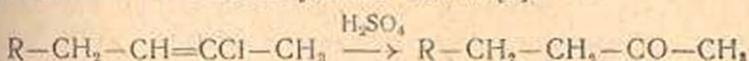


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

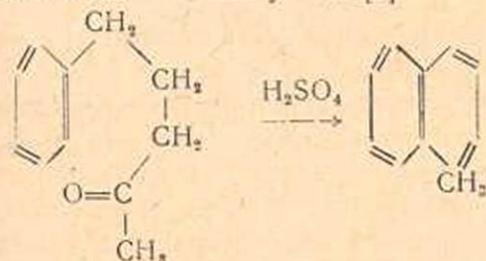
А. Т. Бабаян и студентка Н. П. Гамбарян

Получение β-(ариламино) бутанонов

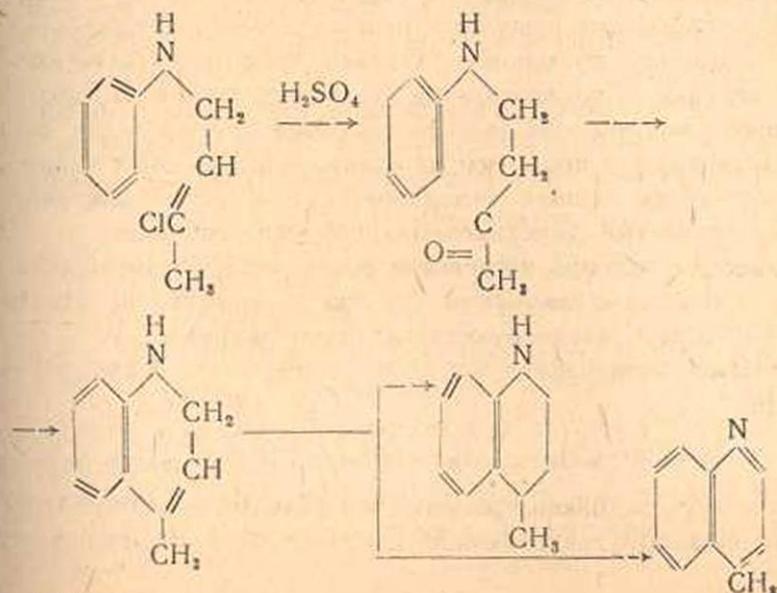
Производные 1,3-дихлорбутена-2 с атомом хлора у углерода с двойной связью, под действием концентрированной серной кислоты переводятся в соответствующие кетоны [1]:



С другой стороны, в литературе имеются указания о том, что ароматические кетоны с карбонильной группой в δ-положении к ядру в этих условиях легко циклизуются [2]:



Поэтому, при сернокислотном гидролизе N-(γ-хлоркритил)-ароматических аминов можно было ожидать образования производных хиволина:

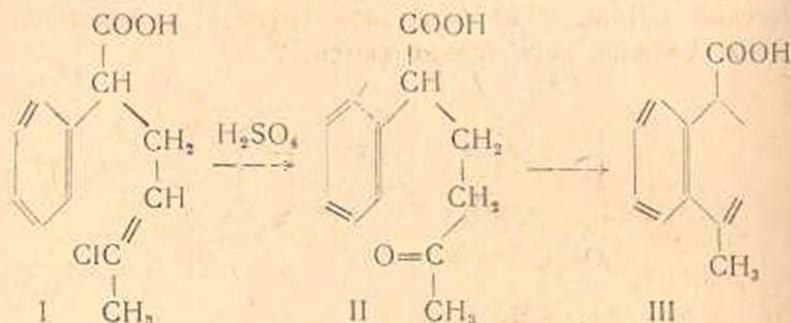


Действительно, согласно М. Т. Дангяну и М. Х. Ованесян [3], при обработке серной кислотой γ -хлоркротиланилина, который описывается ими как неперегоняющаяся жидкость, образуется γ -метилхинолин почти с количественным выходом.

Однако, вопреки утверждению Дангяна и Ованесян, в результате сернокислотного гидролиза N -(γ -хлоркротил)анилина нами был получен (с выходом в 73% теоретического) соответствующий кетон, а не лепадин. В продуктах реакции нам удалось обнаружить только лишь следы лепадина.

Аналогичные результаты были получены и при сернокислотном гидролизе четырех других полученных нами N -(γ -хлоркротил)ароматических аминов.

При сернокислотном гидролизе фенил- γ -хлоркротилуксусной кислоты [1] Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян [4], вместо ожидаемого продукта циклизации—производного нафталина (II), получили α -фенил- γ -ацетилмасляную кислоту (III):



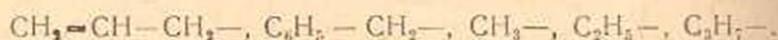
Они объяснили это влиянием карбоксильной группы у α -углеродного атома боковой цепи.

Исходные N -(γ -хлоркротил)-производные ароматических аминов мы попробовали получить непосредственным взаимодействием аминов с 1,3-дихлорбутеном-2. Однако, даже при значительном избытке анилина, нам вначале не удавалось избежать образования ди-(хлорбутенил)анилина (*o*-, *p*-толуидин и *p*-анизидин оказались менее активными и продукты их взаимодействия были чище).

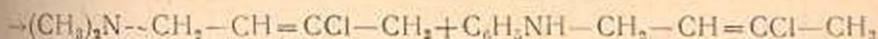
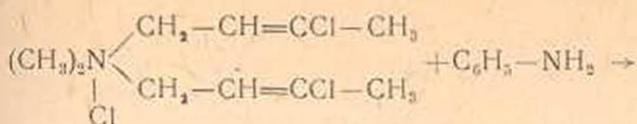
Поэтому мы решили использовать в качестве алкилирующего средства хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний.

Известно, что при нагревании солей четырехзамещенных аммонийных оснований с аммиаком [5] или с аминами [6] отщепляется галоидный алкил, алкилирующий исходный амин.

Легкость отщепления алкилов уменьшается в следующем порядке [6]:



Поэтому следовало ожидать, что реакция анилина с хлористым диметил-ди-(хлорбутенил)-аммонием пойдет в следующем направлении:



Действительно, при нагревании вышеназванной четырехзамещенной аммонийной соли с анилином и его гомологами образуются соответствующие хлорбутениламинны с 80—95% выходом (см. табл. 1).

Как уже было сказано, в результате сернокислотного гидролиза N-(γ -хлоркротил)ароматических аминов были получены соответствующие β -ариламинобутаноны (см. табл. 2). Ввиду того, что температуры кипения полученных кетонов и исходных хлорбутениламинны близки, очищать кетоны перегонкой было затруднительно. Поэтому выхода кетонов определялись через семикарбазон.

Описание опытов

Получение N-(3-хлорбутенил)анилина

Необходимый для алкилирования аминов хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний получался следующим путем:

К эквимолекулярному количеству диметилхлорбутениламина при постоянном перемешивании и охлаждении водой постепенно добавлялся 1,3-дихлорбутен-2. Реакция протекает очень бурно. Реакционная смесь полностью затвердевает. Полученный таким образом хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний непосредственно вводился в реакцию.

а. Смесь 129,2 г (0,5 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)аммония и 93 г (1 моля) анилина нагревалась в течение 5 ч. при 140—150° на масляной бане. К охлажденной реакционной смеси добавлено 50 г раствора едкого натра. Верхний слой отделен, высушен, дважды перегнан.

Получено: 53 г (80%) диметилхлорбутениламина, 47,5 г невошедшего в реакцию анилина и 73 г (80%) маслянистой жидкости, кипящей при 148—149° (13 мм), обладающей следующими свойствами:

$$d_4^{20} 1,103; n_D^{20} 1,5756; MR_D \text{ найдено } 54,482.$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NClF}_4. \text{ Вычислено: } MR_D 52,778.$$

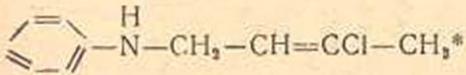
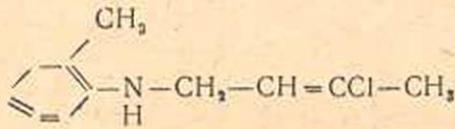
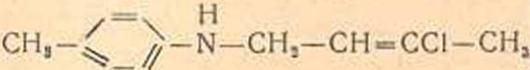
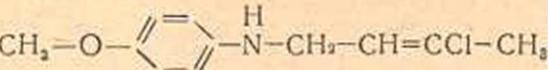
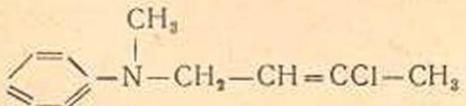
Определение хлора по Кариусу:

$$0,1191 \text{ г вец.: } 0,0927 \text{ г AgCl; } 19,19\% \text{ Cl.}$$

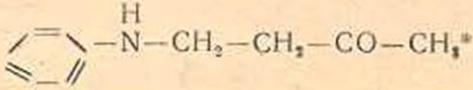
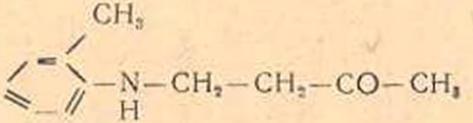
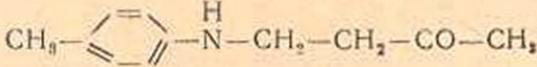
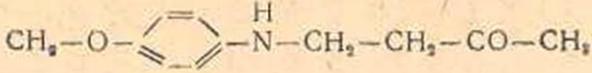
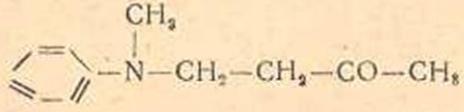
$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl. Вычислено } \% \text{ Cl } 19,55.$$

б. К смеси 671,7 г (7,2 моля) анилина и 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2 при перемешивании прибавлен раствор 40 г едкого натра. Реакционная смесь сильно разогрелась. Через два часа верхний слой отделен и дважды перегнан. Получено: 573 г не вошедшего в реакцию анилина и 148 г (78%) хлорбутениланилина.

