս. Հ. Ստպոնջյան

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՐԻԼ-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՑԵՏԻԼԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈԻԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Ուսումնասիրված են արիլ-և ալկիլ-երկրորդային ամինների ռեակցիաներն ալկիլ-և բենզոիլի պերօքսիդների հետ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ընթացքում ստացվող ֆենիլ խումբ պարունակող հիդրոքսիլամինի արտածյալները ենթարկվում են վերախմբավորման՝ առաջացնելով N-ալկիլ-N-ալկիլ-օրթո-ամինոֆենոլ:

2. Նկարագրված են հետևյալ նոր միացությունները՝ N-էթիլ-N-բենզոիլ-օրթո-ամինոֆենոլ և N-էթիլ-N-ալկիլ-օրթո-ամինոֆենոլ:

3 Պարզված է, որ մեթիլանիլինի և ալկիլի պերօքսիդի փոխազդեցությամբ ստացվող N-մեթիլ-N-ալկիլ-օրթո-ամինոֆենոլի փոխարեն ստացվում է N-մեթիլալկիլ-օրթո-ամինոֆենոլ:

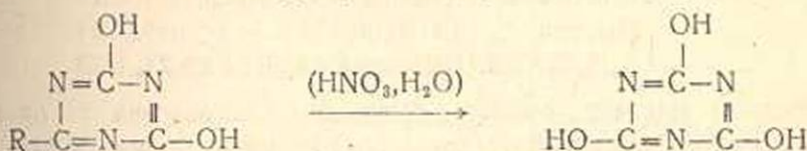
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Т. Дангян и О. Д. Аванесова

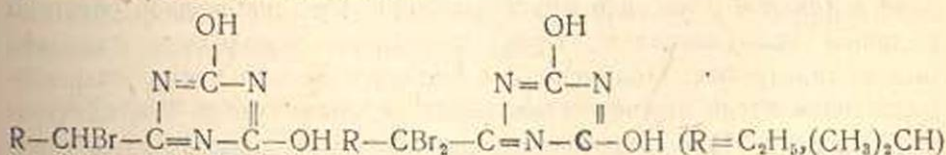
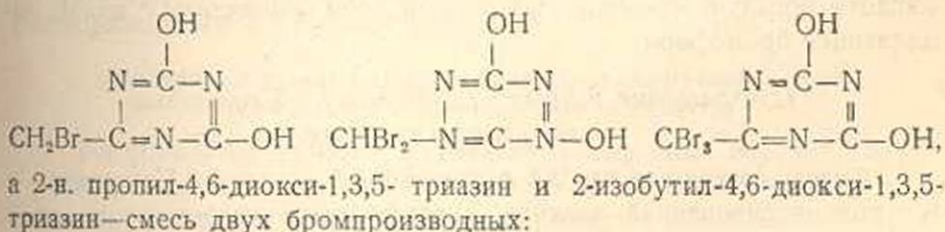
Исследование продуктов превращения 2-метил- 2-н.
 пропил-и 2-изобутил-4-окси-6-амино-
 1, 3, 5-триазинов

2-метил-2-пропил- и 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5 триазины, описанные в литературе, были получены одним из нас новым способом — из дициандиамида и соответствующих кислот [1]. Для доказательства их структуры нами была предпринята настоящая работа.

Как известно, аминокситриазины при нагревании с серной кислотой превращаются в диокситриазины. Эта же реакция нами была осуществлена с более лучшими выходами с помощью соляной кислоты. Полученные диокситриазины под действием азотной кислоты были превращены в циануровую кислоту



Диокситриазины в бромной воде образовали нерастворяющиеся в воде бромпроизводные: 2-метил-4,6-диокси-1,3,5 триазины—смесь трех бромпроизводных:



Трибромпроизводное 2-метил-4,6-диокси-1,3,5 триазина при нагревании с водой гидролизуетсся с образованием бромформа.

Хлоргидраты диокситриазинов не растворяются в концентрированной соляной кислоте и хорошо растворяются в воде. При выпав-

ривании водного раствора на водяной бане теряют хлористый водород, образуя соответствующие диокситриазины.

Экспериментальная часть

Получение 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина из 2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина с помощью соляной кислоты

6,2 г 2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина в течение 5 часов нагревались с 60 мл концентрированной соляной кислоты в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Затем содержимое колбы в холодном состоянии было отфильтровано. Полученное вещество растворено в холодной воде и вторично отфильтровано; фильтрат был выпарен. Остаток был подвергнут фракционной кристаллизации. Выделено 4 г 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина в чистом виде; т. пл. 275—276°. Выход 64,5% теоретического из расчета на исходный триазин. Тот же диокситриазин нами был получен по описанному в литературе способу (с помощью серной кислоты) [2], причем выход, как это указано в литературе, значительно низкий по сравнению с выходом в случае нашего метода с соляной кислотой.

Определение хлора в солянокислом 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазине по методу Кариуса.

0,1110 г вещества; 0,0938 г AgCl.

Найдено %: Cl 20,90.

$C_4H_6O_2N_3Cl$. Вычислено %: Cl 21,71.

Водный раствор 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина с бромной водой образует обильный осадок с содержанием брома 54,54%. Не плавится; при кипячении с водой частично разлагается на бромформ и циануровую кислоту.

2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазин в среде бромистоводородной кислоты образует бромное производное, при кипячении с водой выделяющее бромформ.

Превращение 2-метил-1,6-диокси-1,3,5-триазина в циануровую кислоту.

Смесь, состоящая из 3,5 г 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и 6 г концентрированной азотной кислоты была нагрета на водяной бане в течение 3 часов в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Продукт реакции в холодном состоянии был отфильтрован. Получено 3 г вещества белого цвета, охарактеризованная после перекристаллизации из горячей воды как циануровая кислота. При нагревании разлагается с образованием паров циановой кислоты, с концентрированным раствором едкого натра образует трехзамещенную соль, не растворимую в концентрированном растворе едкого натра. Выход составил 85,7% теоретического.

Процентное содержание натрия в полученной соли определялось

прокаливанием соли в муфельной печи до образования золы, обработкой последней несколькими каплями концентрированной серной кислоты и нагреванием сначала на слабом, потом на сильном огне, вторичной обработкой 1—2 каплями серной кислоты и нагреванием в муфельной печи до постоянного веса.

А н а л и з:

0,2345 г вещества; 0,2563 г Na_2SO_4
Найдено %: Na 35.39
 $\text{C}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}_2$. Вычислено %: Na 35.38

Получение хлоргидрата 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина

Реакционная смесь, состоящая из 29 г 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина и 225 мл соляной кислоты, нагревалась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником в течение 5 часов. Образовалась желтая прозрачная жидкость, по охлаждении которой выпали желтые кристаллы хлоргидрата 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина—16 г, что составляет 44,4% теоретического выхода (из расчета на исходный триазин).

А н а л и з:

0,1002 г; 0,1034 г вещества; 0,0720; 0,0756 г AgCl .
Найдено %: Cl 17.78; 18.08.
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 18.53.

Получение 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина

15 г полученного хлоргидрата 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина было растворено в дистиллированной воде и отфильтровано. Из фильтрата после выпаривания выделилось 12 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина белого цвета с т. пл. 230—233° и хорошо растворяющегося в холодной воде.

2-н-пропил-4,5-диокси-1,3,5-триазин-из 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина с помощью серной кислоты.

2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазин также был получен аналогично получения 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триамина с помощью серной кислоты. Взято: 5 г 2-н-пропил-4-окси-6-амино-1,3,5-триамина и 10 мл концентрированной серной кислоты. Получено: 0,2 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина с т. пл. 230—233°.

Бромпроизводное 2-норм. пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина.

При прибавлении водного раствора 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триамина к водному раствору брома образовался желтый осадок с т. пл. 180—182°. Полученное бромпроизводное не разлагалось в горячей воде. Так, смесь 3,5 г бромпроизводного и 30 мл воды кипятилась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным

холодильником в течение 2 часов и была отфильтрована; оставшееся на фильтре вещество охарактеризовалось как исходное вещество с т. пл. 180—182°.

А н а л и з:

0,1164 г вещества; 0,1188 г AgBr.

Найдено %: Br—43,12

$C_6H_8O_2N_3Br$. Вычислено %: Br 33,60

$C_6H_7O_2N_3Br_2$. Вычислено %: Br 51,0

Получение циануровой кислоты 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и азотной кислоты

Из 4 г 2-н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазина и 8 г азотной кислоты описанным выше способом было получено 2 г циануровой кислоты. Выход—60,6% теоретического из расчета на 2 н-пропил-4,6-диокси-1,3,5-триазин.

Получение хлоргидрата 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина из 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазина с помощью соляной кислоты.

Хлоргидрат 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина был получен по способу получения хлоргидрата 2-метил-4,6-диокси-1,3,5-триазина.

Смесь 10 г триазина и 70 мл соляной кислоты нагревалась в круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником. Вскоре в реакционной колбе образовалась прозрачная желтоватая жидкость, на поверхности которой плавали частички сероватого вещества. После пятичасового нагревания содержимое колбы в горячем состоянии было отфильтровано. По охлаждении из фильтрата выпали белые кристаллы весом 3 г. Фильтрат был выпарен досуха, образовавшееся сероватое вещество было промыто концентрированной соляной кислотой и опять выделен хлоргидрат весом 2 г. Выход всего 5 г, что составляет 43,3% из расчета на триазин.

Хлоргидрат хорошо растворяется в воде; с азотнокислым серебром образует белый осадок.

Получение 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина

2,2 г хлоргидрата диокситриазина было растворено в дистиллированной воде, отфильтрована, а фильтрат выпарен. Осталось белое кристаллическое вещество—2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазин с т. пл. 248—249°. Выход количественный.

Бромпроизводное 2-изобутил-4,6-диокси-1,3,5-триазина

К небольшому количеству диокситриазина, растворенному в воде, был прилит водный раствор брома и смесь была оставлена на ночь. Образовались желтоватые игольчатые кристаллы, после фильтрации и высушивания—белого цвета; точка плавления 188—189°.

Анализ смеси бромпроизводных:

0,1422 г вещества; 0,1479 г AgBr.

Найдено %: Br 44,58.

 $C_7H_{10}N_3O_2Br$. Вычислено %: Br 32,36. $C_7H_9N_3O_2Br_2$. Вычислено %: Br 48,92.

Из 2 г диокситриазина и 10 г концентрированной азотной кислоты было получено 0,7 г циануровой кислоты.

В ы в о д ы

1. 2-метил-2-н-пропил-и 2-изобутил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазины с помощью соляной кислоты были превращены в соответствующие диокситриазины.

2. Полученные диокситриазины при нагревании с азотной кислотой образовали циануровую кислоту.

3. Диокситриазины с водным раствором брома образовали нерастворимые в воде бромпроизводные.

4. Водные растворы хлоргидратов триазинов при выпаривании на водяной бане теряют хлористый водород, образуя соответствующие диокситриазины.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 22 VI 1949.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян—ДАН Арм. ССР № 4, 107, 1946.
2. Nencki—Ber. IX, 234.

Մ. Յ. Դանգյան եւ Օ. Դ. Ավանեսովա

2-ՄԵԹԻԼ-2-Ն-ՊՐՈՊԻԼ- ԵՎ 2-ԻԶՈՒԲՈՒՏԻԼ-4-ՕՔՍԻ-6-ԱՄԻՆՈ-
1,3,5-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Դրականությամբ մեջ նկարագրված 2-մեթիլ-2-ն-պրոպիլ- և 2-իզո-
բուտիլ-6-օքսի-6-ամինո-1,3,5-տրիազիններ Մ. Տ. Դանգյանն ստացել է
նոր եղանակով՝ դիցիանդիամիդից և համապատասխան թթուներից: Այդ
միացությունների կառուցվածքն ապացուցելու նպատակով ձեռնարկվել է
ներկա աշխատանքը:

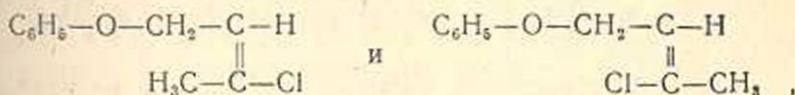
2-մեթիլ-2-ն-պրոպիլ-և 2-իզոբուտիլ-4-օքսի-6-ամինո-1,3,5-տրիազին-
ներն ազատ թվի օգնությամբ փոխարկվել են համապատասխան դիօք-
սիտրիազինների: Ղեկընդունող ազդեցության թթվի հետ տաքացնելիս դո-
քսանոլ ևն ցրանուրաթթու, իսկ ջրում լուծված բրոմի հետ դոքսանոլ ևն
ջրում անլուծելի բրոմածանցյալներ: Տրիազինների քլորհիդրատների ջրա-
յին լուծույթները ջրային բաղնիքի վրա գոլորշիացնելիս կորցնում են
քլորաջրածին, դոքսանոլով համապատասխան դիօքսիտրիազիններ:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян

Получение стереоизомерных хлорбутениловых соединений. II. Стереоизомеры гваякол-бензил- и октил-[3 хлор-2-бутен]-илового эфиров*

В предыдущей нашей работе [1] сообщалось о получении стереоизомеров фенил-[3-хлор-2-бутен]-илового эфира из фенола и 1,3-дихлорбутена-2:



из коих один изомер—высококипящий—был описан нами впервые.

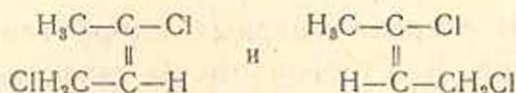
Желая выяснить вопрос—образует ли 1,3-дихлорбутен-2 стереоизомерные эфиры также и с другими соединениями, содержащими спиртовой гидроксил, мы провели опыты с одним из замещенных фенолов—гваяколом, с простейшим ароматическим спиртом—бензиловым и с одним из спиртов жирного ряда—октанолом-1. Для всех трех соединений были получены пары стереоизомерных хлорбутениловых эфиров. При этом было установлено, что стереоизомерные хлорбутениловые эфиры гваякола и бензилового спирта, как и в случае фенола [1], получаются легко, при всех опытах, высококипящие изомеры которых, как и в случае фенола, при нагревании легко переходят в низкокипящие формы. В случае же октилового спирта получение стереоизомерных пар эфиров удастся не при всех опытах: высококипящий изомер значительно легче, чем в предыдущих случаях, переходит в низкокипящую форму, чем и следует, видимо, объяснить частый неуспех в получении стереоизомерных пар эфира этого спирта. Все же нам удалось получить и охарактеризовать изомерные пары также октокси-3-хлорбутена-2.

Все полученные нами стереоизомерные пары эфиров, в том числе и фенола, отличаются не только константами, приведенными при описании опытов, но еще и двумя свойствами: а) низкокипящий изомер при перегонке бывает почти бесцветным и медленно окрашивается со временем, в то время как высококипящий изомер начинает окрашиваться уже при перегонке, а при продолжительном стоянии

* Доложено на сессии молодых научных работников Химического Института Академии Наук Армянской ССР 17/XI—1948 г.

окрашивается сильнее низкокипящего изомера. Предварительная промывка продукта реакции фенола и гваякола раствором соды не меняет картину. б) При окислении раствором перманганата калия высококипящий изомер окисляется значительно легче низкокипящего изомера, так что приходится в этом случае окисление вести осторожно (в водно-ацетоновом растворе).

Образование этих стереоизомерных эфиров можно объяснить или наличием обоих стереоизомеров в исходном 1,3-дихлорбутене-2:



или же, в случае наличия в дихлориде только одного изомера, условиями опыта.

Для выяснения этого вопроса дважды перегнанный при 680 мм 1,3-дихлорбутен-2 с т. кип.—124—127° был дважды подвергнут перегонке в вакууме с помощью двухметровой колонки, наполненной битым стеклом.

Из-за несовершенства колонки нам, правда, не удалось стереоизомерные дихлориды получить в чистом виде, но все же они были отделены друг от друга в значительной степени (т. кип. I изомера 51°/52 мм, II—53°/52 мм), что было доказано проведенными с каждым из них в отдельности опытами по получению эфиров фенола и гваякола: в то время, как при всех опытах, проведенных с неразогненным дихлорбутеном и фенолом, гваяколом, бензиловым и октиловым спиртами стереоизомерные пары получаются в равных, или почти равных количествах (несколько меньший процент выхода высококипящего изомера по сравнению с выходом низкокипящего изомера следует объяснить, повидимому, его частичным превращением в низкокипящий изомер при перегонке), в опытах с низкокипящим дихлоридом и гваяколом получена, главным образом, низкокипящая фракция гваякол-[3-хлор-2-бутен]-илового эфира—73,1% от всего выхода эфира, а из вышекипящей фракции дихлорида и гваякола—главным образом, высококипящая форма эфира—66,1% общего выхода.

По прошествии трех месяцев обе фракции дихлорида перегнались при одной и той же температуре, а с гваяколом обе фракции в отдельности дали оба стереоизомерных эфира в равных количествах, как в случае с неразогненным дихлоридом. Следовательно, в обоих фракциях дихлорида, по истечении некоторого времени, восстанавливалось равновесное состояние смеси изомеров.*

* О наличии обоих изомерных форм в 1,3-дихлорбутене-2 и о способности перехода при нагревании кипящего выше изомера в низкокипящий сообщается также в совсем недавно опубликованной L. F. Hatch и S. G. Ballin статьях в J. Am. chem. Soc., 71, 1039, и 1041, 1949.

Аналогичное поведение было наблюдеено Вислиценусом для 2-бромбутена-2 и Лепинглем для 1-бромбутена-1.

Высококипящий изомер 2-бромбутена-2, принятый Вислиценусом [2] за транс-форму, а Пфеффером [3]—за цис-изомер, при повторной перегонке или при долгом стоянии при обыкновенной температуре, и особенно быстро—в присутствии бромистого водорода и на свету [4], превращался в низкокипящий изомер. При воздействии солнечных лучей, в присутствии небольшого количества брома, он превращался в равновесную смесь, содержащую около 83% транс-формы [5].

Точно так же высококипящий изомер 1-бромбутена-1, принятый Лепинглем [6] за транс-форму, под действием солнечного света, в присутствии брома, частично превращался в низкокипящий изомер и в конце концов получалась равновесная смесь обеих форм, содержащая примерно 40% низкокипящего изомера.

Низкокипящий изомер 2-бромбутена-2, принятый Вислиценусом за цис-, а Пфеффером за транс-изомер, при долгом стоянии, особенно на свету и еще легче—в присутствии незначительного количества свободного бромистого водорода, частично превращается в высококипящий изомер [4]. Таким же образом низкокипящий (цис-) изомер 1-бромбутена-1 на солнечном свету и в присутствии брома частично превращается в высококипящую форму и в конце концов получается равновесная смесь, примерно с 60%-ым содержанием высококипящего изомера [6].

Заслуживает внимания еще и то сообщение Лепингля, что отделение элементов бромистого водорода от высококипящего изомера 1-бромбутена-1 с помощью спиртового раствора едкого кали происходит в восемь раз медленнее, чем от низкокипящего изомера. По данным же Вислиценуса и Шмидта [4] при одночасовом кипячении высококипящего изомера 2-бромбутена-2 с 15%-ым спиртовым раствором 1 грамма едкого кали только около 5,7% отщепляют элементы бромистого водорода, образуя бутин-2, в то время как низкокипящий изомер в тех же случаях превращается в бутин-2 полностью.

Неодинаковая легкость отщепления элементов хлористого водорода наблюдена и нами при обработке наших изомерных эфиров спиртовым раствором щелочи, о чем мы напомним в следующей статье из этой серии.

Как полученные нами стереоизомерные пары эфиров, так и отделенные друг от друга фракции 1,3-дихлорбутена-2 отличаются также цветом и способностью окрашиваться со временем: низкокипящая фракция дихлорида при перегонке почти бесцветная, при долгом (1 год) хранении на рассеянном свету окрашивается мало (в желтый цвет). Высококипящая же фракция при перегонке светло-желто-зеленоватого цвета, при хранении быстро окрашивается сначала в желтый, затем в коричневый цвет.

Таким образом, несмотря на несовершенство нашей колонки, разгонка 1,3-дихлорбутена-2 с ее помощью, все же дала результат, позволяющий дать положительный ответ на вопрос о наличии в нем изомерных пар, при чем, повидимому, в равных количествах. Каждый из изомеров при хранении в отдельности через некоторое время частично превращается в другой изомер, образуя, таким образом смесь обоих форм, восстанавливая равновесное состояние.

Экспериментальная часть

1. *Получение стереоизомерных гваякол-[3-хлор-2-бутен]-оловых эфиров.* К смеси 75 г гваякола и 40 г едкого кали в круглодонной колбе было прибавлено 100 мл воды, затем через капельную воронку медленно, при постоянном встряхивании, прибавлено по каплям 76 г 1,3-дихлорбутена-2, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 65–70°. По прибавлении всего дихлорида встряхивание смеси продолжалось еще полчаса. Затем к реакционной смеси было прибавлено около 100 мл воды и взболтано. По удалении водного слоя продукт был высушен безводным сульфатом натрия и перегнан в вакууме. Получены фракции:

I.—т. к. 83–85° при 11 мм—не прореагировавший гваякол—9,8 гр;

II.—т. к. 143–146° при 11 мм—32,8 г;

III.—т. к. 153–157° при 11 мм—24,6 г.

Вторая и третья фракции были перегнаны вторично. При этом II фракция перегналась при 145–146° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5422$; $d_4^{20}=1,1561$. Бесцветная, через день слабо розового цвета.

Найдено (по Расту) $M=214,19$; $MR_D=58,56$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl \cdot \frac{1}{2}F_4$. Вычислено $M=212,5$. $MR_D=56,84$.

В литературе не описано.

Определение хлора по Кариусу:

0,1120 г вещества; 0,0766 AgCl.

Найдено %: Cl 16,93.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,67.

III фракция при вторичной перегонке кипела при 153,5–154° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5505$; $d_4^{20}=1,1727$. Светло-розового цвета.

Найдено: (по Расту) $M=213,6$; $MR_D=57,77$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl \cdot \frac{1}{2}F_4$. Вычислено: $M=212,5$; $MR_D=56,84$.

В литературе не описано.

Определение хлора по Кариусу:

0,1060 г вещества; 0,0716 г AgCl.

0,1016 г , 0,0678 г ,

Найдено %: Cl 16,71; 16,52.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Вычисленно %: Cl 16,67.

Вторая фракция (низкокипящий изомер) составляет 57,14% общего выхода обоих изомеров.

Кипящая выше третья фракция, как и в случае с более высококипящей фракцией 1-фенокси-3-хлор-2-бутена, после непродолжительного нагревания кипит при более низкой температуре, а именно—при температуре кипения второй фракции. Эта изомеризация не может быть Клайзеновской перегруппировкой, как это было доказано в случае с 1-фенокси-3-хлор-2-бутена [1], ибо в этом случае должно было иметь место повышение температуры кипения, а не снижение. Окисление обоих изомеров также подтверждает это.

Окисление изомеров. I. 4,6 г первого (низкокипящего) изомера окислено прибавлением раствора 6,9 г перманганата калия и 70 мл воды в течение 3 ч. и оставлением смеси на ночь. После отфильтрования фильтрат был упарен до половины его первоначального объема и подкислен соляной кислотой. Выпавшие плоские игольчатые кристаллы после перекристаллизации из воды плавилась при 120—122°.

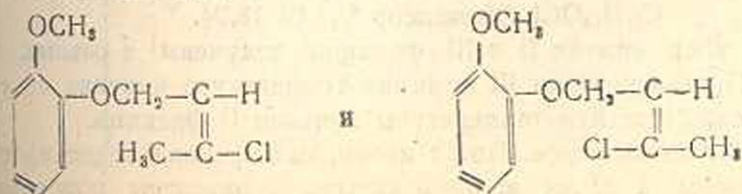
Температура плавления гваяколгликолевой кислоты, по данным Ауверса и Хаймана [7] 121°, по данным Кутоло [8] 120°.

II. Второй (высококипящий) изомер был окислен таким же образом (10%-ым раствором перманганата калия). Однако окисление при этом протекало чрезвычайно быстро и идентифицировать продукт окисления не удалось. То же самое имело место при окислении продукта 10%-ым раствором перманганата калия в водноацетоновом растворе. Ввиду этого окисление было проведено в водно-ацетоновом растворе 3,2%-ым раствором KMnO_4 : к 3,19 г вещества в водноацетоновом растворе был прибавлен раствор 4,8 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 3 ч. и последующим оставлением смеси на ночь.

После отфильтрования, упаривания фильтрата, подкисления его разбавленной серной кислотой, экстрагирования эфиром, промывки экстракта 5%-ым раствором соды и подкисления разбавленной серной кислотой выпали плоские, игольчатые кристаллы, плавившиеся после перекристаллизации из воды при 120—122°.

Таким образом окислением обоих изомеров получена гваяксинусная кислота, что указывает, как и в случае изомеров 1-фенокси-3-хлор-2-бутена, на отсутствие среди изомеров замещенного гваякола и, наоборот, подтверждает, что оба полученных изомера—эфирные соединения.

Следовательно из гваякола и 1,3-дихлорбутена-2 получены стереоизомерные хлоркритиловые эфиры гваякола—гваяжокси-[3-хлор-2-бутен]-иловые эфиры:



2. Получение стереоизомерных бензилокиси-[3-хлор-2-бутен]-иловых эфиров. К 27 г (0,25 моля) бензилового спирта было прибавлено 14 г порошкообразного едкого кали. К алкоголяту медленно, при постоянном взбалтывании было прибавлено через капельную воронку 31,3 г 1,3-дихлорбутена-2. По прибавлении всего дихлорида взбалтывание продолжалось еще минут двадцать. Затем было прибавлено около 100 мл воды и взболтано. По удалении водного слоя продукт был высушен безводным сернокислым натрием и перегнан в вакууме. По удалении непрореагировавшего дихлорида были получены фракции:

I.—кипящая при 98—106° при 16 мм—непрореагировавший бензиловый спирт—13 г;

II.—кипящая при 128—130° при 16 мм—светложелтого цвета 7,5 г;

III.—кипящая при 137—138° при 16 мм—желтого цвета—7,0 г.

Выход эфира (II и III фр. вместе взятых)—57% от теории, а изомеров: низкокипящего—51,72%, высококипящего—48,28% от общего выхода.

При проведении опытов с удвоенными количествами исходных материалов выход обеих фракций соответственно удваивается.

Обе фракции были перегнаны вторично:

II фракция перегналась при 121—122° при 11 мм;

$n_D^{20}=1,5235$; $d_4^{20}=1,0721$; слабо желтого цвета.

Найдено: (по Расту) $M=194,7$; $MR_D=55,52$.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено: $M=196,5$; $MR_D=55,3$.

Анализ хлора по Кариусу:

0,1046 г вещества: 0,0746 г $AgCl$.

0,1150 г " " 0,0826 г $AgCl$.

Найдено%: Cl 17,76; 17,64.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 18,04.

III фракция перегналась при 128—129° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5258$; $d_4^{20}=1,0784$; желтого цвета.

Найдено: (по Расту) $M=196,92$; $MR_D=56,3$.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено: $M=196,5$; $MR_D=55,3$.

Анализ хлора по Кариусу:

0,1258 г вещества: 0,0930 г $AgCl$.

0,1082 г " " 0,0802 г $AgCl$.

Найдено %: Cl 18,30; 18,38.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 18,04.

При всех опытах II и III фракции получены в равных количествах. При нагревании III фракции температура кипения ее также понижается, достигнув температуры кипения II фракции.

Окисление изомеров. По 3 г изомерных эфиров в отдельности были растворены в 20 мл водного ацетона и окислены прибавлением

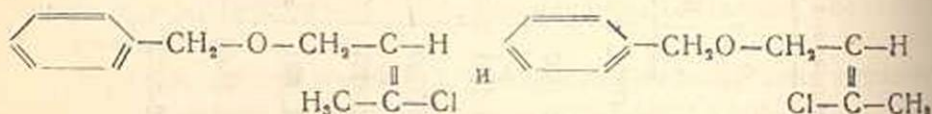
Константы стереоизомерных хлорбутениловых эфиров

Ф о р м у л а	Темпера- тура кипения °C	Давл. мм	n_D^{20}	d_4^{20}	M		MR _D		Определение со- держания хлора	
					Найдено	Вы- числ.	Найдено	Вы- числ.	Найдено	Вы- числ.
 -O-CH ₂ -CH=CCl-CH ₃	120—120,5	12	1,5357	1,1094	183,1		51,44		19,23;19,12	
	137—137,5	"	1,5537	1,1537	182,65	182,5	51,38	50,70	19,19	19,22
 -OCH ₃ -OCH ₂ -CH=CCl-CH ₃	145—146	11	1,5422	1,1561	214,19		58,56		16,93	
	153,5—154	11	1,5505	1,1727	213,6	212,5	57,77	56,84	16,71;16,52	16,67
 -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CCl-CH ₃	121—122	11	1,5235	1,0721	194,7		55,52		17,76;17,64	
	128—129	"	1,5258	1,0784	196,92	196,5	56,3	55,3	18,30;18,38	18,04
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CClCH ₃	115	8	1,4508	0,9130	219,3		64,43			
	122—122,5	"	1,4510	0,9233	218,69	218,5	64,21	63,54		

раствора 5 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 2 ч. при постоянном взбалтывании и последующем оставлении смеси на ночь. Высококипящий изомер окисляется с большой скоростью. После отфильтрования, частичного упаривания фильтратов и подкисления их разбавленной серной кислотой выделились белые кристаллы. Они были экстрагированы эфиром, экстракт был промыт 10%-ым раствором соды и подкислен серной кислотой. Выпавшие белые, хлопьевидные кристаллы после перекристаллизации из воды плавилась при 121—121,5°. Смешанные вместе образцы плавилась при 121—122°.

Температура плавления бензойной кислоты 121—122°. Смешанная проба с заведомо чистой бензойной кислотой не показала депрессии.

Таким образом, окислением обоих изомеров получена бензойная кислота, что подтверждает то, что оба изомера являются стереоизомерами 1-бензоокси-3-хлорбутена-2:



3. *Получение стереоизомерных октокси-[3-хлор-2-бутен]-иловых эфиров.* К 78 г октанола-1 было прибавлено 37 г порошкообразного едкого кали; затем медленно прилит 71 г 1,3-дихлорбутена-2. Имея в виду легкий переход высококипящего изомера в низкокипящий, реакция проводилась по возможности осторожно, не давая сильно разогреться реакционной смеси.