Х л о р б у т е н и л а м и н ы

Ф о р м у л ы	Температура кипения	Уд. в. при 20°	n_D^{20}	MRD найдено	MRD вычисл.	Разница	Выход в %
	148—149 (13 мм)	1,103	1,5756	54,482	52,778	1,704	80
	143—144 (8 мм)	1,087	1,5689	59,0	57,396	1,604	95
	151—153 (11 мм)	1,0784	1,5639	58,959	57,396	1,563	96
	163—164 (7 мм)	1,1419	1,5696	60,745	58,924	1,821	90
	129—130 (7 мм)	1,0738	1,5665	59,4	57,7	1,7	97

* В литературе описано как непереговляющаяся жидкость [3].

Ф о р м у л ы	Температ. кипения	Температ. плавления	г. пл. семикар- базонов	Выход в % ⁰ / ₀
	140—142 (6 мм)	36—38	166,5—167	73
	140—143 (14 мм)	—	162—162,5	77
	—	41—43	162,5—163	57
	—	—	150,5—151,5	30
	153—161 (14 мм)	—	162,5—163	56

* Описан в литературе как темнеющая на воздухе жидкость [7].

Получение N-метил-N-(3-хлорбутенил)анилина

а. Смесь 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(хлорбутенил)аммония и 21,4 г (0,1 моля) метиланилина нагревалась около 10 часов на масляной бане при 130—140°.

На следующий день смесь была обработана раствором едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан.

Получено 20 г (75%) диметилхлорбутениламина, 3,8 г невошедшего в реакцию метиланилина и 32,1 г жидкости, кипящей при 129—130° (7 мм). d_4^{20} 1,0738; n_D^{20} 1,5665; MR_D найдено 59,4.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,7.

Определение хлора по Кариусу:

0,1143 г вещ.: 0,0795 г AgCl; 17,21% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено %: Cl 18,16.

Выход N-метил-N-хлорбутенилаанилина, считая на взятое количество соли четырехзамещенного основания—около 83%, считая на израсходованное количество метиланилина—около 97%.

б. К смеси 32,1 г (0,3 моля) метиланилина и 40 г 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 16 г едкого натра. Через два дня верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан в вакууме. Получено 9,2 г невошедшего в реакцию метиланилина и 45,1 г метилхлорбутенилаанилина. Выход свыше 95%, считая на израсходованный метиланилин.

Получение N-хлорбутенил-о-толуидина.

Смесь 77,6 г (0,3 моля) хлористого диметил-ди-(хлорбутенил)аммония и 64,2 г (0,6 моля) о-толуидина нагревалась в течение 13 часов при 130—140°. Затем добавлен раствор 20 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан.

Получено 35,7 г (85%) диметил-хлорбутениламина, 39,9 г о-толуидина и 45,9 г жидкости, кипящей при 143—144° (8,5 мм):

d_4^{20} 1,087; n_D^{20} 1,5689; MR_D найдено 59,0.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,396.

Определение хлора по Кариусу:

0,1096 г вещ.: 0,0817 г AgCl; 18,44% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено: % Cl 18,16.

Выход хлорбутенил-о-толуидина, считая на соль четырехзамещенного основания, около 79%, считая на израсходованный о-толуидин—свыше 95%.

б. К смеси 64,2 г (0,6 моля) о-толуидина и 18,9 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 8 г едкого натра. На следующий день верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 45,7 г

неводного в реакцию *o*-толуидина и 26,4 г (80% *N*-хлорбутенил-*o*-толуидина.

Получение *N*-хлорбутенил-*p*-толуидина

Смесь 77,6 г хлористого диметил-ди(хлорбутенил)аммония и 64,2 г *p*-толуидина нагревалась около 14 часов при 130—140°. Через день к реакционной смеси прибавлен раствор 20 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и перегнан.

Получено: 25,5 г (65%) диметил-хлорбутениламина, 39,2 г *p*-толуидина и 45,1 г маслянистой жидкости, кипящей при 151—153° (11 мм). d_4^{20} 1,0787; n_D^{20} 1,5639; MR_D найдено 58,959.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,396.

Определение хлора по Кариусу:

0,1125 г вещ.: 0,0828 г AgCl; 18,08% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено: % Cl 18,16.

Выход хлорбутенил-*p*-толуидина около 75%, считая на соль четырехзамещенного основания и около 96%, считая на израсходованный *p*-толуидин.

в. К смеси 64,2 г (0,6 моля) *p*-толуидина и 18,8 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2 добавлен раствор 10 г едкого натра и 20 мл бензола (для растворения *p*-толуидина). Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Через день верхний слой отделен, высушен и после отгонки бензола перегнан в вакууме. Получено 43,2 г *p*-толуидина и 21,7 (74%) хлорбутенил-*p*-толуидина.

Получение *N*-хлорбутенил-*p*-анизидина

а. Смесь 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди(хлорбутенил)аммония и 49,2 г (0,4 моля) *p*-анизидина нагревалась в течение 12 часов при 130—140°. Через день прибавлен раствор 12 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и перегнан.

Получено: 18,9 г (70%) диметил-хлорбутениламина, 32,3 г *p*-анизидина и 28,6 г маслянистой жидкости, кипящей при 163—164° (6,5 мм).

d_4^{20} 1,1419; n_D^{20} 1,5698; MR_D найдено 60,745.

$C_{11}H_{14}NClOF_4$. Вычислено: MR_D 58,924.

Определение хлора по Кариусу:

0,1026 г вещ.: 0,0694 г AgCl; 16,74% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl O$. Вычислено % Cl 16,78.

Выход хлорбутенил-*p*-анизидина, считая на соль четырехзамещенного основания, 67,5%, на израсходованное количество *p*-анизидина—84%.

б. К смеси 49,2 г (0,4 моля) *p*-анизидина и 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 5 г едкого натра и 40 мл бензола.

Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Через двое суток верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 37,2 г *p*-аниидина и 18,4 г (90%) *N*-хлорбутенил-*p*-аниидина.

Получение 4-фениламинобутанона-2

К 36,3 г (0,2 моля) *N*-хлорбутениланилина постепенно прибавлено при постоянном перемешивании и охлаждении водой 46,5 мл (уд. в. 1,835) серной кислоты. Выделение хлористого водорода слабое. Время от времени перемешивая, смесь оставлена на 8 дней, после чего нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После высушивания и отгонки эфира осталось 31,5 г вещества; в нем 24,4 г (по семикарбазону) ожидаемого кетона (73% теоретического). Полученный кетон — кристаллическое вещество с т. пл. 36—38° и температурой кипения 140—142° (6 мм).

Элементарный анализ:

0,1034 г вещ.: 0,2775 г CO₂; 0,0766 г H₂O.

Найдено^{0/0}: С 73,14; Н 8,23;

C₁₀H₁₃NO. Вычислено^{0/0}: С 73,57; Н 8,03.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 166,5—167°.

Элементарный анализ:

0,1026 г вещ.: 0,2262 г CO₂; 0,0712 г H₂O.

Найдено^{0/0}: С 60,02; Н 7,71

C₁₁H₁₆N₄O. Вычислено^{0/0}: С 60,0; Н 7,27.

Получение 4-(фенил-метил-амино)бутанон-2

К 44,7 г (0,23 моля) метил-хлорбутениланилина постепенно прибавлено при перемешивании и охлаждении водой 50,3 мл концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,835). Выделение хлористого водорода очень слабое. Время от времени перемешивая, реакционная смесь оставлена на 15 дней, после чего нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 43 г, из коих 19,7 г кетона (по семикарбазону). Выход 55,7% теоретического. Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162,5—163°.

Элементарный анализ:

0,1027 г вещ.: 27 мл N₂ (674 мм, 24,6°).

Найдено^{0/0}: N 24,19.

C₁₂H₁₈N₄O. Вычислено^{0/0}: N 23,93.