Перегонкой в вакууме получены:

I фракция—непрореагировавший октонол.

II фракция—кипящая при 115° при 8 мм; $n_D^{20} = 1,4508$; $d_4^{20} = 0,91307$.

24 г (52,74% общего выхода эфира).

Найдено: (по Расту) $M = 219,3$; $MR_D = 64,43$.

Фракция III—кипящая при 122°—122,5° при 8 мм; $n_D^{20} = 1,4510$; $d_4^{20} = 0,9233$. 21,5 г (47,26% общего выхода эфира).

Найдено: (по Расту) $M = 218,69$; $MR_D = 64,21$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OCl}$. Вычислено: $M = 218,5$; $MR_D = 63,54$.

Высококипящий изомер легко переходит в низкокипящую форму.

Выводы

1. Взаимодействием гваякола и бензилового и октилового спиртов с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едкого кали получены стереоизомерные пары эфиров: гваякол-[3-хлор-2-бутен]-илового, бензил-[3-хлор-2-бутен]-илового и октил-[3-хлор-2-бутен]-илового, с выходом 47—60% от теории.

Все эти эфиры описываются впервые.

2. Установлено, что высококипящие изомеры полученных эфи-

ров, как и в случае изомерных хлоркритиловых эфиров фенола, при нагревании легко переходят в низкокипящую форму и отличаются от последних способностью быстро окрашиваться при стоянии и значительно быстро окисляться раствором перманганата калия.

3. Доказано строение полученных изомерных эфиров их окислением и идентификацией продуктов окисления.

4. Установлено, что исходный 1,3-дихлорбутен-2 представляет собой равновесную смесь стереоизомеров, разница в температуре кипения которых составляет около 2° . Низкокипящий изомер—почти бесцветный при перегонке, при долгом хранении окрашивается в желтый цвет. Высококипящий изомер быстро окрашивается в темный цвет. Отделенные друг от друга изомеры по прошествии некоторого времени превращаются в равновесную смесь обоих изомеров.

5. Образование изомерных эфиров из 1,3-дихлорбутена-2 обусловливается наличием изомеров в этом дихлориде.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 22 VI 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян—ДАН Арм. ССР, VII, № 5, 211, 1947.
2. Wislicenus—Lieb. Ann., 250, 236; 313, 216, 242.
3. Pfeffer—Ztschr. Physik. Chem., 48, 58.
4. Wislicenus и. P. Schmidt—Lieb. Ann. 313, 216.
5. Lépingt—Bull. Soc. Chim. [4] 39, 758.
6. Lépinge—Bull. Soc. Chim. [4] 39, 746—8.
7. Auwers и. Haymann—Ber., 27, 2804 (1894).
8. Cutolo—Gazz., chim. ital., 24, 1, 63 (1894).

Վ. Դ. Ազատյան եւ Վ. Ն. Ժամագորցյան

ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԻԶՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

II. Գվայակոլի և բենզիլ—ու օկտիլալկոնոլների 3-քլոր-2-բուտենիլային եթերների տարածական իզոմերները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ի զարգացումն նախորդ աշխատանքի, որում նկարագրված էր ֆենոլի 3-քլոր-2-բուտենիլային եթերի տարածական իզոմերների ստացումը, և ջանկանալով պարզել այն հարցը, թե 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը սպիրտային հիդրօքսիլ պարունակող այլ միացությունների հետ գոյացնում է արդյոք տարածական իզոմեր եթերներ, կատարված են փորձեր տեղակալված ֆենոլներից մեկի՝ գվայակոլի, պարզագույն արոմատիկ մեկ սպիրտի՝ բենզիլալկոնոլի և ճարպային շարքի սպիրտներից մեկի՝ օկտանոլ-1-ի հետ:

Այդ երեք միացություններից էլ հաջողվել է ստանալ (մինչև 60% ելքերով) և բնութագրել քլորբուտենիլային տարածական իզոմեր եթերների զույգերը: Դիվայակոլի և բենզիլալկոնոլի տարածական իզոմեր եթերները, ինչպես և ֆենոլի նույն եթերների դեպքում, ստացվում են հեշտությամբ: Բարձր եռացող իզոմերները տաքացնելիս հեշտությամբ փոխարկվում են ցածր եռացող ձևերին: Օկտիլ ալկոնոլի դեպքում տարածական իզոմեր գույզերի ստացումը հաջողվում է ոչ բոլոր փորձերի ընթացքում՝ բարձր եռացող իզոմերը նախորդների նմանօրինակ իզոմերներից շատ ավելի հեշտությամբ փոխարկվում է ցածր եռացող ձևին, որով և, ըստ երևույթին, պետք է բացատրել այդ սպիրտից տարածական երկու իզոմեր եթերներն ստանալու հաճախակի տեղի ունեցող անհաջողությունը:

Ստացված երեք զույգ տարածական եթերներն իրարից տարբերվում են ոչ միայն աղյուսակում և փորձերի նկարագրությամբ բաժնում նշված հաստատուններով, այլև երկու այլ հատկություններով. ա) ցածր եռացող իզոմերը թորելիս լինում է համարյա անգույն և դանդաղորեն գունավորվում է ժամանակի ընթացքում, այնինչ բարձր եռացող իզոմերն սկսում է գունավորվել արդեն թորվելու ընթացքում, իսկ ժամանակի ընթացքում ավելի մուգ գույն է ստանում, քան ցածր եռացող իզոմերը նույն ժամանակի ընթացքում, ըստ որում ֆենոլի և դիվայակոլի ռեակցիայից ստացված պրոդուկտի նախնական լվացումը սողայի լուծույթով պատկերը չի փոխում: բ) Կալիումի պերմանգանատի լուծույթով օքսիդացնելիս բարձր եռացող իզոմերը ցածր եռացող իզոմերից զգալիորեն ավելի արագ է օքսիդանում:

Նշված տարածական իզոմեր եթերների գոյացումը կարելի է բացատրել կամ ելանյութերից մեկի՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի մեջ երկու իզոմեր ձևերի առկայությամբ, կամ դիքլորբիդի մեջ միայն մեկ իզոմերի առկայության դեպքում՝ փորձի պայմանների ազդեցությամբ: Հատուկ փորձերով հաջողվել է ապացույցել, որ ելանյութ դիքլորբիդն իրոք իրենից ներկայացնում է եռման կետով 2⁰-ով իրարից տարբերվող երկու իզոմերների խառնուրդ:

Ստացված նյութերի կառուցվածքն ապացուցված է նրանց օքսիդացմամբ և օքսիդացման պրոդուկտների նույնացմամբ:

Աշխատանքին կցված է ստացված տարածական իզոմեր եթերների աղյուսակը՝ եթերների հիմնական հաստատուններով:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян

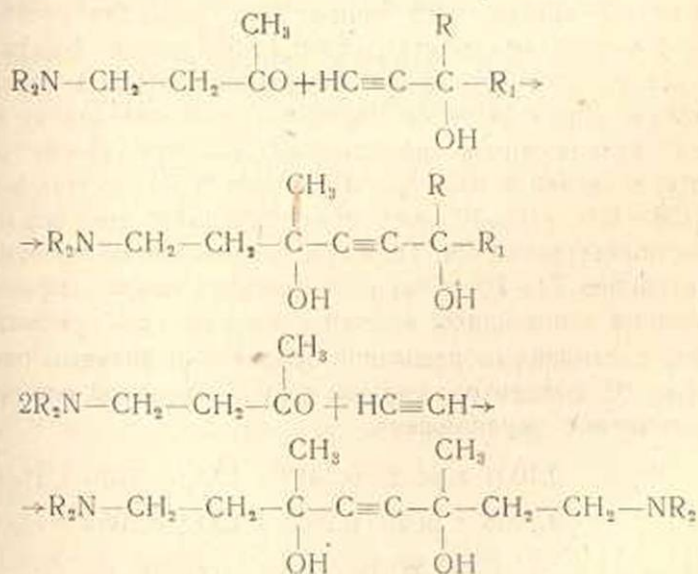
Синтез ацетиленовых аминогликолей

На основе метода получения ацетиленовых спиртов А. Е. Фаворского [1] одной из нас [2] был разработан способ синтеза ацетиленовых γ -гликолей. Было показано также, что в присутствии едкого кали кетоны хорошо конденсируются не только с ацетиленом, но и с ацетиленовыми спиртами [3].

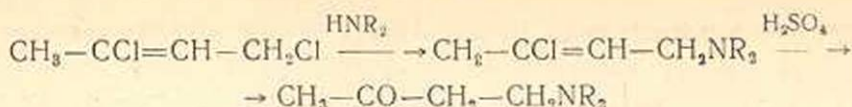
Интересно было выяснить применимость едкого кали в реакции конденсации ацетилена, а также ацетиленовых спиртов с аминокетонами.

В литературе описано получение ацетиленовых аминогликолей конденсацией ацетилена с γ -диэтиламинопентаоном в присутствии амида натрия [4], а также и из 1,5-дифенил-1-аминопентен-4-она-3 по способу Юсича [5].

В настоящей работе описан синтез ацетиленовых amino-и диамино-γ-гликолей конденсацией ацетилена и ацетиленовых спиртов с 3-диалкиламинобутанонами в присутствии порошка едкого кали.



β -Диалкиламинобутанолы получались сернокислотным гидролизом 1-диалкиламино-3-хлорбутенов-2 [6], получаемых взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с соответствующими вторичными аминами [7]

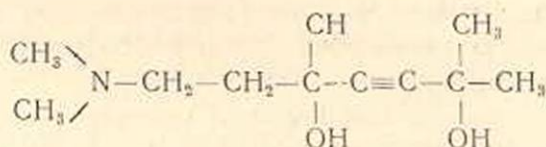


Выхода аминоацетиленовых γ -гликолей составляли 20—50% теоретического количества. При взаимодействии β -диалкиламинобутанов с ацетиленовыми спиртами, в результате щелочного расщепления последних на кетон и ацетилен, наряду с ожидаемым аминоацетиленовым γ -гликолем образуется также и ацетиленовый γ -гликоль симметричного строения, соответствующий взятому ацетиленовому спирту.

Ацетиленовые γ -гликоли дают обычно окрашивание с концентрированной серной кислотой. Окрашивают серную кислоту и синтезированные нами аминоацетиленовые γ -гликоли, в то время как диаминоацетиленовые γ -гликоли окрашивания не дают.

Описание опытов

1-Диметиламино-3,6-диметилгептин-4-диол-3,6



В реакционную колбу, содержащую 20 г порошка едкого кали и 50 мл абсолютного эфира, был добавлен раствор 11,5 г (0,1 моля) β -диметиламинобутанона и 8,4 г (0,1 моля) 3-метилбутин-1-ола-3 в 50 мл абсолютного эфира. Затвердевшая смесь была подвергнута гидролизу через 48 часов. Эфирный слой отделен от водного и высушен обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,5 г густого масла, кипящего при 138—140° (10—12 мм). На следующий день вся масса оказалась закристаллизовавшейся. Перекристаллизованное из бензина вещество плавится при 74—76°. Оно растворимо в спирте, эфире и воде. При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается с выделением ацетилена (образование осадка с аммиачным раствором окиси серебра). С концентрированной серной кислотой вещество дает красно-коричневое окрашивание.

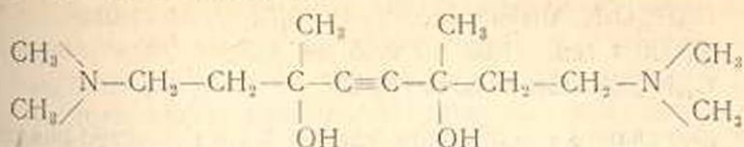
0,1031 г вещ.: 0,2510 г CO_2 ; 0,1010 г H_2O ;

0,1035 г вещ.: 0,2664 г CO_2 ; 0,1058 г H_2O .

Найдено: % С 66,39; 66,35; % Н 10,99; 10,73;
 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено: % С 66,33; % Н 10,56.

0,0297 г вещ.: 3,15 мл 0,05 н.- H_2SO_4 М 209,8.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено: М 199.

1,8-Ди (диметиламино)-3,6-диметилэктин-4-диол-3,6.



К охлажденной смеси 27 г порошка едкого кали и 60 мл абсолютного эфира добавлен раствор 15,7 г β-диметиламинобутанона в 60 мл абсолютного эфира. Через смесь, при непрерывном перемешивании, пропущен ток сухого ацетилена. Почти не загустевшая реакционная смесь слегка окрасилась. Полученный после гидролиза эфирный раствор был высушен сернокислым натрием. После отгонки эфира осталось масло, которое было перегнано в вакууме. Получено 7,6 г кипящего при 129,5—130,5° (4 мм) густого масляобразного вещества светло-кремового цвета. Вскоре вещество полностью закристаллизовалось. Т. пл. 92—94° (из петролейного эфира). Выход—43% теоретического.

0,1031 г вещ.: 0,2474 г CO₂; 0,1034 г H₂O.

Найдено: % С 65,44; % Н 11,10.

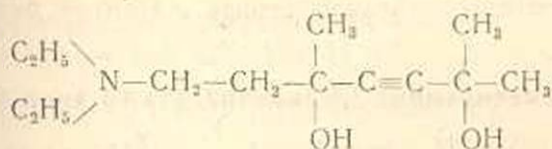
C₁₄H₂₈O₂N₂. Вычислено: % С 65,62; % Н 10,94;

0,0268 г вещ.: 4,22 мл 0,5 н H₂SO₄ М 254.

C₁₄H₂₈O₂ N₂. Вычислено: М 256.

При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается с выделением ацетилена (образование ацетиленового серебра). С концентрированной серной кислотой окрашивания не наступает.

1-Диэтиламино-3,6-диметилгептин-4-диол-3-6



Раствор 14,3 г β-диэтиламинобутанона и 8,4 г 3-метилбутин-1-ола-3 в 50 мл эфира постепенно прибавлен к смеси 20 г порошка едкого кали и 50 мл эфира. Реакция велась вначале при охлаждении ледяной водой, а затем реакционная смесь была оставлена при комнатной температуре. Смесь подвергнута гидролизу на следующий день. Получено 4,5 г кипящего при 114° (2 мм) светло-желтого густого вещества

d₄²⁰ 0,9348; n_D²⁰ 1,4688; Найдено: MR_D 67,62.

C₁₈H₃₆O₂N₂ || Вычислено: MR_D 67,46.

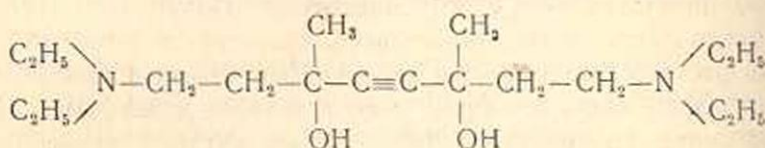
0,1140 г вещ.: 0,2874 г CO₂; 0,1144 г H₂O;

0,1194 г вещ.: 0,3014 г CO₂ 0,1214 г H₂O.

Найдено: % С 68,75; 68,84; % Н 11,15; 11,29.
 $C_{18}H_{28}O_2N$. Вычислено: % С 68,72; % Н 11,01.
 0,0236 г вещ.: 1,03 мл 0,05 н- H_2SO_4 М 229.
 $C_{18}H_{28}O_2N$. Вычислено: М 227.