Получение 4-(*o*-толил-амино)бутанона-2

К 29,5 г (0,15 моля) хлорбутенил-*o*-толуидина постепенно прибавлено при перемешивании и охлаждении водой 35 мл крепкой серной кислоты. После 12 дней реакционная смесь нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 26,5 г вещества, из коих 21,2 г кетона (по семикарбазону). Выход 77% теоретического. Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162—162,5°.

Элементарный анализ:

0,0985 г вещ.: 23,4 мл N_2 (676 мм, 26°).

Найдено%: N 24,12.

$C_{12}H_{18}N_4O$. Вычислено%: N 23,93.

Получение 4-(*p*-толил-амино)бутанона-2

К 58,65 г (0,3 моля) N-хлорбутенил-*p*-толуидина добавлено, при охлаждении водой и перемешивании, 70 мл крепкой серной кислоты. Через 12 дней смесь нейтрализована содой, экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 47,7 г вещества, из них 39 г кетона (по семикарбазону). Выход 57% теоретического.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162,5—163°.

Элементарный анализ:

0,1038 г вещ.: 24,8 мл N_2 (674 мм, 25°).

Найдено%: N 24,27.

$C_{12}H_{18}N_4O$. Вычислено%: N 23,93.

Получение 4-(*p*-анизидил)бутанона-2

К 16,1 г (0,076 моля) N-хлорбутенил-*p*-анизидина прибавлено, охлаждая водой и перемешивая, 17,5 мл крепкой серной кислоты. Через 16 дней смесь нейтрализована, экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 16,8 г вещества, из них 4,22 г кетона (по семикарбазону). Выход 30% теоретического количества.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 150,5—151,5°.

Элементарный анализ:

0,1035 г вещ.: 22,8 мл N_2 (676 мм, 25°).

Найдено%: N 22,44.

$C_{12}H_{18}N_4O_2$. Вычислено%: N 22,44.

Выводы

1. Хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний при температуре 130—140° алкилирует анилин и его гомологи, давая соответствующие N-хлорбутениламины с выходом 80—95% теоретического.

2. Впервые получены N-(хлорбутенил)-*o*- и *p*-толуидины, N-(хлорбутенил)-*p*-анизидин и N-(хлорбутенил)-метилаанилин.

3. N-(хлорбутенил) анилин, описанный в литературе как неперегоняющаяся жидкость, имеет следующие константы:

т. к. 148—149° (13 мм); d_4^{20} 1,103; n_D^{20} 1,5756.

4. В результате сернокислотного гидролиза N-(хлорбутенил)-ароматических аминов получают соответствующие β -ариламино бутановы. При этом обнаружены только следы продуктов циклизации.

5. Получены четыре новых, не описанных в литературе, β -(ариламино) бутанона.

6. β -фениламино-бутанон, описанный в литературе как темнеющая на воздухе жидкость, на самом деле кристаллическое вещество с температурой плавления 36—38°.

Химический институт
Академии Наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тугерян—Изв.АН Арм. ССР, № 5—6, 37, 1944; Wichterle—Chem. Abs. 39, 1841^o, 1945; А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, IX.3.105, 1948.
2. Rapson и Robinson—J. Chem. Soc., 1538, 1935.
3. М. Т. Дангян и М. Х. Ованесян—ДАН Арм. ССР, VI, 3, 77, 1947.
4. Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян—ДАН Арм. ССР, IV, 4, 97, 1946.
5. J. Ripnow и E. Koch Ber., 29, 2850, 1897.
6. J. Braun, M. Kühn и O. Coll. Ber., 59, 2330, 1926.
7. Bayer—С. II, 1832, 1913.

Ա. Ք. Թարաշյան եւ ռ. Թանգուհի Ն. Պ. Ղամբարյան

β -(ԱՐԻԼԱՄԻՆՈ)-ԲՈՒՏԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍՏՄՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատութիւնը նվիրված է N-(γ -քլորբուտենիլ)-արիլամինների ծծմբաթթվական չիդրոլիզի սեպիցիայի ուսումնասիրութեանը: Մշակված է N-(γ -քլորբուտենիլ)-արիլամինների ստացման մի նոր եղանակ, որը կայանում է դիմեթիլ-դե-(γ -քլորբուտենիլ)-ամոնիումի քլորիդի և անիլինի ու նրա հոմոլոգների փոխազդեցութեան մեջ: Այս եղանակով, տեսականի 80—95% ելքերով առաջին անգամ ստացված են N-(γ -քլորբուտենիլ)-օրթո-և պարա-տոլուիլինները, N-(γ -քլորբուտենիլ)-պարա-անիլինները և N-(γ -քլորբուտենիլ)-մեթիլանիլինը: Ստացված է նաև

N-(γ-բլորբուտենիլ)-անիլին և ճշտված են նրա ֆիզիկական հատկութունները:

Հախռակ գրական որոշ տվյալների պարզված է, որ N-(γ-բլորբուտենիլ)-արիլամինների ձմբաթթվական հիդրոլիզի հիմնական պրոդուկտներն են՝ համապատասխան β-(արիլամինո)-բուտանոնները, և ոչ թե քիմիկոսի անհնցյալները, որոնք գոյանում են աննշան քանակությամբ, β-(արիլամինո)-բուտանոնների կլբերը կազմում են տեսականի 56—73%:

Այս եղանակով առաջին անգամ ստացված են օրթո-և պարա-տոլիլամինոբուտանոնները, պարա-անիլիլամինոբուտանոնը և մեթիլֆենիլամինո-բուտանոնը: Ստացված է նաև ֆենիլամինո-բուտանոնը և ճշտված են նրա ֆիզիկական հատկութունները:

ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ

Г. А. Сисоян

Рациональная схема организации производства
карбида кальция

В настоящее время на производство тонны стандартного карбида кальция расходуется около 2800—3000 квтч электроэнергии и двух—трех человекодневной рабочей силы. Поэтому карбидная промышленность считается электроемкой, но не трудоемкой.

Действительно, если завод работает на производство исключительно товарного карбида кальция без дальнейшей его переработки, производство карбида является электроемким и не трудоемким.

Кроме того нетрудоемкость и нерентабельность производства карбида кальция объясняется нерациональной схемой производства.

Если первые годы пуска мощных карбидных печей были посвящены их освоению, то в дальнейшем следовало бы усиленно заняться усовершенствованием карбидных агрегатов и улучшением их технико-экономических показателей. Нужно сказать, что в этом отношении пока-что сделано слишком мало.

С одной стороны, научная мысль мало работала над проблемой совершенствования технико-экономических показателей руднотермических печей вообще и карбидных в частности, а с другой стороны научные достижения очень слабо внедрялись в производство. В результате этого в настоящее время показатели работы карбидных печей мало чем отличаются от показателей предвоенных лет, а между тем, при правильной организации всего комплекса карбидного производства могут быть значительно снижены материальные и трудовые затраты и удешевлено само производство карбида.

В первый период возникновения промышленного производства карбида кальция он в основном употреблялся на сварку и на освещение. Правда, и сейчас карбид частично используется на эти цели, но основная масса промышленного карбида в настоящее время служит сырьем для целого ряда других промышленных производств.

Обычно карбид кальция перерабатывается в ацетилен, а из ацетилена, как известно, современная химия умеет получать около 140—150 различных продуктов, среди них синтетический каучук, пластические массы, искусственный шелк, уксусная кислота, лаки и пленки, ряд медикаментов и т. д.

Поэтому при правильной организации производства карбидные печи строятся в одном комплексе с теми производственными агрегатами, которые должны дать окончательную продукцию.

Наряду с цехами окончательной продукции завод должен иметь и цехи для переработки побочных продуктов, получающихся в процессе производства карбида.

Ниже мы покажем рациональную схему построения карбидного комбината и его эксплуатации. Для большей конкретности рассуждения будем вести применительно к заводу средней мощности в 50 тысяч тонн карбида кальция в год.

Карьеры известняков и известковые печи

При отсутствии механизации расходы по добыче, сортировке и погрузке известняка составляют около 10%, себестоимости карбида кальция. При этом основную часть этой стоимости составляет рабочая сила. Поэтому надо предусмотреть полную механизацию всех этих процессов. Благодаря этому резко сократится потребность в рабочей силе на тяжелых карьерных работах, а расходы на известняк будут снижены до 4—5% от себестоимости карбида.

Для получения тонны стандартного карбида кальция требуется примерно 900—1000 кг извести.

В обжиговых печах на производство тонны извести расходуется около 250—350 кг каменного угля.

При обжиге известняка на тонну извести получается около 750 кг углекислого газа.

Углекислый газ идет на производство соды, мочевины, жидкой углекислоты, сухого льда и т. д.

Все эти виды продукции необходимы для промышленного и бытового потребления.

Таким образом, наряду с известковым цехом, должны быть построены цехи, использующие углекислый газ.

При производительности карбидного завода 50,000-ти стандартного карбида в год на это производство потребуется приблизительно 45—50 тысяч тонн извести, при производстве которой будет получено около 35,000-ти углекислого газа.