При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается, выделяя ацетилен. С концентрированной серной кислотой дает красно-коричневое окрашивание.

1,8-Ди(диэтиламино)-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6

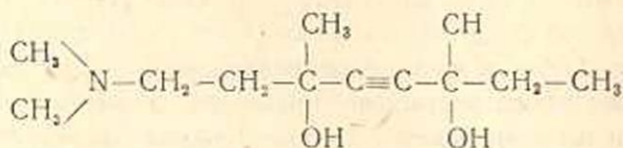


К 25 г едкого кали и 60 мл абсолютного эфира прибавлен раствор 21,5 г β-диэтиламинобутанона в 60 мл эфира. Затем, при непрерывном перемешивании реакционной смеси, пропущен ток сухого ацетилена. Реакционная смесь подвергнута гидролизу через двое суток. Получено кристаллическое вещество с т. пл. 57–58°.

0,1087 г вещ.: 0,2747 г CO_2 ; 0,1154 г H_2O .
 Найдено: % С 69,29; % Н 11,78.
 $C_{18}H_{28}O_2N_2$. Вычислено: % С 69,23; % Н 11,53.
 0,0110 г вещ.: 1,6 мл 0,05 н- H_2SO_4 М 306.
 0,0512 г вещ.: 6,7 мл 0,05 н- H_2SO_4 М 304.
 $C_{18}H_{28}O_2N_2$. Вычислено: М 312.

При нагревании с едким кали вещество разлагаясь выделяет ацетилен. С концентрированной серной кислотой окрашивания не дает.

1-Диметиламино-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6



Раствор 11,5 г β-диметиламинобутанона и 9,8 г 3-метилпентин-1-ола-3 в 70 мл эфира постепенно, при охлаждении водой прибавлен к 25 г порошка едкого кали в 70 мл эфира. Гидролиз незагустевшей смеси произведен через двое суток. Аминосоединения экстрагированы из эфирного слоя разбавленной соляной кислотой, после чего раствор высушен и эфир отогнан. Получено около 3 г симметричного ацетиленового γ-гликоля с т. пл. 54°. Гликоль этот образовался из 3-метилпентин-1-ола-3 и метилэтилкетона, полученного в результате щелочного расщепления 3-метилпентин-1-ола-3.

К солянокислому водному слою прибавлен избыток щелочи и освободившиеся амины экстрагированы эфиром. После отгонки эфира от высушенного раствора остаток перегнан в вакууме. Получено 10,8 г густого светло-кремового вещества, перегоняющегося при 126–127° (5 мм). Выход—50,7% теоретического.

d_4^{27} 0,9552; n_D^{27} 1,4705; Найдено: MR_D 62,43:

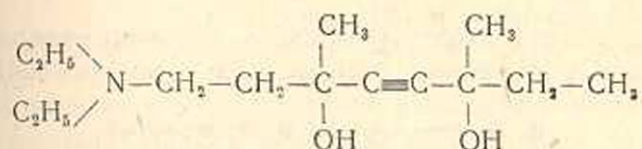
$C_{13}H_{23}O_2N$ $| \equiv$ Вычислено: MR_D 62,84

0,1438 г вещ.: 0,3562 г CO_2 ; 0,1407 г H_2O .

Найдено: % С 67,55; % Н 10,87.

$C_{12}H_{22}O_2N$. Вычислено: % С 67,60; % Н 10,84

1-Диэтиламино-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6



Раствор 17,87 г β-диэтиламинобутанона и 12,25 г 3-метилпентин-1-ола-3 в 70 мл абсолютного эфира постепенно прилит к 25 г порошка едкого кали в 70 мл эфира. Гидролиз произведен через трое суток. Из эфирного раствора аминосоединения извлечены разбавленной соляной кислотой. После сушки эфирного раствора и отгонки растворителя получено 4,1 г 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6.

Кислый водный раствор нейтрализован щелочью и амины экстрагированы эфиром. Эфирный раствор высушен поташем, и эфир отогнан. После разгонки оставшегося масла получено 5,7 г невошедшего в реакцию диэтиламинобутанона и 13,6 г густого вещества, перегоняющегося при 127–129° (1 мм).

d_4^{30} 0,9345 n_D^{30} 1,4680; Найдено: MR_D 71,69.

$C_{14}H_{27}O_2N$ $| \equiv$. Вычислено: MR_D 72,07.

0,1176 г вещ.: 0,2991 г CO_2 ; 0,1206 г H_2O .

Найдено: % С 69,3; % Н 11,39.

$C_{14}H_{27}O_2N$. Вычислено: % С 69,70; % Н 11,20.

0,0624 г вещ.: 5,08 мл 0,05 н- H_2SO_4 М 245,6

$C_{14}H_{27}O_2N$. Вычислено: М 241.

При нагревании с едким кали вещество разлагается с выделением ацетилена. С концентрированной серной кислотой дает красно-коричневое окрашивание.

В ы в о д ы

1. Показано, что аминокетиленовые γ-гликоли могут быть получены конденсацией ацетилена и ацетиленовых спиртов с аминокетонами в присутствии порошка едкого кали.

2. Синтезировано шесть до настоящего времени не описанных аминокетилиновых γ -гликолей.

3. Установлено, что симметричные диаминоацетиленовые γ -гликоли с концентрированной серной кислотой окрашивания не дают.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 21 XII 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский—Авторское свидетельство № 31017.
2. А. Т. Бабалян, Б. Акопян, Р. С. Гюли-Кевкян—ЖОХ, 9, 1631 (1939).
3. А. Т. Бабалян—ЖОХ, 10 480, 1177 (1940).
4. Н. Непеска—Chem. Abs. 31, 5792³ (1937).
5. В. Д. Яснопольский—ЖОХ, 19, 300 (1949).
6. А. Т. Бабалян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, 9, № 3, 105 (1948);
7. А. Т. Бабалян и А. А. Григорян—ДАН Арм. ССР, 6, № 5, 143, (1947).

Ա. Թ. Բաբայան եւ Ա. Գ. Թերզյան

ԱՄԻՆՈԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Մ. Փ. Ո. Փ. Ո. Ի Մ

Այս աշխատանքը, ինչպես նաև նրա մեկփոխարինված ածանցյալները, կծու կալիումի ներկայությամբ հեշտությամբ մտնում են ռեակցիայի մեջ կետոնների հետ, տալով համապատասխան ալդոլներ և դիկոլներ:

Հետաքրքիր էր պարզել կծու կալիումի օդադարձման հնարավորություններն ամինաացետիլենային գլիկոլներ սինթեզելու համար:

Դրականության մեջ հայտնի են ալդոլներ ամինաացետիլենների ընդամենը մի քանի ներկայացուցիչ: Սակայն նրանք սինթեզված են եղել Իոդիչի եղանակով, ինչպես նաև նատրիումի օդի ներկայությամբ ալդոլների ու ամինաացետիլենների փոխադրություններ: Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված որ, թե ազատ ալդոլներ և թե մեկփոխարինված ալդոլներն ալդոլները կծու կալիումի ներկայությամբ մտնում են ռեակցիայի մեջ β -գլիկոլիլամինոպրուտանոնների հետ, տալով համապատասխան ամինաացետիլենային գլիկոլներ:

Սինթեզված են հետևյալ մոնո- և դի-ամինաացետիլենային գլիկոլները.

1. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլհեպտին-4-գլիոլ-3,6.
2. 1,8-գլի-(գլիմեթիլամինո)-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ. 3,6.
3. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլհեպտին-4-գլիոլ-3,6.
4. 1,8-գլի-(գլիմեթիլամինո)-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ. 3,6.
5. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ-3,6.
6. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ-3,6.

Նկատված է, որ դիամինաացետիլենային գլիկոլները խիտ ծծմբական թթվի հետ գունավորում չեն տալիս:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

Применение электролитических методов
восстановления в аналитической химии

Объемное аналитическое определение молибдена

Для количественного определения молибдена с успехом применяются как объемные, так и весовые методы [1]. Объемное определение основано на непосредственном титровании шестивалентного молибдена восстановителями известной концентрации, как например, хлористой закисью хрома [2] или сульфатом трехвалентного титана [3]. Однако, ввиду неустойчивости растворов двухвалентного хрома и трехвалентного титана большее распространение получили методы предварительного восстановления молибдена различными восстановителями до одной из низших валентностей. Восстановленный молибден титруется затем каким-либо окислителем известной концентрации. Для предварительного восстановления обычно применяются: цинк (редуктор Джонса), кадмий (кадмиевый редуктор), которыми в атмосфере углекислого газа раствор шестивалентного молибдена количественно восстанавливают до трехвалентного, а затем титруют раствором перманганата.

Вышеприведенные методы объемного определения молибдена ограничены в своем применении, т. к. его определению мешает присутствие мышьяка, сурьмы, висмута, олова и т. п. элементов, которые в указанных условиях также восстанавливаются упомянутыми восстановителями.

На основании наших предыдущих работ [4—7], разработан метод объемного определения молибдена с предварительным его восстановлением, где в качестве восстановителя применялся электрический ток. Преимущества этого способа восстановления описаны нами ранее [4]. В данном случае этот способ делает возможным объемно-аналитическое определение молибдена в присутствии мышьяка, сурьмы, олова, висмута и других элементов, которые восстанавливаются электролитически до металла, оседают на катоде и не мешают последующему определению молибдена.

Приведенные в литературе многочисленные работы по электровосстановлению молибдена преследуют, в основном, препаративные цели. Целью настоящей работы являлось исследование и определение

оптимальных условий для количественного электровосстановления молибдена в аналитической практике.

Сконструированный и примененный нами для этой цели аппарат-редуктор, а также способ обращения с ним, подробно описан в нашей предыдущей работе [7]. Исследуемый раствор молибдена был приготовлен из химически чистого молибденово-кислого аммония растворением последнего в 10% серной кислоте. Титр упомянутого раствора был установлен весовым способом (в виде молибдата свинца).

Количественное электровосстановление шестивалентного молибдена на платиновом катоде

Во внутреннее и внешнее пространство редуктора наливается 10% раствор серной кислоты, во внутренний сосуд опускается платиновый катод (сетчатый электрод Винклера), во внешнем сосуде находится платиновый анод. После включения тока в катодит наливалось определенное количество раствора шестивалентного молибдена в 10% серной кислоте и уровень католита доводился кислотой указанной концентрации до уровня анолита. В течение всего процесса восстановления, а также и во время титрования через исследуемый раствор пропускался непрерывный ток углекислого газа из аппарата Киппа. Углекислый газ не только устранял окисляющее влияние кислорода воздуха, но и служил для перемешивания раствора.

Когда восстановление молибдена заканчивается (восстановление проводится с предварительно заданной продолжительностью), катод поднимается выше уровня католита и под током промывается дестиллированной водой, после чего ток прерывается и восстановленный молибден титруется раствором перманганата калия. Полученные результаты приведены в виде кривой на рис. 1, где на оси абсцисс отложена продолжительность электровосстановления в минутах, на ординате—объем израсходованного раствора перманганата калия в миллилитрах. На той же оси цифры 5, 4, 3, 2 означают различные степени восстановления шестивалентного молибдена.

Из приведенной кривой явствует, что восстановление шестивалентного молибдена как при двух, так и при четырех вольтах, в 10% серной кислоте, на платиновом катоде, для целей количественного анализа практического значения иметь не может. Восстановление при указанных условиях идет очень медленно и не приводит к получению молибдена какой-либо определенной валентности. Это надо объяснить тем, что перенапряжение водорода на платиновом катоде очень низко, вследствие чего ток, главным образом, расходуется на выделение водорода, а не на восстановление молибдена.

Исходя из того, что перенапряжение водорода на различных металлах различно и выше, чем на платине, восстановление молибдена мы вели на катодах из других металлов, как то: меди, серебра, олова.

На практике оказалось гораздо удобным, вместо упомянутых металлов, в качестве катода применять опять-таки платину, но к исследуемому раствору добавлять 1—2 капли раствора, содержащего Cu^{2+} , Ag^{+} , Sn^{2+} , которые в процессе электролиза покрывают платиновый катод тонким сплошным слоем соответствующего металла, выделение водорода из которого значительно задерживается. Новая серия опытов, поставленная описанным образом, привела к результатам, выраженным с помощью кривых №№ 2, 3.

Из этих кривых видно, что присутствие ионов серебра и олова сокращает время, необходимое для восстановления и одновременно достигается полное восстановление молибдена до двух-

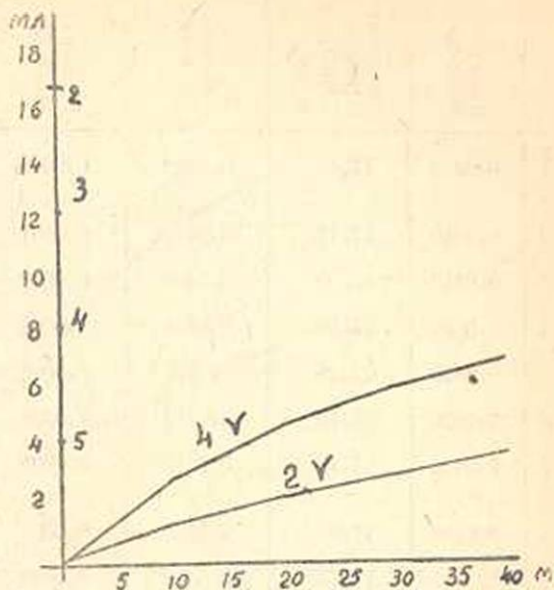


Рис. 1. Восстановление молибдена на платиновом катоде

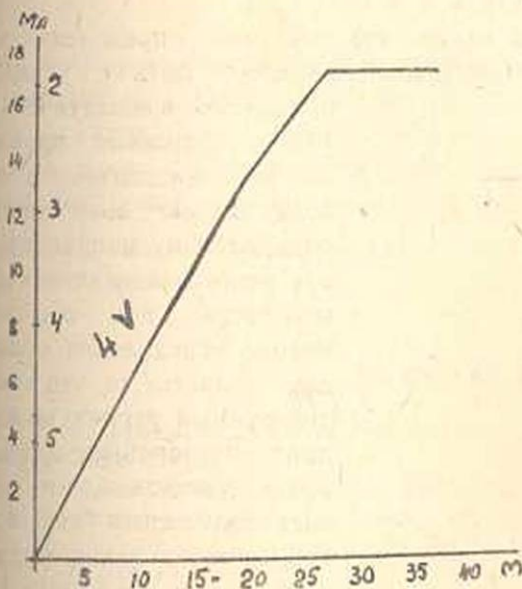


Рис. 2. Восстановление молибдена на платиновом катоде в присутствии Ag^{+}

валентного состояния. Такая же картина наблюдается и в присутствии мышьяка, висмута, сурьмы и др. металлов, медь же, как видно из кривой № 4, не дает достаточно удачных результатов.

Результаты электролитического восстановления молибдена в присутствии ионов серебра, олова [2] и других металлов делают возможным применение разработанного метода для объемно-аналитического определения молибдена.