Цех жидкой и твердой углекислоты

Газы известковых печей содержат примерно 35—40% углекислоты. В производство же может идти только углекислый газ, концентрированный до 95%.

Поэтому после очистки газов до их дальнейшей переработки известковые газы должны быть обогащены. Обычно концентрирование производится химическим способом.

В цехе очистки в компрессорах будут производиться также сжижение углекислоты и дальнейший перевод ее в твердое состояние.

Жидкая углекислота в основном идет на производство искусственных минеральных вод. Потребность в ней обычно не велика.

Значительно больше потребность в твердой углекислоте как в источнике холода. „Сухой лед“ в одинаковой степени может быть использован на городских холодильниках, консервных заводах, в складах, при перевозке скоропортящихся грузов и т. д. Наконец, он является незаменимым источником холода для бытовых потребителей, так как мал по весу (по сравнению с обычным льдом) и удобен для транспортировки.

Содовый завод

Если за вычетом потребностей в жидкой и твердой углекислоте в известковом цехе останется свободным значительное количество газа, на ее базе можно организовать содовое производство.

Как известно, на производство тонны соды требуется около 1700 кг поваренной соли и около 700 кг углекислоты.

Таким образом, на базе известковых печей завода мощностью 50,000 тн карбида в год может быть построен содовый завод производительностью около 40—45 тысяч тонн в год.

Углекислое удобрение

Укажем еще один путь использования углекислоты.

Парники и теплицы, призванные снабжать население в зимний и весенний период ранними овощами, зеленью и цветами, требуют больших капиталовложений. Они могут получить широкое развитие только при высокой урожайности культур. Опыты, проведенные энергетическим Институтом Академии Наук СССР [1] показали, что для повышения урожайности, наряду с удобрением почвы, целесообразно применение углекислого удобрения воздуха теплиц и парников. Как известно, для этой цели в атмосферу теплиц вводят углекислоту и тем самым увеличивают содержание последней в воздухе. В ряде опытов благодаря такому „удобрению“ воздуха урожайность некоторых культур возросла на 70—100%.

Созданию теплиц около карбидных цехов благоприятствует еще и то обстоятельство, что в холодные периоды года их можно обогревать за счет тепла отработанной воды карбидных печей.

Карбидный цех

Для правильной организации производства существенно важен правильный выбор мощности печей. Печи малой мощности имеют большие относительные тепловые потери и низкий коэффициент полезного действия; наоборот, печи слишком большой мощности неудобны в эксплуатационном отношении. Поэтому Всесоюзное Сопределение по руднотермическим печам рекомендовало ориентироваться на крупные установки 10 и более мегавольтампер [2].

Для производства 50,000 тн стандартного карбида кальция достаточно иметь три печи по 10 мва. Согласно „Руководящим указаниям по нормированию удельных расходов электроэнергии на производство карбида кальция“ [3] в открытых печах мощностью 10 мва удельный расход энергии на карбид в 260 л должен составить около 2600 квтч на тонну.

При современном состоянии техники наиболее целесообразным является установка печей полужакрытого типа с отбором и утилизацией отходящих газов.

В полужакрытых печах удельный расход электроэнергии меньше, так как при правильной организации отбора газов устраняются основные причины перегрева и диссоциации готового карбида и уменьшается унос тепла пылью.

Без большой погрешности можно принять, что на полужакрытых печах мощностью 10 мва удельные расходы электроэнергии не будут превосходить 2400—2500 квтч на тонну.

Улавливание и утилизация отходящих газов карбидных печей

При выплавке тонны карбида кальция образуется 450 кг окиси углерода (СО), что соответствует примерно 330 куб. метров газа при 15° С.

На некоторых заводах уже давно практикуется улавливание газов карбидных печей. Согласно германской практике [4] газы, улавливаемые на полужакрытых печах, содержат около 60—70% СО и 8—15% Н₂ и имеют теплотворную способность около 2200—2500 больших калорий на куб. метр или кругло 2,6—2,9 квтч на куб. метр газа.

По этим данным на полужакрытых печах улавливается около 200 куб. метров газа на каждую тонну выплавляемого карбида или около 50% выделяющегося газа. Эту цифру нужно считать слишком заниженной. Мы полагаем, что при правильной постановке дела можно использовать не менее 80% или около 300 куб. метров газа на тонну выплавляемого карбида.

Таким образом, при использовании отходящих газов в качестве топлива можно на каждую тонну выплавляемого карбида получить обратно энергию в размере около 800 квтч.

Итак, улавливанием газов можно вернуть обратно около одной трети энергии, расходуемой на производство карбида.

При производительности завода 50,000 тонн карбида в год полученная обратно энергия составит около 40 млн квтч.

Использовать эту энергию можно прежде всего на самом же карбидном производстве для подогрева известковых печей.

В известковых печах, как мы указали выше, расходуется около 250—350 кг каменного угля на тонну получаемой извести.

Можно было бы весьма удобно и просто (без тонкой очистки) подвести газы карбидных печей к известковым печам.

Уловленные газы вполне заменяют расходующий ныне на известковых печах каменный уголь.

Такое использование отходящих газов не всегда целесообразно, так как эти газы являются более *качественным топливом*, чем каменный уголь. Значительно эффективнее можно использовать их для синтеза ряда органических веществ. Однако наиболее целесообразным является применение уловленных газов для газификации населенных пунктов, прилегающих к заводу.

Газификация городского хозяйства и использование карбидных печей для газификации городов

Несмотря на целый ряд преимуществ, электрическая энергия не смогла вытеснить газ в быту и коммунальном хозяйстве городов, и в настоящее время более или менее крупные города имеют мощные газогенераторные установки. Причина этого заключается прежде всего в весьма высокой экономичности газовой энергии по сравнению с электрической. Укажем только то, что в бытовых варочных и нагревательных приборах расход первоначального топлива (скажем, каменного угля) при электрическом обогреве в три—четыре раза больше, чем при газовом. Правда, при сравнении с энергией гидростанций это соотношение меньше, но все же преимущества газа перед электроэнергией и в этом случае неоспоримы.

Газификация городов является одним из важнейших путей повышения благосостояния народа. Поэтому по инициативе товарища И. В. Сталина в послевоенный период у нас развернулось широкое строительство дальних магистральных газопроводов.

Насколько большое внимание уделяют коммунистическая партия и Советское государство этому вопросу, видно из приветствия товарища Сталина строителям газопровода Саратов—Москва.

В этом приветствии товарищ Сталин писал: «Сооружение газопровода Саратов—Москва является большим вкладом в деле улучшения быта трудящихся нашей столицы и развития новой отрасли промышленности в Советском Союзе—газовой индустрии».

Не только в Москве и Ленинграде, но и в ряде других городов СССР газификация достигла высокого уровня. Но все же мы до сих пор в достаточной мере не используем для газификации всех наших возможностей. Ряд весьма важных вопросов дальнейшего развития газоснабжения населения недавно подняли тов. М. Барцевский и др. в газете «Правда» [5]. В заключении этой статьи говорится: «использование коксового высококалорийного газа, развитие газификации низкосортных видов топлива позволят осуществить газификацию ряда крупных городов и рабочих поселков. Эти назревшие вопросы государственной важности требуют неотложного разрешения».

К некоторым из этих вопросов мы вернемся позже, а сейчас рассмотрим возможность использования газов карбидных печей.

При производительности завода 50,000 тонн карбида в год можно уловить около 15 миллионов куб. м газа. Однако газ этот будет сравнительно низкой калорийности (2200—2500 бк/куб. м). Для бытовых же целей обычно применяется более богатый газ с теплотворной способностью около 3000—4500 бк/куб. м. Причина этого, прежде всего, заключается в том, что при уменьшении калорийности газа резко возрастают капитальные расходы на сооружение газопровода.

Обычно выход в этом случае находят либо в том, что уменьшают радиус действия газогенераторной установки, либо же обогащают малокалорийный газ.

В рассматриваемом случае оба варианта одинаково приемлемы, но предпочтение все же должно быть отдано второму варианту. В пользу него говорят два обстоятельства.

Оксид углерода является ядовитым газом и обычно его в чистом виде не используют для бытовых целей, а примешивают в определенном проценте к другим видам газов (светильному, коксовому, водяному). Таким образом, обогащением мы приблизим печные газы к тем параметрам, которые приняты для газов, используемых при газификации городов.

С другой стороны, побочные продукты газового производства будут использованы на самом же заводе.

Подсчитаем теперь возможный объем газификации.

Душевое потребление газа на пищуприготовление в наших газифицированных городах принимается около 100 куб. м газа теплотворной способностью 4000 бк/куб. метр в год.

Выше мы видели, что завод производительностью 50,000 тн карбида может дать в год 15 млн куб. метров газа калорийностью 2200—2500 бк/куб. метр.

Этим количеством газа без его обогащения можно обеспечить 80—90 тысяч населения. При соответствующем же обогащении можно обеспечить газом до 200 тысяч человек.