Для обоснования вышесказанного нами проделан ряд измерений по электровосстановлению раство-

	Колич. Мо в μr	Объем зат. 0,1000 н. KMnO_4 в cm^3	Найдено Мо в μr	Разница Мо в μr	Напряже- ние в вольт- тах	Сила тока в амперах	Примечание
1	0,0410	17,10	0,0410	0,0000	4	2,8	В присутствии иона серебра
2	0,0410	17,15	0,0411	0,0001	4	2,8	" "
3	0,0410	17,00	0,0408	0,0002	4	2,8	" "
4	0,0820	34,10	0,0818	0,0002	4	2,8	" "
5	0,0820	34,25	0,0821	0,0001	4	2,8	" "
6	0,0820	34,15	0,0819	0,0001	4	2,8	" "
7	0,0410	17,15	0,0411	0,0001	4	2,8	В присутствии иона олова
8	0,0410	17,05	0,0409	0,0001	4	2,8	" "
9	0,0410	17,10	0,0410	0,0000	4	2,8	" "
10	0,0820	34,20	0,0820	0,0000	4	2,8	" "
11	0,0820	34,30	0,0822	0,0002	4	2,8	" "
12	0,0820	34,10	0,0818	0,0002	4	2,8	" "

Из приведенной таблицы видно, что объемное определение молибдена способом электровосстановления может быть с успехом

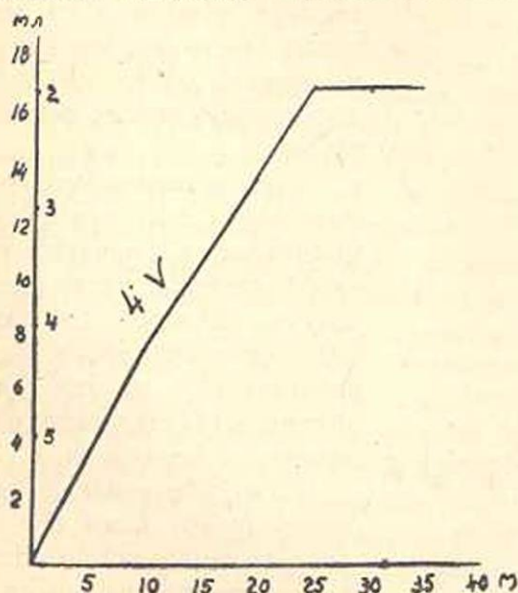


Рис. 3. Восстановление молибдена на платиновом катоде в присутствии Sn^{2+} .

применено в аналитической химии. Основным преимуществом предлагаемого метода, кроме возможности определения молибдена в присутствии ряда элементов, мешающих при обычном методе определения молибдена, является то, что в анализируемый раствор не вводится постороннее вещество-восстановитель, что делает возможным как повторное определение молибдена в том же растворе, так и определение других компонентов, имеющих в растворе.

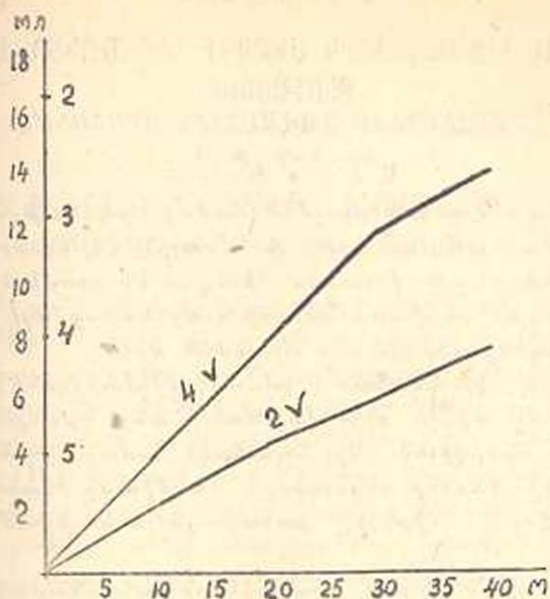


Рис. 4. Восстановление молибдена на платиновом катоде в присутствии Cu^{2+} .

Выводы

1. Изучены условия количественного электровосстановления молибдена на платиновом катоде в 10% серной кислоте.
2. Разработана методика объемного определения молибдена.
3. Этому объемному методу не мешает присутствие ионов мышьяка, олова, сурьмы, висмута и т. д.

Ереванский Политехнический Институт
им. К. Маркса.

Поступило 5 VI 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гиллебранд и Г. Лендель—Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, 1935.
2. H. H. Willard and F. Fennick—J. Am. Chem. Soc. 928, 1923.
3. H. Brintzinger and Foshatz—Ztsch. anorg. allgem. Chem. 165, 21, 1927.
4. G. T. Galfayan—Ztsch. f. anal. Chem. 90, 11—12, 421, 1932.
5. G. T. Galfayan—Ztsch. f. anal. Chem. 92, 9—10, 357, 1933.
6. G. T. Galfayan—Ztsch. f. anal. Chem. 99, 1—2, 32, 1934.
7. Г. Т. Галфаян—Изв. АН Арм. ССР, (Физ.-мат. и тех. науки), I, №3, 1948.

Գ. Ց. Գալֆայն

ՌԵԴՈՒՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԻՏԻԿ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄՆ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

1. ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մոլիբդենի քանակական որոշման համար հաջողությամբ կիրառվում են ինչպես ծավալային, նույնպես և կշռային մեթոդները: Ծավալային որոշման մեթոդները գլխավորապես հիմնված են քրոմի երկքլորիդի կամ եռավալենտ տիտանի սուլֆատի հայտնի կոնցենտրացիայի լուծույթով լիցավալենտ մոլիբդենի անմիջական տիտրման վրա:

Սակայն ավելի կիրառական է համարվում մոլիբդենի լուծույթի նախնական ռեդուցումը մինչև որոշ վալենտի և ապա նրա քանակական որոշումը մի որևէ օքսիդիչով: Այս նպատակի համար որպես ռեդուցիչ կիրառվում է ցինկը—(Ջոնսի ռեդուկտոր), կադմիումը (կադմիումի ռեդուկտոր), որոնց միջոցով մոլիբդենը քանակապես ռեդուցվում է մինչև եռավալենտի:

Մոլիբդենի որոշման այս եղանակները սահմանափակ են, որովհետև արսենը, անտիմոնը, բիսմութը, անագը և այլ էլեմենտները զտնվելով լուծույթում, ռեդուցվում են վերահիշյալ պայմաններում և դրանով խանգարում մոլիբդենի որոշմանը:

Ներկա աշխատանքով մենք մշակել ենք մոլիբդենի ծավալային որոշման եղանակ, դարձյալ հիմնված նրա նախնական ռեդուցման վրա, սակայն որպես ռեդուցիչ, կենտրոն մեր նախորդ աշխատանքից, կիրառել ենք էլեկտրական հոսանքը: Բացի բազմաթիվ այլ առավելություններից, այս եղանակը հնարավորություն է տալիս որոշել մոլիբդենը վերահիշյալ էլեմենտների առկայությամբ, որոնք էլեկտրական հոսանքից ռեդուցվելով մինչև մետաղական վիճակը, նստում են կատոդի վրա և դրանով վերացնում խանգարիչ ազդեցությունը:

Էլեկտրոռեդուցման փորձերը կատարվել են պլատինե կատոդի վրա, արծաթի և անագի խոսքի առկայությամբ, մոլիբդենի՝ 10⁰/100-ոց ծծմբաթթվական լուծույթից:

Այսպիսով, ներկա աշխատանքով՝

1. ուսումնասիրված են մոլիբդենի քանակական էլեկտրոռեդուցման պայմանները պլատինե կատոդի վրա.

2. մշակված է մոլիբդենի ծավալային որոշման եղանակ.

3. պարզված է, որ մոլիբդենի ծավալային որոշմանը չեն խանգարում անագը, անտիմոնը, արսենը, բիսմութը և այլ մետաղներ:

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԴՈՄԻՆԱՆ

Յ. Վ. Բրանյան

ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՊԱՏԿԵՐԸ՝ ԿԻՐԱՌՎԱԾ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԵՎ
ՀՈՍԱՆՔԻ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Աղաթթվի լուծույթների էլեկտրոլիզի ժամանակ անոդի վրա առաջացած թթվածնի և քլորի զոյացման պայմանների մեր ուսումնասիրության ընթացքում պարզվեց, որ այս երևույթի բացատրությունը տալու համար հարկավոր է ունենալ էլեկտրոլիզի մի ընդհանուր պատկեր և ճշտել ջրի ճեղքայաժաման պոտենցիալը՝ աղաթթվի լուծույթում: Այս կապակցությամբ մենք կատարել ենք մի շարք փորձեր, որոնց արդյունքներից ստացված եզրակացությունները կազմում են ներկա հոդվածի նյութը: Մի ուրիշ հոդվածում մենք կնկարագրենք աղաթթվի լուծույթներում անոդի վրա առաջացած քլորի քանակական չափումների արդյունքները և քլորի ու թթվածնի զոյացման պայմանների կապակցությամբ ձեռք բերված ծանոթությունները:

Էլեկտրոլիզի առաջին սխեմատիկ աշխատանքները կատարել է Լը Բլանը [1], որը ցույց է տվել, որ երբ սովորական թթուների և հիմքերի նորմալ լուծույթները էլեկտրոլիզի են ենթարկվում պլատինի փայլուն էլեկտրոդների միջոցով, ապա այդ լուծույթների քայքայման պոտենցիալները մոտավորապես նույն արժեքն ունեն՝ 1,7 վոլտ: Աղաթթվի քայքայման պոտենցիալներն աճում են լուծույթի նոսրացման հետ միասին՝ 1,3 վոլտից մինչև 1,7 վոլտ և անոդի վրա առաջացող քլորը փոխվում է թթվածնի: 1,7 վոլտն ընդհանրապես ընդունվել է որպես ջրի քայքայման պոտենցիալ՝ պլատինի փայլուն էլեկտրոդների համար: Լը Բլանն անում է մի շարք բացատրություններ և մատնանշում, որ Ներնստը 1891 թ. արդեն ծանոթ էր այն երևույթին, որ ծծմբական թթվի էլեկտրոլիզի ժամանակ երբ անոդի առանձին պոտենցիալը չափվում է մի ստանդարտ կիսաէլեմենտի դիմաց և հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալից զրաֆիկի վրա է առնվում, ապա ստացված կորն ընթացքի ուժգին փոփոխումներ է ցույց տալիս 1,14, 1,67, 1,95, 2,6 վոլտ կետերում:

Թթվածնի պլատինե էլեկտրոդի համար Լորենցը եվ աշխատակիցները, որոնք անոդային պլատինի օքսիդի թերթիայի ամենաառաջին կողմնակիցներն էին, մի շարք հոդվածներում տվել են 0,08-ից մինչև 1,95 վոլտ արժեքները: Ժամանակակից աշխատողներից Հորը [2]՝ 1,2 վոլտ, Բովդենը [3]՝ 0,67 վոլտ PtO_2 -ի վրա և 0,90, վոլտ՝ PtO_3 -ի վրա: Ֆերդուսոնը և Բենդիսը [4]՝ 0,90, 1,2 և 1,5 վոլտ արժեքներն են տալիս թթվածնի պլատինե կիսաէլեմենտի համար: Պլեսկովի աշխատանքները [5] ցույց են տալիս, որ հեղուկ ամոնիակի էլեկտրոլիզի ժամանակ, ճիշտ նման ջրի էլեկտրոլիզին, անոդում պլատինի վրա ազոտի առաջացումը տեղի է ունենում մի շարք պոտենցիալների ներքո:

Հիշվողը [6] մի շարք աշխատանքներ է կատարել, նպատակ ունենալով ուսումնասիրել ջրի էլեկտրոֆորայային հարցը և կիրառված պոտենցիալի ու պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժի կապակցությունը: Կատարված աշխատանքներից հետևում է, որ նորմալ ծծմբական թթվի լուծույթների մեջ երբ կիրառված պոտենցիալի տարրերությունը 1,1 վոլտ է, թթվածնի և ջրածնի ըշտիկներ առաջանում են առաջին անգամ այն էլեկտրոդի վրա, որի մակերեսը փոքր է: Հիշվողը տեսել է ջրածնի ըշտիկներ, երբ պլատինե փայլուն բարակ լարի էլեկտրոդների միջև պոտենցիալի տարրերությունը 0,95 վոլտ էր:

Վերը նշված աշխատանքներից հետևում է, որ ջրի քայքայման պոտենցիալը չի կարելի առանց վերապահություն ընդունել 1,7 վոլտ: Բացահայտ է նույնպես, որ «պլատինե իներտ էլեկտրոդի» մակերեսի կազմությունն էլեկտրոլիզի ընթացքում անժանոթ է և ընդհանրապես, ուրեմն, ջրի քայքայման պոտենցիալի համար միայն մի արժեքի գոյությունը փաստող հիմք չկա: Եթե քայքայման պոտենցիալներին ուղում ենք տալ տեսական և գործնական նշանակություն, այն ժամանակ ուետք է ծանրանանք որքո՞ւ պայմանների վրա: Այս պայմաններից ամենակարևորը միևնույն հոսանքի խտություն որոշումն է, որովհետև եթե քայքայման պոտենցիալից հաշվում է սեակցիայի ազատ էներգիան, ապա հոսանքի ուժը համեմատական է սեակցիայի արագությունը: Այս երկու արժեքները, չադկապված առաջացած նյութերի ֆիզիկական քիմիական պայմանների ծանոթություն հետ, կարող են նշանակություն ունենալ և շփոթություն չառաջացնել:

Քայքայման պոտենցիալների որոշման համար հարկավոր է ունենալ էլեկտրոլիզի մի ընդհանուր պատկեր: Այս տեսակ մի պատկեր է հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի տեսությունը, որի մասին արժե մի քանի խոսք ասել ալատեղ՝ մասնավորապես տերմինները ճշտելու և էքստրապոլացիայի մեթոդով քայքայման պոտենցիալների որոշման նշանակությունը ցույց տալու համար:

Լը Բլանն էլեկտրոլիզի ժամանակ չափել է առանձին էլեկտրոդների պոտենցիալները, անոդի և կատոդի մոտ գնելով բաղդատական էլեկտրոդներ: Նա նկատել է, որ երբ կիրառված պոտենցիալների տարրերությունից հանվի էլեկտրալիտիկ բջիջի IR պոտենցիալի անկումը, ստացված պոտենցիալի արժեքը մոտավորապես հավասար կլինի անոդի և կատոդի առանձին պոտենցիալների տարրերությունների գումարին: Աստիճանաբար աճող կիրառված պոտենցիալի հետ միաժամանակ այս գումարն էլ աճում է, բայց չի հասնում մի հաստատ մաքսիմում արժեքի: Երկու առանձին պոտենցիալների տարրերության գումարը Լը Բլանը կոչել է պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժ, որը զիմադրում է լուծույթից անցնող հոսանքի ուժին և իջեցնում է նրա մեծությունը: Այս դրույթի հիմքն այն փաստն է, որ երբ սկսվում է պոտենցիալի կիրառումը, զալվանոմետրի ցույց տված հոսանքի սկզբնական ուժը միայնկյանաբար բնկնում է մինչև մոտավորապես զերոյի: Էլեկտրոլիզի ժամանակ ուրեմն, էլեկտրոդները պոլարիզացիայի են ենթարկված և խոսում ենք էլեկտրոդների պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժի մասին: Քանի որ թվում է, թե պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժը լուծույթից անցնող հոսանքի ուժին արդենք է հանդիսանում: այդ պատճառով այդ

դիտվել է որպես մի հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժ: Էլեկտրոլիզի այս պատկերացումը ներկայացված է հետևյալ հավասարությամբ.