Остановимся теперь на вопросе обогащения газов карбидных печей.

Для обогащения газов карбидных печей можно было бы установить специальные газогенераторы, однако, как мы увидим ниже, наиболее целесообразным решением вопроса является установка коксовых печей.

Коксо-химическая промышленность играет исключительно важную роль в народном хозяйстве. В результате коксования одной тонны угля получается в круглых цифрах 700—800 кг кокса, 25—30 кг смолы, 2—3 кг аммиака, 10—15 кг сырого бензола и 300—350 куб. метров газа.

На базе этих продуктов строится ряд новых производств. Укажем основные из них.

Прежде всего остановимся на газе. Коксовый газ является высококалорийным топливом, и применение его в газификации городов выгодно даже при передаче газа на большое расстояние.

На производство тонны карбида кальция, включая обжиг известняка и электродную массу, требуется около одной тонны *высококачественного* углеродистого материала. Мы подчеркиваем *высококачественного*, так как в карбидные печи в качестве технологического сырья должен быть подан либо высококачественный антрацит, либо кокс. Высококачественность углеродистого материала для электродов само собой понятна. Но и такой процесс, как обжиг известняка, весьма требователен к качеству топлива. При низком качестве угля известь получается низкосортной и ухудшает производственные показатели карбидных печей.

При выборе места для постройки карбидного завода обычно руководствуются соображениями близости источников электроэнергии, основного сырья, и угольных месторождений. Однако, такое счастливое сочетание всех трех элементов встречается редко. Но так как решающую роль играют первые два элемента производства, то в ряде случаев карбидные заводы более или менее удалены от угольных месторождений.

В первом варианте технология, конечно, должна быть построена так, чтобы использовать местные сорта угля.

Во втором же варианте, естественно, ставится вопрос: почему нужное количество угля обязательно должно завозиться на завод в виде антрацита, каменного угля и готового кокса?

Если бы то же количество углеродистого материала завозилось в виде угля и на месте перерабатывалось в кокс, то одновременно были бы удовлетворены не только потребности карбидного, но и ряда других местных производств.

Так как из одной тонны угля получается приблизительно 750 кг кокса, то для удовлетворения потребностей карбидного завода мощностью в 50 тысяч тонн в год теоретически придется завести в район расположения завода вместо 50 тысяч тонн—60—65 тысяч тонн угля. Фактически эта разница будет меньше, так как перевод всего карбидного производства на кокс улучшит производственные показатели и известковых и карбидных печей. Использование антрацита в карбидном производстве не является обязательным и при наличии кокса для карбидных печей можно подобрать значительно лучшие режимы, чем при антраците.

Выбор мощности коксовых батарей зависит не только от мощности карбидного завода, но и от потребности остальных отраслей промышленности, расположенных поблизости от карбидного завода.

При установке, например, одного коксо-химического завода производительностью в 300 тысяч тн кокса в год и производитель-

ности карбидного завода в 150 тысяч тн около половины кокса пойдет на производство карбида кальция и его производных, а остальное — на покрытие прочих нужд в коксе.

Помимо самого кокса, на базе коксо-химического завода можно будет получить около 75 млн куб. метров газа. После частичной переработки этого газа будет получено около 75 тысяч тонн азотистых удобрений; остальная часть этого газа пойдет на бытовые нужды и вместе с газами карбидных печей может целиком покрыть нужды населения крупного города в бытовом газе.

Следует еще подчеркнуть, что при газификации значительно сократится потребление электроэнергии на пищеприготовление, и высвободившаяся электроэнергия будет использована в промышленности.

Общая схема производства

Остановимся теперь на всем комплексе производства в целом (см. схему).

В основу всего производственного комплекса кладется коксо-химический завод. Мощность его выбирается так, чтобы можно было удовлетворить коксом и карбидное производство и остальные нужды.

Помимо кокса, в качестве побочных продуктов коксования, будут получены смола, бензол, аммиак и отходящие газы. На базе этих продуктов организуется производство электродного кокса, азотистых удобрений и красок.

Коксовые газы вместе с отходящими газами карбидных печей используются на покрытие бытовых нужд населения. Если газов окажется больше, чем необходимо для этих нужд, то оставшаяся часть газа может быть использована в качестве топлива в промышленности или на синтез.

На базе углекислоты известковых печей организуется производство жидкой углекислоты, сухого льда и соды. При карбидном заводе организируются парники с углекислотным удобрением и обогревом отходящей водой карбидных печей.

На базе карбида кальция, в зависимости от потребности, может быть организована целая гамма производств (искусственный шелк, пластмассы, каучук, медикаменты, лаки, краски и т. д.)

Как видим, такая комплексная организация производства гармонично разрешает и производственные и бытовые проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Раич—Поверхностное горение. Изд. АН СССР, 1946.
2. Всесоюзное научно-техническое совещание по руднотермическим электронечам. Информационное сообщение и резолюция. Ереван, 1949.
3. Руководящие указания по нормированию удельных расходов электроэнергии на производство карбид-кальция. Госэнергоиздат, 1948.

4. Л. А. Кузнецов—Использование газов карбидных печей. Химическая промышленность, № 9, 1949.
5. М. Багдасаров—За дальнейшее развитие газовой индустрии. Правда, № 150, 1950.

Գ. Ա. ՏԻՑՅԱՆ

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒՅՅԱՆ ԿԱԶՄԱԿԵՐՊՄԱՆ
ՌԱՑԻՈՆԱԼ ՍԻԵՄԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում քննարկվում է կալցիումի կարբիդի արտադրության ստացիոնալ սխեման, հաշվի առնելով օժանդակ պրոդուկտների բոլոր տեսակների օգտագործումը:

Առաջադրվող սխեմայի համաձայն կազմակերպվում է կրի վառարաններից կլնոդ ածխաթթվական գազի հավաքումը և կրի ցեխին կից հեղուկ և կարծր ածխաթթվի արտադրությունը. քննարկվում է նմանապես սողայի արտադրության կազմակերպման վարիանտը:

Կարբիդի գործարանի բանվորներին թարմ և վաղահաս բանջարեղեն մատակարարելու գործը բավարարելու նպատակով առաջարկվում է ջերմոցների կազմակերպում՝ հիմնված ածխաթթվական պարարտացման ու կարբիդի վառարանների սառեցման սխեմայից հոսող սաք ջրերի օգտագործման վրա:

Հողվածում ցույց է տրված, որ երբ կարբիդի գործարանի աշխատանքները հիմնված են բերովի ածխածնային նյութերի օգտագործման վրա, ապա նպատակահարմար է ամբողջ արտադրությունը կազմակերպել կոքսի օգտագործմանը, իսկ կոքսի ստացման համար տեղում կառուցել համապատասխան հզորության կոքսային վառարաններ:

Կարբիդի և կրի վառարանների աշխատանքը կոքսի օգտագործման փախանցելը մեկ կողմից կբարելավի նրանց շահագործման ցուցանիշները, մյուս կողմից հնարավոր կդարձնի կոքսային վառարաններից ստացվող գազերն օգտագործելով գաղափիկացնել մերձգործարանային բնակավայրերը:

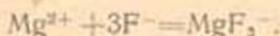
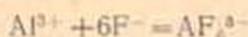
Կարբիդի արտադրության այդպիսի կառուցման ղեկավարում ներդաշնակ կերպով լուծվում են արտադրական և կենցաղային պրոբլեմները:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

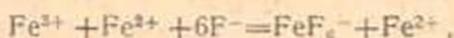
В. М. Тараян и Е. Н. Овсепян

К потенциометрическому определению
алюминия фтор-ионом

Потенциометрическое определение алюминия и магния фтор-ионом было впервые предложено Тредвеллом [1]. В основу метода положена реакция комплексообразования:



Индигирующей реакцией является:



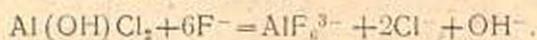
а индикаторным электродом служит платина. Влияние различных катионов и анионов на указанное определение не было изучено. Метод был применен одной из нас к определению алюминия в силикатных горных породах [2], для чего было предварительно изучено влияние железа, титана и кремнекислоты на упомянутое титрование. Полученные нами результаты были проверены и подтверждены Стефановским и Свиренко [3].

Задавшись целью еще более расширить дальнейшее применение этого метода, мы решили детальнее изучить его, т. е. исследовать: 1) влияние начальной кислотности испытуемого раствора, 2) влияние некоторых элементов, подобно алюминию вступающих в реакцию с фтор-ионом, с образованием труднорастворимых осадков или стабильных комплексов к. н. кальция, бора и бериллия, 3) влияние часто сопутствующих алюминию элементов третьей аналитической группы: марганца, цинка, никеля и кобальта, 4) влияние ионов, часто присутствующих в ходе анализа в исследуемом растворе, как, например PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ . Во всех случаях эксперимент ставился согласно условиям, описанным у Тредвелла [1], т. е. исследуемый раствор предварительно насыщался хлористым натрием или калием, после чего к нему добавлялся равный объем 96% спирта. Общий объем титруемого раствора не превышал 70—80 мл. Для удаления воздуха титрование осуществлялось в токе углекислоты. Потенциалобразующая пара (ферри-ферро-ионы) вводилась в раствор добавлением 1 капли раствора хлорида закиси железа (20 гр

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды, содержащей следы соли окиси железа). Для титрования применялся 0,2–0,5 N раствор фтористого натрия, установленный потенциометрически по раствору AlCl_3 *. Измерение электродвижущей силы исследуемого элемента производилось обычной компенсационной установкой по Поггендорфу. Нульинструментом служил стрелочный гальванометр ($I^0 = 0,09 \cdot 10^{-6}$ А), стандартным электродом — насыщенный каломельный электрод, а индикаторным электродом — гладкая платиновая пластинка с поверхностью в $1-1\frac{1}{2}$ см².

1. Влияние pH титруемого раствора на результаты потенциометрического определения алюминия фтор-ионом

В вышеописанном методе потенциометрического титрования алюминия начальная кислотность титруемого раствора, согласно Тредвеллу и Бернасconi, не должна превышать $8 \cdot 10^{-3}$ N соляной кислоты (pH ~ 2,10). Растворы с более высокой кислотностью титровать этим методом авторы не рекомендуют, т. к. в этих условиях фтористый комплекс трехвалентного железа неустойчив, вследствие чего установить эквивалентную точку невозможно, т. е. индицирующая реакция не имеет места в эквивалентной точке. Однако, авторами не указан верхний допустимый предел pH, при котором можно получить еще точные результаты. А между тем ясно, что интервал pH, в котором осуществимо титрование алюминия фторидом, довольно ограничен, т. к. ион трехвалентного железа легко гидролизует и при добавлении к исследуемому раствору потенциалобразующей пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pH не должен превышать определенной величины. К сказанному следует прибавить еще и то, что при высоком начальном pH титруемого раствора часть алюминия образует основные соли, в дальнейшем реагирующие с фтор-ионом с выделением OH^- иона, согласно следующей реакции:



Последнее обстоятельство также способствует гидролизу Fe^{3+} , в связи с чем может наблюдаться преждевременный скачок потенциала и тем раньше, чем выше концентрация титруемого раствора алюминия.

Все вышеуказанное побудило нас произвести рациональный выбор индикатора для регулировки начальной кислотности раствора алюминия. Для этого в первую очередь требовалось исследовать изменение pH титруемого раствора в ходе всего титрования и в особенности в точке эквивалентности. С этой целью были поставлены опыты потенциометрического титрования алюминия фтор-ионом и изменение pH исследуемого раствора регистрировалось хингидронным электродом. Начальная кислотность регулировалась в одном случае

* Титр раствора AlCl_3 устанавливался весовым методом.

тропеолином 00, т. е. водный раствор алюминия был нейтральным на указанный индикатор и имел оранжевую окраску ($\text{pH} \sim 2,2-2,3$), в другом случае вместо тропеолина 00 применялся метилоранж и исследуемый водный раствор алюминия доводился разбавленной соляной кислотой до розовой окраски ($\text{pH} \sim 3,0-3,2$). Оба раствора были оттитрованы с применением хингидронного электрода. Результаты титрований приведены в виде кривых на рис. 1.

Из приведенных кривых ясно видно, что в растворе с начальной кислотностью $\text{pH} \sim 2,3$ (индикатор тропеолин 00) в процессе титрования заметного изменения концентрации водородных ионов не наблюдается и к моменту эквивалентности pH этого раствора доходит до 2,70, после чего, точно в эквивалентной точке наступает скачок потенциала. У раствора же с начальной кислотностью $\text{pH} = 3,0-3,2$ (индикатор метилоранж) к моменту наступления эквивалентной точки значение pH повышается почти до 3,6. Но и в этом случае скачок потенциала совпадает с эквивалентной точкой. Таким образом, независимо от начальной кислотности, первый избыток фторида заставляет систему, вследствие гидролиза, реагировать щелочнее. Оба упомянутых индикатора были далее применены нами для предварительной регулировки кислотности исследуемого раствора в методе Тредвелла. Однако, как ход титрования, так и результаты его различались друг от друга. При применении тропеолина 00 процесс титрования длился долго, т. е. от добавления каждой новой порции фторида потенциал падал, но тотчас же начинал возрастать, медленно возвращаясь к прежнему значению. Скачок потенциала наступал по добавлении 0,15–0,3 мл избытка фтористого натрия. При применении же в качестве индикатора метилоранжа титрование протекало гладко и скачок потенциала наступал точно в эквивалентной точке. Описанную разницу следует объяснить следующим образом: оптимальный pH для образования фтористого комплекса железа равен не 2,1, как это утверждает Тредвелл, а несколько выше, около 3,5. По этой причине тропеолин не пригоден для предварительной регулировки кислотности, ибо при использовании тропеолина pH в эквивалентной точке равен примерно 2,7 и приходится затрачивать некоторый избыток фторида для достижения необходимой кислотности. Следовательно, для предварительной нейтрализации исследуемого раствора можно рекомендовать к качеству индикатора метил-

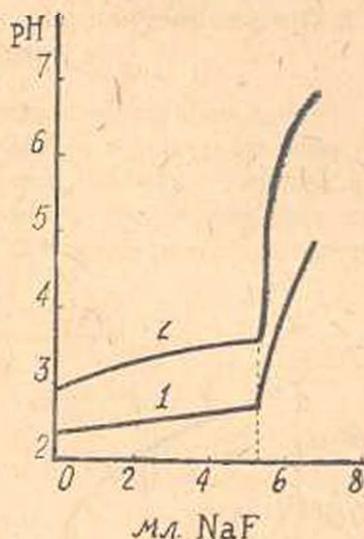


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования алюминия (хингидронный электрод).

1. Индикатор тропеолин 00.
2. Индикатор метилоранж.

оранж тем более, что попытки применить другой индикатор с интервалом перехода в более щелочной области рН увенчались неудачей в связи с осаждением алюминия в виде гидроокиси.

Исходя из всего вышесказанного, все последующие опыты ставились с растворами с начальной кислотностью, равной $\text{pH} \sim 3,2$, с применением в качестве индикатора метилоранжа.

2. Потенциометрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии кальция

Ранее нами было описано потенциометрическое титрование кальций-иона фтор-ионом [4]. При сравнении полученной кривой титрования кальция с кривой титрования алюминия, полученной Тредвеллом, ясно видно, что кальций титруется под более отрицательным потенциалом, чем алюминий (см. рис. 2).

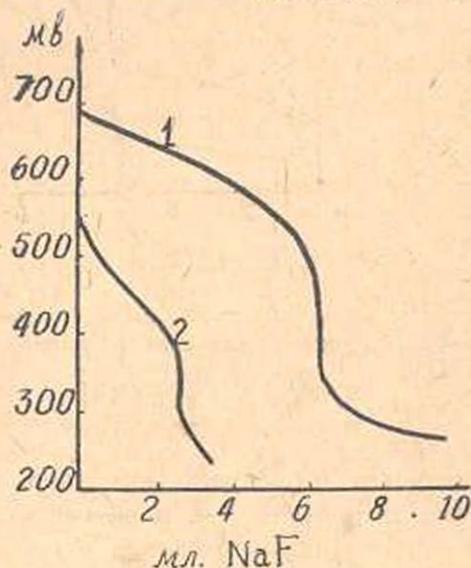
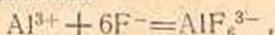
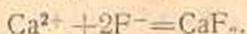


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования:
1. алюминия, 2. кальция.

из них в эквивалентной точке для алюминия, где завершается реакция его комплексообразования



а второй в точке эквивалентности для кальция, в момент его полного осаждения, согласно следующей реакции:



О точности полученных результатов можно судить по данным табл. 1.

* Титр раствора кальция устанавливался весовым методом.

Это дает основание думать, что присутствие кальция не будет мешать потенциометрическому определению алюминия фтор-ионом. Для подтверждения вышесказанных соображений были поставлены опыты потенциометрического титрования алюминия в присутствии кальция, причем количественные соотношения алюминия и кальция* варьировались. На основании полученных данных вычерчена кр. № 3 (см. рис. 3), из которой видно, что присутствие кальция не мешает потенциометрическому титрованию алюминия фтор-ионом. На кривой ясно отмечаются два скачка потенциала: первый

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что титрование алюминия фтор-ионом, в смеси с кальцием, вполне осуществимо. Несомненно, это следует объяснить устойчивостью криолитного комплекса алюминия, в связи с чем осаждение кальция начинается только после окончания реакции комплексообразования фтора с алюминием. В таблице 1 приведены данные только для алюминия. Данные для кальция не приведены, т. к. точность их колеблется в зависимости от кислотности раствора в эквивалентной точке для алюминия, т. е. к началу осаждения фторида кальция. Последний, как известно [5], количественно осаждается только при $\text{pH}=4$, не ниже. Влияние кислотности особенно сказывается при небольших концентрациях кальция.