$$I = \frac{V - E_p}{R}, \quad . . . (1)$$

որտեղ I -ն և V -ն հոսանքի ուժն ու կիրառված պոտենցիալի տարրերությունն են, իսկ E_p -ն պոլարիզացիոն կամ հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժն է ըստ լը Բլանի սահմանումի: Կարևոր է նկատի ունենալ, որ (1) հավասարության մեջ տրված E_p -ն չի նշանակում գերլարում և պոլարիզացիա ու գերլարում բառերի եամահավասար գործածությունը նիշտ չէ: Ուրիշ հարց է, թե արդյո՞ք պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժն իր մեջ պարփակում է գերլարում:

(1) հավասարությունը քանակականորեն ճիշտ է և մի շարք ենթադրություններին հիման վրա այն կարելի է օգտագործել քայքայման պոտենցիալները որոշելու համար: Լուծույթի առերևույթ քայքայման պոտենցիալն ընդունենք V^0 , իսկ դրան համապատասխանող հոսանքի ուժը I^0 , լուծույթի քայքայման միջիմուս հոսանքի ուժ: (1) հավասարության հիման վրա լուծույթի քայքայման պոտենցիալը կարող ենք գրել այսպես՝ $E_p = V^0 - I^0 R$: Եթե ենթադրենք, որ երբ կիրառված պոտենցիալի անկումը հավասար է V^0 -ի, E_p -ն հասնում է մի մաքսիմում և հաստատ արժեքի, ապա ուրեմն հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալի տարրերությունից պետք է ուղղակի լինի, եթե $V > V^0$ -ից: Այդ ուղիղ գիծն էքստրապոլելով մենք կստանանք լուծույթի քայքայման պոտենցիալը: Ավելորդ է ասել, որ այսպիսի մեթոդը վստահելի չէ, որովհետև հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալի տարրերությունից սովորաբար չի տալիս ճշգրիտ մի ուղիղ գիծ: Իսկ երբ կորի ընթացքը մոտենում է ուղիղ գծի, ինչպես, օրինակ, բարձր դիմադրություն ունեցող բջիջների դեպքում, այն ժամանակ ուրիշ զոժվարություններ են ծագում: Այս մեթոդով վերարտադրելի քայքայման պոտենցիալներ, ստանալու համար հարկավոր է էքստրապոլել այնպես, որ ուղիղ գծի և էլեկտրաքայքայման կորի բաժանման կետը համապատասխանի մի որևէ, նախօրոք որոշված հոսանքի խտությունը այն պարագաներում, երբ էլեկտրոդների վրա նույն նյութերն են առաջանում, քանի որ մի տրված զադի տեսանկյունի բշտիկների առաջացման համար ռեակցիայի արագությունը կախված չէ լուծույթի խտությունից և իոնների տեսակից: Այսպիսի էքստրապոլում միշտ հնարավոր չէ, իսկ երբ այն հնարավոր է, հարկավոր է աշխատել որոշումներով:

Հիմնական հարցն այն է, որ, անկախ այն բանից, թե արդյո՞ք հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի կոնցեպցիան ճիշտ է թե ոչ, (1) հավասարումը մեզ չի կարող օգնել էլեկտրոլիզի մի հոտակ պատկեր կազմելու և քայքայման պոտենցիալները որոշելու համար: Այս է պատճառը, որ էլեկտրոլիզի ասպարեզում աշխատողների ուշադրությունը դարձել է գերլարումի խնդիրների վրա և փորձերը դրվել են առանձին էլեկտրոդների պոտենցիալների չափման շուրջը: Բնականաբար կարելի է գերլարման բնագավառում ձևոք բերված տեսական և գործնական արդյունքներն ընդլայնել և ներմուծելով (1) հավասարումի մեջ ամբողջացնել էլեկտրոլիզի հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի գաղափարը: Մեր այս աշխատանքի նպատակն

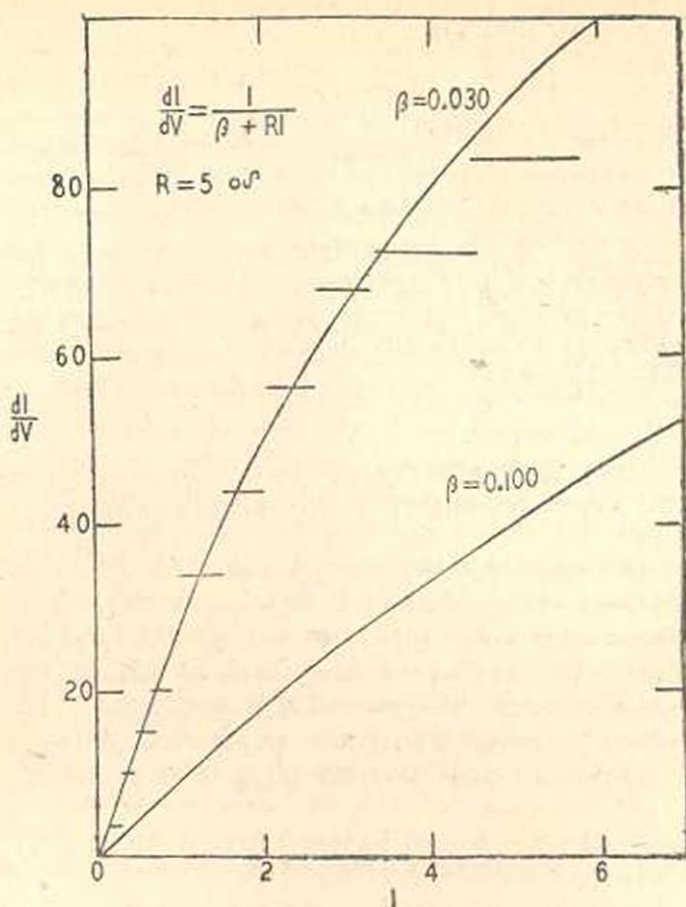
է՝ ցույց տալ, որ օգտագործելով հոսանքի խտության և կիրառված պոտենցիալի հեշտությամբ չափելի արժեքները, հնարավոր է կերտել մի դիֆերենցիալ հավասարում, որը պատկերացնում է էլեկտրոլիզի սխեմաները թե որակականորեն և թե քանակականորեն և տալիս է մի շարք հետաքրքիր և լուսարանող ծանոթություններ ֆիզիկականորեն կոնկրետ նշանակություն ունեցող հաստատունների օգնությամբ:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ԱՇԽԱՏԱՆՔ

Փորձերը զրվել են քիմիապես մաքուր 0,04—2N աղաթթվի, 2N ծծմբական թթվի, ազոտական թթվի, այս թթուների 2N նատրիումի աղերի և 2N նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում: Գործ են անվել էլեկտրոլիզի երկու բջիջներ. մի քիմիական բաց բաժակ պտտվող էլեկտրոդներով և մի U-աձև փակ բջիջ, որի երկու բաժանմունքներից կարելի էր անկախորեն անցկացնել որևէ մի զաղ: էլեկտրոլիզը կատարվել է 23—25⁰-ում: Բոլոր փորձերում զործ է անվել նույն քանակով լուծույթ, որը բաց բաժակի պարագայում ենթարկված էր արտաքին մթնոլորտային պայմանների ազդեցությանը: էլեկտրոդները շինված էին փայլուն պլատինից և ունեին 1 սմ² մակերես: Բաց բաժակում էլեկտրոդների միջև կղած հեռավորությունը 2,1 սմ էր, իսկ U-աձև բջիջում՝ մոտավորապես տասնապատիկ երկար: էլեկտրոդները մաքրվում էին խիտ և տաք ալոտական թթվով, լվացվում թուրած ջրով և գործածության մեջ չկղած ժամանակ թորած ջրի մեջ էլ պահվում էին: էլեկտրոդների մաքրությունը ստուգվում էր խոշորացույցով՝ զիտելով դադային բշտիկների առաջացումն էլեկտրոդների վրա: Անմաքուր էլեկտրոդներին բշտիկները կաշում են և կամ նրանցից զատվելուց առաջ կատարում են անկանոն թափառումներ:

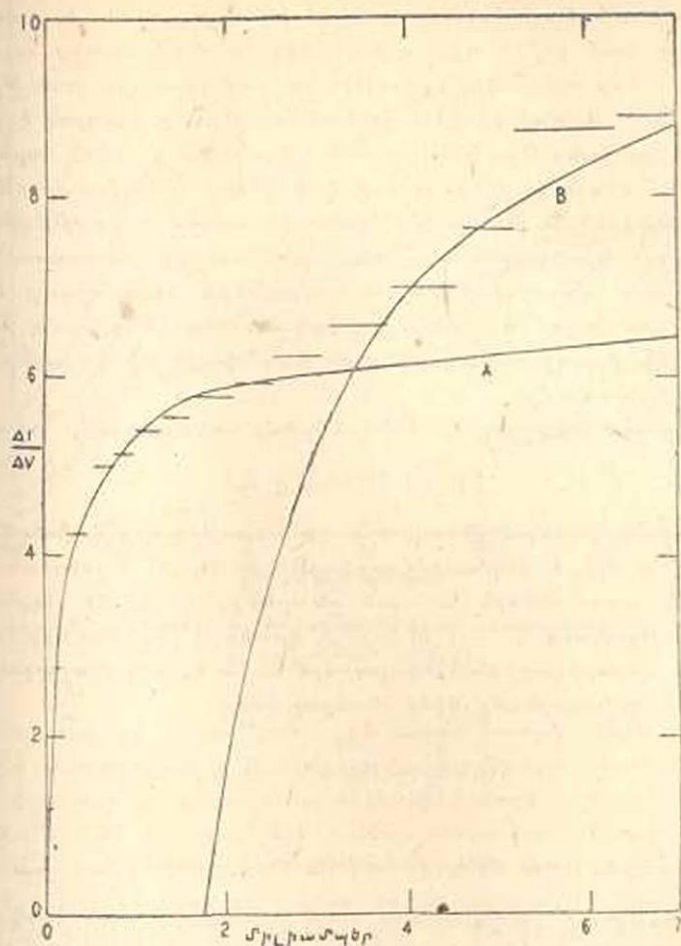
Կիրառված պոտենցիալի և հոսանքի խտության չափումները կատարվել են մի սովորական, բայց զգալուն պոտենցիոմետրական սխեմայով: Չափումների վերաբառը էլեկտրական ուղղությամբ զրվել են մի շարք փորձեր: Մեր նպատակը չէ այստեղ կանգ առնել այդ փորձերի վրա: Հարկավոր է նշել, որ երկու նման փորձերի արդյունքները կարելի է վերաբառադրել միայն այն պարագայում, երբ հաջորդական չափումների միջև անցած ժամանակը նույնն է: Ժամանակի հետ միասին հոսանքի ուժն րնկնում է, իսկ պոտենցիալի տարբերությունը՝ բարձրանում: Այս երևույթը տեղի է ունենում թե հանդարտ, և թե մեխանիկորեն խառնված լուծույթներում և կախված չէ լուծույթի զազային նյութերով հագեցած լինելուց: Այնուամենայնիվ, թվում է թե գոյություն ունեն ուրիշ պատճառներ, որոնք փորձերի վերաբառը էլեկտրական վրա ազդում են: Օրինակ, 2N ծծմբական թթվի լուծույթում 5, 10, 15, 20 բոլոր ժամանակամիջոցներում կատարված չափումները ավին նույն կտրը մինչև 5 միլիամպեր հոսանքի ուժի համար: Աղաթթվի փորձերի վերաբառը էլեկտրական ամենից վատն էր:

Կատարված նախնական աշխատանքի հիման վրա չափումների ժամանակամիջոցները հետևյալ կերպով են որոշվել: Մինչև մեկ միլիամպեր հոսանքի խտության համար յուրաքանչյուր չափումից հետո սպասել ենք 5 բոլակ. եթե այդ ժամանակամիջոցում պոտենցիալի տարբերությունը 0,00± վոլտից և հոսանքի ուժը 0,02 միլիամպերից ավելի փոփոխությունների չէին ենթարկվում, ապա չափումներն արձանագրվում էին որպես



Նկար 1. Էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հալասարման որոշումը:

թթվի, այս թթուների նատրիումական աղերի և նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում, երբ էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջանում են ջրածին և թթվածին, β հավասար է $0,11 \pm 0,01$ վոլտի: Բացահայտ է, որ (2) հավասարումի մեջ β մի բնորոշ հաստատուն է, որը կապված է էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացած նյութերի տեսակի հետ: Կոնկրետի մեթոդով մեր կատարած չափումները ցույց տվին, որ (2) հավասարումի մեջ R հաստատունը բջիջի դիմադրությունն է, β -ի նկատմամբ տրված բացատրությունն ճշտությունը բացորոշ կերպով ի հայտ է գալիս 2-րդ նկարն ուսումնասիրելիս: Այստեղ ներկայացված են նորմալ աղաթթվի համար U -աձև փակ բջիջի մեջ ստացված արդյունքները, երբ կիրառված պոտենցիալի բարձրագույն արժեքն այնպես էր ընտրված, որ գոյություն ունեի թթվածնի գոյացման նպաստավոր պայման: Այս պարադայում լուծույթի երկու բաժանմունքների միջով անց էր կացվում անոտ և քանակականորեն որոշվում էին գոյացող քլորն ու ջրածինը: Խնչպես երևում է, փորձնական տվյալները կարելի է ներկայացնել երկու դիֆերենցիալ հավասարումներով, որոնք տալիս են β -ի երկու արժեքներ, այսինքն $0,03$ (կոր A) և $0,1$ (կոր B): Խնչպես A և B կորերից երևում է, $2-2,5$ միլիամպերում անոդում



Նկար 2.—Ս-աձև փակ մի բջիջում էլեկտրոլիզի ենթարկված նորմալ աղաթթվի համար ստացված $\frac{\Delta I}{\Delta V}$ -ից կախված 1-ի գրաֆիկը, որը ցույց է տալիս երկու զիֆերենցիալ հալասարումների մակադրությունը:

սկսվում է թթվածնի առաջացում, որը հաստատվեց քանակական անալիզի աված արդյունքներով ևս: Բացահայտ է, որ սույն դրաֆիկական մեթոդի կիրառումով կարելի է հետևել էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացող նյութերի տեսակի փոփոխումներին շատ ավելի նրբությամբ, քան թե այն հնարավոր է կատարել էլեկտրոդային հոսքի ուսումնասիրությամբ: Անհավանական չէ տեսլ թե β կարող է կապված լինել էլեկտրոդներում տեղի ունեցող սեղանային ընթացքի հետ: Պետք է նշել, որ նորմալ աղաթթվով լցված Ս-աձև բջիջի դիմադրությունն ըստ մեր կատարած չափումների 92 օմ է, որը համապատասխանում է B կորից ստացված R-ի արժեքին, մինչդեռ A կորը տալիս է 155 օմ: Սրա պատճառն անհայտ է: Վերադառնալով (2) հալասարումին, մենք տեսնում ենք, որ երբ R1 β -ի համեմատությամբ աննշան լինելու չափ փոքր է, այն ժամանակ հո-