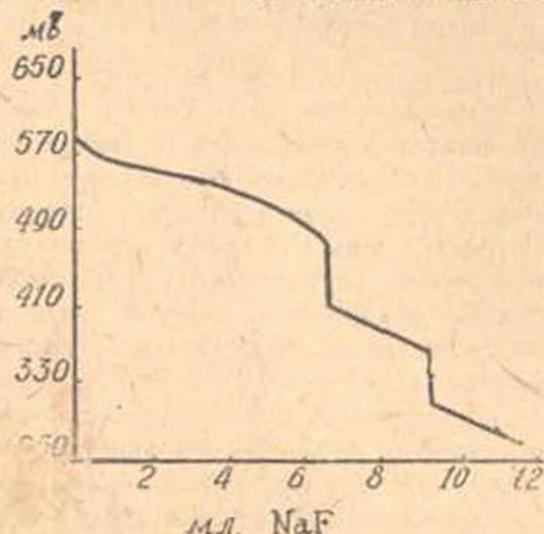


Рис. 3. Кривая потенциметрического титрования алюминия в присутствии кальция.

Таблица 1

Потенциметрическое определение алюминия в присутствии кальция

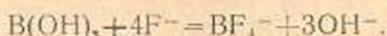
Взято Al_2O_3 в гр	Взято CaO в гр	Нормальность NaF	Объем титруемого раствора в мл	Найдено Al_2O_3 в гр	% ошибки
0,0444	0,0060	0,4053	25	0,0444	$\pm 0,00$
0,0222	0,0135	0,4053	30	0,0223	+0,45
0,0222	0,0299	0,4053	30	0,02215	-0,22
0,01288	0,0448	0,4053	35	0,0129	+0,15
0,00875	0,0897	0,4053	64	0,0087	-0,57
0,00883	0,0889	0,4053	64	0,0088	-0,34

3. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии бора

В обычном ходе анализа присутствие бора вызывает ряд затруднений. В частности, он мешает осаждению железа и алюминия аммиаком, т. к. не может быть отделен от осадка полугорных оксидов даже трехкратным переосаждением. Оставшийся в осадке от алюминия бор взвешивается и принимается за алюминий. Там, где присутствие бора заведомо известно, его возможно отделить от алюми-

ния, осаждая последний 8-оксихинолином [5] в аммиачном растворе. Учитывая вышеуказанное, интересно было бы исследовать влияние бора на потенциметрическое определение алюминия.

Общеизвестно, что бор с легкостью связывает фтор-ион, с образованием довольно стабильного комплексного иона BF_4^- :



Как видно из приведенного уравнения, добавление фтор-иона способствует накоплению OH^- ионов в исследуемом растворе. Последнее обстоятельство препятствует применению метода Тредвелла к определению самого бора, т. к. трехвалентное железо потенциалообразующей пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ осаждается и потенциал падает уже в самом начале титрования. Тем не менее, потенциметрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии бора могло привести к положительным результатам, если устойчивость BF_4^- комплекса окажется значительно меньше устойчивости AlF_6^{3-} комплекса. С этой целью были поставлены опыты потенциметрического титрования алюминия фтор-ионом в присутствии бора. Последний добавлялся в виде борной кислоты или буры, после чего кислотность испытуемого раствора доводилась до $\text{pH} = 2,8 - 3,0$. Затем титрование продолжалось описанным выше способом,

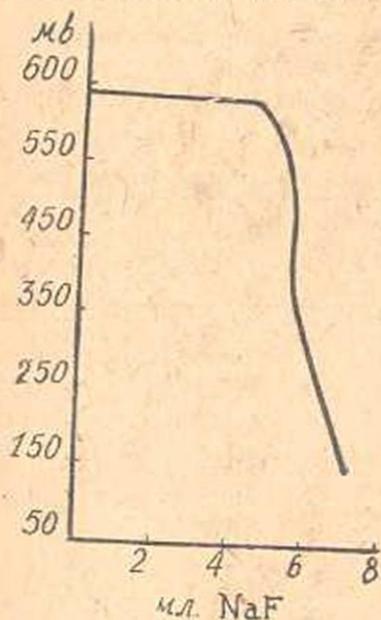
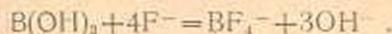


Рис. 4. Кривая потенциметрического титрования алюминия в присутствии бора.

стой лишь разницей, что объем раствора перед титрованием, при большом содержании бора, доводился до 50—60 мл. Полученные результаты приведены в виде кривой на рис. 4. Из этой кривой ясно видно, что, вплоть до эквивалентной точки, титрование протекает аналогично титрованию алюминия в его чистых растворах. Скачок потенциала наступает точно в эквивалентной точке, причем он обуславливается не только разницей констант устойчивости фтористых комплексов алюминия и бора, но и одновременным значительным изменением кислотности среды, согласно реакции:



Последнее обстоятельство облегчает нахождение эквивалентной точки. Эта же реакция является причиной того, что дальнейшее прибавление фтор-иона (по-

сле эквивалентной точки) также вызывает более или менее значительное падение потенциала.

В табл. 2 приведены данные потенциметрического титрования алюминия фтор-ионом в присутствии различных количеств бора.

Таблица 2

Потенциметрическое определение алюминия в присутствии бора

Взято Al_2O_3 в <i>г</i>	Взято B_2O_3 в <i>г</i>	Объем титруемого раствора в <i>мл</i>	Найдено Al_2O_3 в <i>г</i>	$\%$ ошибки
0,0269	0,0150	30	0,02701	+0,41
0,02723	0,0150	30	0,0273	+0,25
0,02739	0,0519	40	0,02745	+0,22
0,02717	0,05325	25	0,02717	$\pm 0,00$
0,0426	0,0840	25	0,0427	+0,23
0,0270	0,0907	30	0,0269	-0,37
0,02733	0,1037	60	0,0275	+0,62
0,02735	0,1750	50	0,0274	+0,18
0,0116	0,2600	45	0,01159	+0,1

Таким образом, полученные результаты говорят о том, что потенциметрическое определение алюминия в присутствии значительных количеств бора вполне осуществимо, что в свою очередь свидетельствует о большой стабильности алюминиевого комплекса по сравнению с соответствующим комплексом бора.

4. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии бериллия

Бериллий, подобно алюминию, образует с фторидами щелочных металлов комплексы типа $MeBeF_3$ и $MeBeF_4$, которые, в отличие от алюминиевого комплекса Na_3AlF_6 , довольно хорошо растворимы. Сравнительных данных об устойчивости фтористых комплексов алюминия и бериллия в литературе. Поэтому интересно было выяснить насколько различны степени устойчивости бериллиевого и алюминиевого комплексов и осуществимо ли определение алюминия фтор-ионом в присутствии бериллия.

Неоднократные опыты с растворами, содержащими ионы алюминия и бериллия, убедили нас в невозможности их

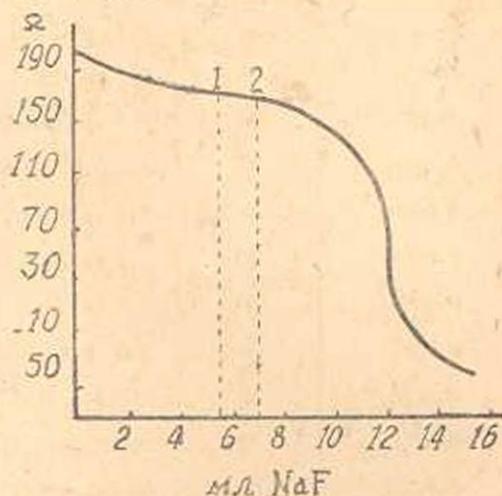


Рис. 5. Кривая потенциметрического титрования алюминия в присутствии бериллия.
1. Эквивалентная точка для бериллия.
2. Эквивалентная точка для алюминия.

раздельного потенциометрического титрования фтористым натрием. Об этом свидетельствует кривая титрования, приведенная на рис. 5.

Между концом титрования алюминия и началом титрования бериллия скачка потенциала не наблюдается, что свидетельствует о близости констант распада образующихся комплексов. Резкий перегиб кривой наступает после полного комплексообразования алюминия и бериллия. Таким образом, для определения алюминия в присутствии бериллия их необходимо предварительно разделить.

5. Потенциометрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии никеля, кобальта, марганца и цинка

Влияние двухвалентных ионов третьей аналитической группы изучалось добавлением значительных количеств соли одного из упомянутых элементов к раствору, содержащему алюминий, и полученная смесь титровалась обычным способом. Ход титрования алюминия в указанных условиях отличался от хода титрования его в чистых растворах только тем, что скачок потенциала в эквивалентной точке меньше по величине, хотя и с легкостью определяется. Полученные данные приведены в сводной таблице 3.