սանքի խտություն և պոտենցիալի տարբերություն միջև ստացվում է լուգարիթմական մի կապակցություն: Սա այն պարագան է, երբ հոսանքի խտությունը կամ բջիջի դիմադրությունը և կամ սրանց արտադրյալը շատ փոքր է: Երբ բջիջի դիմադրությունը կամ հոսանքի խտությունը շատ բարձր են, այն ժամանակ RI-ի համեմատությունը β կարող է լինել շատ աննշան մի քանակություն և ուրեմն էլեկտրոֆայզայման կորերը մոտենում են մի ուղիղ գծի: Էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հավասարումն, ուրեմն, թե որակականորեն և թե քանակականորեն տալիս է աղաթթվի էլեկտրոլիզի պատկերը՝ Ֆիզիկական նշանակություն ունեցող հաստատունների հիման վրա, շատ պարզ փորձնական տվյալների օգնությամբ և ինչպես գործնական, նույնպես և մանկավարժական տեխնիկայից ունի առավելություններ էլեկտրոլիզի հետադարձ ուժի դադափարը ներկայացնող (1) հավասարումի նկատմամբ:

Ինտեգրելով էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հավասարումը, ստացվում է՝

$$\beta \ln I + IR = V + E_k \quad (3)$$

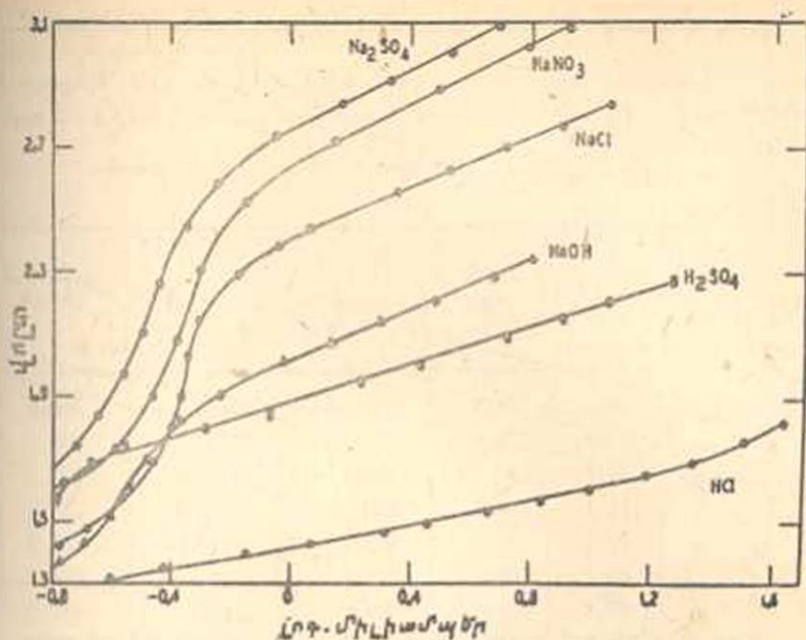
Այստեղ E_k կարող է լինել հոսանքի խտությունից կախված մի բարդ ֆունկցիա: Կարելի է ենթադրել սակայն, որ E_k մի հաստատուն է: Եթե սահմանային պայմաններն այնպես ընտրենք, որ I° մի սկզբնական հոսանքի խտությունում $V^\circ - I^\circ R = E^\circ_p$, որտեղ E°_p -ի արժեքը I° -ի համապատասխան պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժն է, այդ պարագայում հնարավոր է (3) հավասարումը գրել հետևյալ կերպ՝

$$\beta \ln \frac{I}{I^\circ} + IR = V - E^\circ_p, \quad (4)$$

որը ոչ այլ ինչ է, բայց եթե (1) հավասարումը, որտեղ $E_p = E^\circ_p + \beta \ln \frac{I}{I^\circ}$,

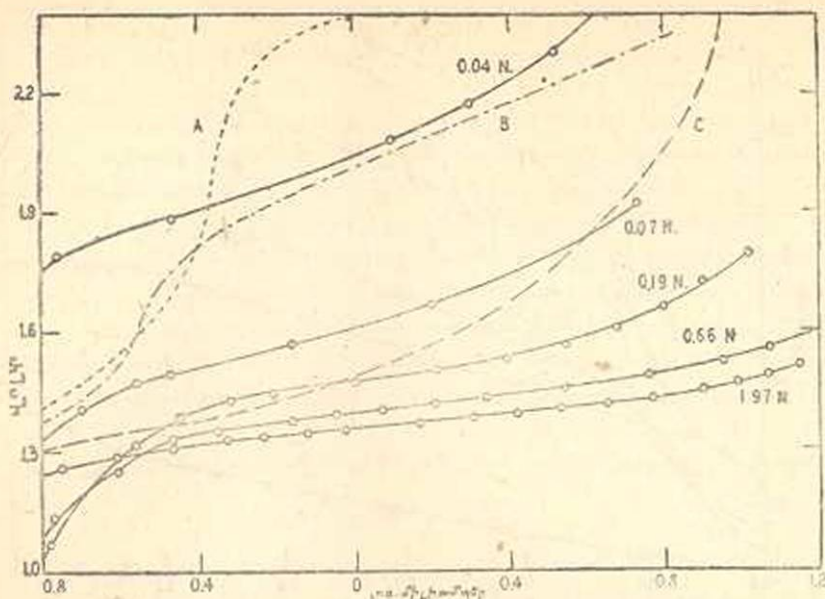
այսինքն հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի դադափարը, որը բարեփոխված է Տաֆելի [7] առաջարկածի ձևի մի հավասարումով: Այս արդյունքը հիմնված է մեր արած կամայական ենթադրության վրա: Եթե (3) հավասարումը համեմատվի գերլարման դանազան տեսությունների հետ, ինչպես տալիս են Ֆոլմերի [8], Ֆրումկինի [9], Համմետտի [10], Գուրնի [11] տեսությունները, այն ժամանակ Σ_k -ի իմաստն էլ բոլորովին տարբեր կլինի: Հետաքրքրական է, սակայն, մի ազնարի ձեռք գործնական տվյալների վրա, զբաղվելի վրա առնելով կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտության յուզարիթմները:

3-րդ նկարը ցույց է տալիս աղաթթվի ու ծծմբական թթվի և սրանց նաարիումական աղերի կորերը երկնորմալ լուծույթների համար, որոնց մենք էլեկտրոլիզի ենք ենթարկել քիմիական բաժակի մեջ, օգտագործելով պատվող փայլուն պլատինե էլեկտրոդներ, որոնց յուրաքանչյուրի մակերեսը մոտավոր կերպով հավասար էր 1 սմ²: Նմանօրինակ կորեր ստացվել են ազոտական թթվի և սրա նաարիումի աղի համար: Հարկավոր է այստեղ նշել, որ նաարիումի քիսուլֆատի կորը համալրա թե համընկնում է ծծմբական թթվի կորի հետ: Այս կորերը ցույց են տալիս թթուների և համապատասխան աղերի միջև գոյություն ունեցող տարբերությունը քիմա-



Նկար 3.—Աղաթթվի և ձմեռական թթվի ու արանց աղերի էլեկտրոլիզի արդյունավետության կորերը:

ցորդական հոսանքի խտության շրջանում, կորերն ունեն սուր թեքման փոխիմում մոտավորապես 0,5 միլիամպերում, որը մոտավորապես համընկնում է կատոդում զաղային բշտիկների երևալուն: Ք-ը նկարը ցույց է տալիս 1,97—0,04 N աղաթթվի համար ստացված կորերը: Համեմատության համար ցույց են տրված 2N նատրիումի քլորիդի (A) և նատրիումի իդրոքսիդի (B) կորերը: (C) կորը ներկայացնում է նորմալ աղաթթվի էլեկտրոլիզի արդյունքները, որոնք ստացվել են U-աձև փակ բջիջում, որի էլեկտրոդների միջև նեղափորոթյունը քիմիական ամանի էլեկտրոդների համեմատությամբ մոտավորապես տասնապատիկ երկար էր անկախ այն բանից, որ բջիջների ձևերն էլ տարբեր էին: Այս է ընկնում աղերի և համապատասխան թթուների միջև գոյություն ունեցող տարբերությունը: Բացահայտ է, որ «մաքուր» հոսանքի ուժի» շրջանը նույնքան կարելի է, որքան և գիմերենցիալ համասարումով տրված շրջանը: Աղաթթվի կորերի ուղղադիրձ մասի երկարությունը կարճանում է լուծույթի հաղորդականության աճի հետ և կորերն իրենց զիրքը փոխում են: Մյուս կողմից, C կորն իր գիրքը չի փոխում, բայց ունի տարբեր թեքում: Սրանից հետևում է, թե կորերի թեքումը կախում ունի լուծույթի հաղորդականությունից և բջիջի ձևից, իսկ կորերի զիրքը միայն լուծույթի հաղորդականությունից: Հետևաբար կարելի է ասել, որ (3) համասարումի ինտեգրման «հաստատունը» կախված է լուծույթի հաղորդականությունից, և ոչ թե բջիջի բնականորեն դիմադրությունից, Բոլոր կորերը տալիս են թեքման որոշ փոփոխում, երբ սկսվում է ուղղադիրձ շրջանը: Այդ կետը մոտավորապես համընկնում է պատենցիալի տարբերության այն արժեքի հետ, որը ցույց է տալիս կատոդում բշտիկների գոյացման սկիզբը: Այդ պատենցիալի



Նկար 4. Կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտության լոգարիթմների կորերը 1,97—0,04 N ազաթիթի մի շարք լուծույթներում:

համապատասխան հոսանքի խտությանն է մատուցողական 0,5 միլիամպեր թուր լուծույթներում, բացի ազոտական թթվից: Տրված լինելով, որ թթվածինը անջատվում է ջրածնից առաջ և քիմիականորեն քլորի առաջացումը փաստվում է նմանական ջրածնից առաջ [1, 6], սույն կետերը կարելի է սահմանել որպես լուծույթների քայքայման պոտենցիալները 0,5 միլիամպերում: Ինչպես ասվեց վերը, էլեկտրոլիզի սխեմաները սովորաբար ոչ դարձելի են և հարկավոր է նշել, որ որպես քայքայման պոտենցիալ միայն և միայն մի առանձնահատուկ կետի դոյուկցիոնը փաստող հիմք չկա թե կլինտիկ տեսակետից և թե մեր գտած այն ժխտելի փաստական տվյալների համաձայն, որոնք ցույց են տալիս որ, օրինակ, քլոր ստացվում է դարձելի պոտենցիալից ավելի ցածր արժեքներում: Այնուամենայնիվ դործնական տեսակետից թույլատրելի է խոսել քայքայման պոտենցիալի մասին մի որոշ հոսանքի խտությամբ և կաղմված նյութերի բնորոշ պայմաններում, բնականաբար, եթե բնորոշված հոսանքի խտության ունի նշանակություն և կամայական մի թիվ չէ:

Վերը մանրամասնորեն բացատրվեցին էքստրապոլելով ստացված քայքայման պոտենցիալների մեթոդական անպատեհությունները: Լոգարիթմական կորերից ստացված քայքայման պոտենցիալներն այս անպատեհությունից զերծ են: Այս երկու մեթոդներով ստացված քայքայման պոտենցիալները արված են 1-ին աղյուսակում՝ ազոթիթի մի շարք լուծույթների համար, որոնք էլեկտրոլիզի են ենթարկվել քիմիական բաժակի մեջ պտտվող փայլուն պլատինե էլեկտրոդների միջև: Առաջին սյունյակը տալիս է լուծույթի նորմալուկցիոնը, երկրորդ և երրորդ սյունյակները՝ լուծույթի թերմոդինամիկական ակտիվության լոգարիթմը և սրանից հաշված դարձելի հալասարակշռված էլեկտրաշարժ ուժի արժեքը: Էքստրապոլելով ստացված

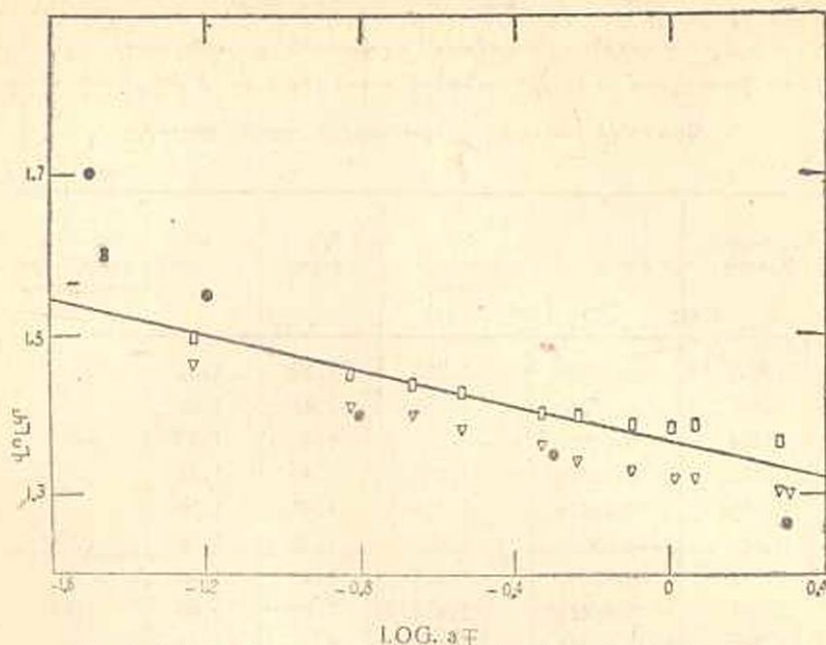
արժեքները տրված են E° սիմբոլով, իսկ V_t տալիս է լողարիթմական զրաֆիկից որոշված կետերը: $0,04 N$ լուծույթի համար այս կետերն անկախի է որոշելու: Վերջին սյունակում տրված են պոտենցիալի այն արժեքները, երբ կատոդում առաջին անգամ տեսնվել է բշտիկների առաջացումը:

Ազաթթվի լուծույթների քայքայման պոտենցիալները

Աղյուսակ 1

Նորմալ-թյունը	$\log a \pm$	E° զարձելի (վոլտ)	E°_p (վոլտ)	V_t (վոլտ)	Կատոդում բշտիկների առաջացում (վոլտ)
1,965	0,30408	-1,323	1,36	1,30	1,29
1,310	0,06568	-1,352	1,41	1,31	
1,134	0,01648	-1,357	1,38	1,32	1,31
0,735	-0,23995	-1,388	1,40	1,34	
0,655	-0,29446	-1,394	1,43	1,35	
0,565	-0,33331	-1,399	1,40	1,36	1,37
0,378	-0,53942	-1,423	1,43	1,38	
0,281	-0,66424	-1,438	1,44	1,40	1,43
0,188	-0,83274	-1,453	1,45	1,41	
0,071	-1,23120	-1,505	1,50	1,48	1,48
0,040	-1,45992	-1,530	—	—	1,60

Աղյուսակում տրված արժեքների հիման վրա գծված է 5 նկարը: Ինչպես երևում է E°_p -ի արժեքները (քառակուսիներ) համընկնում են մի ուղիղ գծով տրված անսակա՛ն կորի հետ: Սրա գաղտնիքն այն է, որ այս արժեքներն ստանալու համար որոնումներով ընտրվեց հոսանքի մի խտություն (0,9 միլիամպեր) և էքստրապոլումը կատարվեց ըստ այդմ: Նույն բանը չի կարելի անել U -աձև բջիջի համար: Եթե հոսանքի խտությունը վերցրվի 0,9 միլիամպեր, չի կարելի էքստրապոլել, իսկ եթե էքստրապոլվի ամենալավ ուղիղ գծից, այն ժամանակ նորմալ ազաթթվի քայքայման պոտենցիալը կլինի 1,48 կամ 1,80 վոլտ՝ նայած էլեկտրոլիզի պայմաններին: Նույնիսկ բաց բջիջում, նայած էլեկտրոլիզի պայմաններին 1,455—1,590 վոլտ արժեքներ ստացվում են նորմալ ազաթթվի համար: Այնուամենայնիվ այս բոլոր պարադոքսներում, ինչպես նաև աղյուսակում տրված E° արժեքների համար, երբ համապատասխան գերլարման ազդեցությունը հաշվվի այս աշխատանքում ստացված β -ի արժեքները օդաազործելով, ստացված թվերը համընկնում են լողարիթմական զրաֆիկից ստացված V_t -ի արժեքների հետ, որոնք 5-րդ նկարի վրա ցույց են տրված որպես եռանկյունիներ: Ակնհայտ է, որ հոսանքի խտության որոշումը որպես ֆիզիկական նշանակություն ունեցող մի կետ—կարևոր է և հենց որա համար V_t -ի արժեքներն ավելի իմաստ ունեն, քան թե E°_p -ի արժեքները, հակառակ այն բանին, որ առաջինները չեն համընկնում թերմոդինամիկական կորի հետ: 5-րդ նկարի սև շրջանակները տալիս են ինչ Բյանի ստացած արժեքները հայտնի չէ թե ինչ հոսանքի խտությամբ:



Նկար 5. Աղաթթվի քայքայման պոտենցիալներից կախված աղաթթվի թերմոդինամիկական ակտիվության լոգարիթմների կորը:

Սև քառակուսին ներկայացնում է այն կետը, երբ առաջին անգամ մենք ջրածնի բշտիկներ տեսել ենք $0,04 \text{ N}$ աղաթթվի լուծույթի էլեկտրոլիտի ժամանակ: Հարկավոր է ասել, որ այս լուծույթում անոդի վրա քլորի փոխարեն անջատվում է թթվածին:

5-րդ նկարից հնարավոր է որոշել աղաթթվի լուծույթներում ջրի քայքայման պոտենցիալը: Անոդում թթվածնի դոյացումն սկսվում է $0,071$ և $0,04 \text{ N}$ լուծույթների միջև մի կետում (վերջին սպիտակ և սև քառակուսիների միջև): Ցնտակառոտն ձև քառակուսին պետք է լինի ուղիղ գծից ցածր, սակայն նոր լուծույթների ցածր՝ հաղորդականության պատճառով և այն բանի համար, որ քլորի փոխարեն թթվածին է անջատվում, հարկավոր հոսանքի խտությունն ստանալու համար շատ ավելի բարձր ազատ էներգիա է պետք, քան թե այն, ինչ սպասվում է քլորի դոյացման թերմոդինամիկական էներգետիկ պահանջից: Այնուամենայնիվ, մի ուղիղ գիծ քաշելով երկու քառակուսիների միջև, կաբելի է որոշել լուծույթի քայքայման պոտենցիալը $0,9$ միլիամպերում և որանից հաշվել ջրի քայքայման պոտենցիալն աղաթթվի լուծույթների մեջ $0,5$ միլիամպերում: Արդյունքն է՝ $1,4950$ վոլտ: Պետք է այստեղ նշել, որ աղաթթվի լուծույթներում ջրի քայքայման պոտենցիալը կարելի է հաշվել նաև օդաաղործելով 2-րդ նկարը: $2,5$ միլիամպերում պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժումն է $1,6$ վոլտ, որը կարելի է հաշվել կիրառված պոտենցիալից հանելով բջիջի IR պոտենցիալի անկումը: Օդաաղործելով մեր դառած β -ի արժեքը, $2,5-0,5$ միլիամպերի համար ստացվում է $0,115$ վոլտ, որպես գերլարում: Բացահայտ է, որ $1,6-0,115=1,485$ ջրի քայքայման պոտենցիալն է $0,5$ միլիամպերում, որը շատ մոտ է վերը անված $1,495$ թվին:

β -ի ֆիզիկական իմաստի մասին մեր տված բացատրությունը հարկավոր է ընդլայնել, որովհետև այս հաստատունն իր մեջ պարփակում է անոդի և կատոդի բնորոշ հաստատունները և հարկավոր է իմանալ սրանից մեկը՝ մյուսի արժեքը՝ որոշելու համար: (3) հավասարումը համեմատելով զերլարման տեսությունների հետ, կարելի է ցույց տալ, որ

$$\beta = \frac{(\alpha_a + \alpha_c) RT}{(\alpha_a \alpha_c) F}, \quad (5)$$

որտեղ α_c և α_a կատոդի և անոդի զերլարման հաստատուններն են: Դերլարման ժամանակակից տեսությունների մեծ մասը α_{H_2} -ի համար տալիս է 0,5: Ն. Դ. Սոկոլովի [12] վերջերս կատարած տեսական հաշվումները՝ հիմնված ջրածնի իոնի փոխադրման և միջանկյալ ջրածնական կապի թթվային—հիմնային ռեակցիաների իր տեսության վրա ցույց են տալիս, որ ջրածնի համար $\alpha=0,48$: Փորձնական ավյալներն ընդհանրապես հաստատում են սույն արժեքը մի շարք մետաղների համար, որոնց շարքում է նաև փայլուն պլատինե էլեկտրոդը, թեև զրականության մեջ, նայած փորձի պայմաններին, արված են նաև 0,2—2,0 արժեքներ: Վերցնելով α_{H_2} -ի համար 0,5, հաշվելով $\frac{RT}{F}$ 25°-ում և օգտագործելով β -ի համար սույն աշխատանքում ձեռք բերված արժեքները, ստացվում են.

$$\alpha_{O_2} = 0,45 \pm 0,08, \\ \alpha_{Cl_2} = -1,28 \pm 0,29,$$

ինչպես երևում է ջրածնի և թթվածնի համար α -ի արժեքները մոտավորապես նույնն են, ինչ որ դաել են նաև մի շարք հետազոտողներ: Դրոյի համար ստացված արժեքը նշանակում է, որ հոսանքի խտության աճի հետ էլեկտրոդի պոտենցիալն ավելի դրական է դառնում կամ, այսպես ասած, քլորի զերլարումը բացասական է:

Անտրոպովի* վերջերս կատարած չափումները ցույց են տվել, սակայն, որ α_{H_2} փայլուն պլատինե էլեկտրոդի համար հավասար է 0,8-ի: Այս հիման վրա $\alpha_{O_2} = 0,33 \pm 0,04$, որը ցույց է տալիս թե փայլուն պլատինե էլեկտրոդների համար ջրածնի և թթվածնի α -ի արժեքների նույնության դադարավորը սխալ է: α_{Cl_2} -ի հաշվումների պարագայում չի կարելի խոսել միջին արժեքների մասին, որովհետև երբ β հավասար է $\frac{RT}{0,8 F} = 0,032$,

այն ժամանակ քլորի համար α -ի արժեքը լինում է պլուս կամ մինուս անսահմանություն: Սա չի նշանակում, թե զերլարումը զերո է, որովհետև β -ի որոշ արժեքների համար α_{Cl_2} ստանում է դրական և բացասական արժեքներ: Ըստ Հորիուտի և Պոլանյի [13] α -ի արժեքը կախված է աղտորված ատոմի և հիդրացված իոնի էներգիայի կորերի հարաբերական դիրքից: Ըստ Դեբնեյի [11] լիցքաթափված իոնի և այսպիսով ստացված ջրի մոլեկուլի միջև ստեղծված միացություն էներգիան բնորոշում է α -ի արժեքը: Երկու պարագայում էլ α պիտի լինի 0-ից մեծ և 1-ից փոքր: Հարկավոր է նշել, որ հարցը շատ ավելի բարդ է այն պատճառով, որ պետք է նկատի առնել

* Անձնական հաղորդում:

որտեղ γ -ն հոսանքի խտությունն է, V -ն պոտենցիալի տարբերությունը, իսկ R -ը՝ էլեկտրոլիզի ընթացի դիմադրությունը: β -ն բնորոշ մի հաստատուն է, որ կապված է էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացած նյութերի տեսակի հետ և որի արժեքն է $0,11 \pm 0,01$ վոլտ ջրածնի և թթվածնի առաջացման համար, իսկ $0,03 \pm 0,005$ վոլտ՝ ջրածնի քլորի գոյացման համար:

2. Յույց է տրված, որ սույն հավասարումը տալիս է էլեկտրոլիզի պատկերը, թե որակականորեն և թե քանակականորեն, բացի այսպես կոչված «մնացորդական հոսանքի խտություն» շրջանից, որը, սակայն, ինչպես երևում է, նույնքան կարևոր է, որքան դիֆերենցիալ հավասարումով տրված շրջանը:

3. Սույն հավասարումն ինտեգրելով համեմատված է հետազարժ էլեկտրալարժ ուժի դադափարի հետ: Յույց է տրված, որ կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտություն լողարիթմների գրաֆիկը կարելի է վստահորեն գործածել լուծույթների «քայքայման պոտենցիալները» որոշելու համար և հարկավոր է այս վերջինները սահմանել որոշ նշանակություն ունեցող հոսանքի խտությունում: Օգտագործելով աղաթիվի լուծույթների քայքայման պոտենցիալների արժեքները, որոշված է ջրի քայքայման պոտենցիալը՝ $1,4950$ վոլտ $0,5$ մոլիումայեր հոսանքի խտությամբ: Այս արժեքը համընկնում է դիֆերենցիալ հավասարումի β հաստատունի փոփոխումից որոշված ջրի քայքայման պոտենցիալի արժեքի հետ:

4. Օգտագործելով գրականության մեջ գերլրարման տեսական և գործնական աշխատանքների տված α -ի արժեքները ջրածնի համար և վերցնելով վերը տրված β -ի արժեքները, հաշված է α -ն՝ թթվածնի և քլորի համար: Եթե ջրածնի համար α -ն վերցրվի որպես $0,5$, այն ժամանակ թթվածնի համար ստացվում է համարյա թե նույն արժեքը, իսկ քլորի համար՝ մոտավորապես— 1 , որը նշանակում է, որ քլորի գերլրարումը «բացասական» է: Եթե α -ն վերցրվի ջրածնի համար որպես $0,8$, ինչպես վերջերս գտել է Անտրոպովը, այն ժամանակ թթվածնի համար ստացվում է մոտավորապես $0,33$, որը ցույց է տալիս, որ մի շարք հետազոտողների պնդումը՝ թե α պետք է նույն արժեքն ունենա ջրածնի և թթվածնի համար, սխալ է: Այս պարզադյուրված քլորի համար ստացված արժեքները հետաքրքիր են այն պատճառով որ, նախ չի կարելի խոսել մոտավոր կամ միջին արժեքների մասին և ապա առանձին հաշվումները լինում են գերոյից փոքր և մեկից մեծ: Թվում է, թե Եսինի բաղադրված խոնքի համար ներմուծած դադափարը ճիշտ է նաև միարժեք խոնքի համար: Պետք է հիշել, որ անողում քլորի և հիդրօքսիլ խոնքի շարունակական մրցակցությունը գոյություն ունի, որը բարդացնում է նյութերի առաջացման պրոցեսն անոգի վրա:

Գ Լ Ե Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Ե Ռ Ն

1. M. J. L. Blanc—A. Textbook of Electrochemistry. The Mac Millan Co., New York (1918).
2. T. P. Hoar—Proc. Roy. Soc. (London), A, **142**, 628 (1933).
3. F. P. Bowden—Proc. Roy. Soc. (London), A, **125**, 446 (1929).
4. A. L. Ferguson and H. Bandes—Trans. Electrochem. Soc., **81**, 293 (1942).
5. V. Pleskov—Acta Physicochim. USSR, **20**, 578 (1945).

6. C. N. Hitchcock—Trans. Am. Electrochem. Soc., **25**, 415 (1914).
7. J. Tafel—Z. physik. Chem., **50**, 641 (1905).
8. J. Erdy-Gruz a. M. Volmer—Z. physik. Chem., A, **150**, 203 (1930).
9. A. Frankin—Acta Physicochim. USSR, **7**, 475 (1937), *trud. S. Jofa, B. Kabanov, E. Kuchinskii i. F. Chirykov*—Acta Physicochim. USSR, **10**, 317 (1939).
10. L. P. Hammett—Trans. Faraday Soc., **29**, 770 (1933).
11. R. W. Gurney—Proc. Roy. Soc. (London), A, **134**, 137 (1931—32), *trud. R. H. Fowler*—Trans. Faraday Soc., **28**, 368 (1932).
12. H. D. Соколов—ДАН СССР, **61**, 87 (1948).
13. J. Horiuti a. M. Polanyi—Acta Physicochim. USSR **2**, 505 (1935).
14. O. Essin—Acta Physicochim. USSR **13**, 123 (1910), *trud. O. Essin a. V. Kozheurov*—Acta Physicochim. USSR **16**, 169 (1942).
15. B. Levich—Acta Physicochim. USSR **17**, 257 (1942).
16. Ch. Kasper—Trans. Electrochem. Soc., **77**, 353 (1940).

Т. В. Крмоян

Общая картина электролиза на основании опытных данных приложенного потенциала и плотности тока

Резюме

1. Используя опытные данные приложенного потенциала и плотности тока показано, что процессы электролиза можно представлять следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{\beta - KI},$$

где I —плотность тока, V —разность потенциалов, а R —сопротивление ячейки электролиза. β —постоянная, характеризующая род веществ, образующихся во время электролиза. Ее значение: $0,11 \pm 0,01$ вольт при образовании водорода и кислорода и $0,03 \pm 0,005$ вольт—при образовании водорода и хлора.

2. Показано, что данное уравнение характеризует явления электролиза как с качественной, так и с количественной стороны, кроме области „плотностей остаточного тока“, которая, как видно, так же важно, как и область, данная дифференциальным уравнением.

3. Данное уравнение интегрировано и сравнено с понятием обратимой электродвижущей силы (поляризационного потенциала). Показано, что график логарифмов плотности тока, зависящий от приложенного потенциала, можно уверенно употреблять для определения „потенциалов разложения“ растворов, причем эти последние необходимо определять при определенных значениях плотности тока. Используя значения потенциалов разложения растворов соляной кислоты, определен потенциал разложения воды при 1,4950 вольт и плотности тока в 0,5 миллиампер.

4. Используя данные в теоретических и практических работах по перенапряжению значения α для водорода и значения β , которые

даны выше, рассчитан α для кислорода и хлора. Если для водорода α взять равным 0,5, то для кислорода получается почти то же значение, а для хлора—примерно —1, что означает, что перенапряжение хлора „отрицательно“. Если для водорода α взять равным 0,8, как недавно нашел Р. Антропов, тогда для кислорода получается приблизительно 0,33; это показывает, что утверждения целого ряда исследователей о том, что α должно иметь одно и то же значение для водорода и кислорода, неверно. В этом случае значения, полученные для хлора интересны тем, что во-первых: нельзя говорить о приближительных или средних значениях, и потом, отдельные расчеты бывают меньше нуля и больше единицы. Нам кажется, что понятие, внесенное Есиным для многовалентных ионов, правильно также для одновалентных ионов. Необходимо помнить, что на аноде имеет место постоянная конкуренция между ионами хлора и гидроксил-ионами, а это осложняет процесс образования веществ на аноде.