Таблица 3

Потенциометрическое определение алюминия фтор-ионом в присутствии катионов и анионов

Взято Al_2O_3 в гр	Объем титруем. раствора в мл	Прибавлено	Найдено Al_2O_3 в гр	Ошибка
0,0377	40	0,1 гр Na_2SO_4	0,0377	0,00
0,0377	40	0,1 гр $CoCl_2$	0,0378	+0,26
0,0377	40	0,1 гр $CoCl_2$	0,0375	-0,53
0,0377	40	0,1 гр $MnCl_2$	0,0376	-0,26
0,0418	50	0,1 гр ZnO	0,0415	-0,71
0,0209	45	0,2 гр ZnO	0,0207	-0,95
0,0104	40	0,2 гр ZnO	0,01045	+0,48
0,00894	30	0,2 гр ZnO	0,00891	-0,33
0,0387	30	2,0 гр Na_2SO_4	0,0385	-0,51
0,0278	30	0,0194 гр P_2O_5	0,0278	0,00
0,0277	40	0,0387 гр P_2O_5	0,0276	-0,36
0,01385	60	0,0581 гр P_2O_5	0,01387	+0,14
0,0377	30	2,0 гр $NaNO_3$	0,0376	-0,26
0,0377	40	2,0 гр NH_4Cl	0,0375	-0,53
0,0377	20	1,0 гр NH_4NO_3	0,0377	0,00

6. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионами в присутствии иона аммония, а также фосфат-, нитрат- и сульфат-анионов

В ходе анализа горных пород и различных минералов анализируемая смесь может содержать как ион аммония, так и ряд анионов. Из последних наиболее часто встречаются фосфат-, нитрат- и сульфат-анионы. Особенно заметно влияет на результаты весового определения алюминия присутствие фосфат-иона, т. к. последний осаждается аммиаком вместе с алюминием и железом и является причиной повышенных результатов. Потенциметрическое титрование алюминия фтор-ионами в присутствии значительных количеств аммоний-иона или указанных анионов показало, что они не влияют на ход титрования и только в случае с фосфат-ионами заметно уменьшается величина скачка потенциала в эквивалентной точке. Последняя, однако, с легкостью определяется. Полученные данные приведены в сводной таблице 3.

Таким образом, данное исследование, вместе с ранее произведенными [2, 3, 4], способствует дальнейшему применению потенциметрического метода определения алюминия к сравнительно сложным смесям. Последнее, несомненно, важно, т. к. алюминий в смесях, в основном, определяется весовым методом и по разности.

В ы в о д ы

1. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионами приводит к точным результатам, если начальная кислотность испытуемого раствора соответствует $\text{pH}=3$ (индикатор метилоранж).

2. Потенциметрическому определению алюминия фтор-ионами не мешает присутствие кальция и бора.

3. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионами не осуществимо в присутствии бериллия.

4. Указанному определению не мешают двухвалентные металлы третьей аналитической группы, как-то: никель, кобальт, марганец, цинк и т. д.

5. Потенциметрическое определение алюминия фтор-ионами осуществимо в присутствии нитратов, сульфатов и фосфатов и иона аммония.

Ереванский Государственный Университет
им. В. М. Молотова.

Поступило 24 I 1950.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Treadwell und Bernasconi—*Helv. chim. Acta*, **13**, 500, 1930.
2. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 3, 273, 1939.
3. В. Ф. Стефановский и В. Д. Свиренко—Заводская лаборатория, № 10, 115, 1940.
4. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 5, 554, 1947.
5. F. Lundell and H. B. Knowles—*Bur. of Stds J. of Research*, **11**, 1929.

Վ. Մ. Թատայանի եղ շ. Ն. Հովսեփյան

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖՏՈՐ-ԻՈՆՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆտոր-իոնով ալյումինիումի պոտենցիոմետրական որոշմանն ավելի լայն կիրառություն տալու նպատակով կատարված են մի շարք հետազոտություններ ինչպես փաթրվող լուծույթի սկզբնական թթվություն, այնպես էլ մի շարք կատիոնների և անիոնների ներկայություն ազդեցության պարզարանման իմաստով:

Կատարված հետազոտությունները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ՝

1. Ֆտոր-իոնով ալյումինիումի պոտենցիոմետրական որոշումը հանգում է ճիշտ արդյունքների երբ փաթրվող լուծույթի սկզբնական թթվությունը համապատասխանում է $pH=3$ -ի (ինդիկատոր մեթիլլորանմ):
2. Ալյումինիումի պոտենցիոմետրական որոշմանը չեն խանգարում ինչպես կալցիումի և բորի ներկայությունը, նաև այնպես և անալիտիկական Յ-րդ լամբի երկարժեք մետաղների՝ նիկելի, կոբալտի, մանգանի և ցինկի ներկայությունը:
3. Հիշված որոշումն իրագործելի է նաև նիտրատների, ֆոսֆատների, սուլֆատների և ամոնիումի իոնի ներկայությամբ:
4. Բերիլլիումի ներկայությունը խանգարում է ֆտոր-իոնով ալյումինիումի պոտենցիոմետրական որոշմանը:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян

Потенциометрические реакции осаждения и
 комплексообразования с платиновым индикаторным
 электродом*

Определение свинца

Фиксация момента эквивалентности особенно затруднительна в объемно-аналитических методах осаждения и комплексообразования. По этой причине реакции осаждения и комплексообразования имеют несравненно большее применение в качественном анализе. Задавшись целью возможно полнее использовать указанные реакции для целей количественного анализа, мы решили осуществить их потенциометрическим методом. В качестве индикаторного электрода нами был применен платиновый электрод, а в качестве потенциалопределяющей пары $Fe^{3+}, -Fe^{2+}$. Как известно, трехвалентное железо образует стабильные комплексы со многими ионами, в частности с $F^{-}, P_2O_4^{4-}, PO_4^{3-}, C_2O_4^{2-}$ и анионами некоторых других органических кислот. Перечисленные анионы известны как осадители и комплексообразователи для ряда других ионов, что делает возможным их применение, с использованием потенциалопределяющей системы $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$ для разработки потенциометрического определения некоторых катионов. Возможность подобного определения была доказана нами для кальция [1], бериллия [2] и т. д. В настоящей работе приводятся результаты потенциометрического определения свинца.

В описанных ниже опытах применялся раствор ацетата или нитрата свинца, титр которого устанавливался весовым методом, в виде $PbMoO_4$, рН раствора ацетата свинца был равен 5,63, а нитрата — 4,86. При такой кислотности титрование было неосуществимо, во-первых, потому, что трехвалентное железо потенциалопределяющей пары подвергается гидролизу, во-вторых, часть свинца, еще до начала титрования, осаждается в виде карбоната, пропускаемой через жидкость углекислотой. Начальная кислотность раствора свинца регулировалась добавлением (N уксусной или азотной кислоты) до нейтральной реакции на метилоранж). Для индицирования конечной точки титрования к исследуемому раствору добавлялась одна капля

* В экспериментальной части принимали участие С. Довлатян и М. Экимян.

свежеприготовленного раствора ацетата или хлорида двухвалентного железа. Титрование велось на холоду, в водных и 50% водно-спиртовых растворах. Объем титруемого раствора после разбавления спиртом не превышал 70–75 мл. Измерения производились при помощи обычной компенсационной установки по Поггендорфу, со стрелочным гальванометром, чувствительностью $0,09 \cdot 10^{-6}$, в качестве нульинструмента и насыщенным каломельным электродом сравнения. Индикаторным электродом служила пластинка из гладкой платины, поверхностью примерно в $1,5 \text{ см}^2$. Перемешивание жидкости осуществлялось током двуокиси углерода (вместо мотора-мешалки), одновременно устраняющей влияние кислорода воздуха на титруемую систему.

Титрование свинца оксалат-ионом

В качестве титрующей жидкости применялся 0,25N раствор оксалата аммония, причем около эквивалентной точки титрование заканчивалось более разбавленным, 0,025N раствором. Было отмечено, что скачок потенциала в эквивалентной точке отчетливее и больше по величине при титровании водноспиртовых растворов (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Изменение потенциала при титровании водного уксуснокислого раствора свинца оксалатом аммония.

Мл 0,25N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	408	1,8
5,00	399	7,0
7,00	385	46,0
7,50	362	76,0
7,80	339	180,0
7,90	321	380,0
7,95	302	300,0
8,00	287	420,0
8,05	266	100,0
8,15	256	250,0
8,20	244	—

Таблица 2

Изменение потенциала при титровании уксуснокислого 50% водноспиртового раствора свинца оксалатом аммония

Мл 0,25N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	377	12,7
3,60	331	40,0
3,80	323	40,0
4,00	315	100,0
4,02	313	300,0
4,04	307	300,0
4,06	301	500,0
4,08	291	1450,0
4,10	262	500,0
4,14	242	500,0
4,16	332	250,0
4,18	227	—

Величина скачка делается еще заметнее при титровании растворов, для предварительного подкисления которых применялась не уксусная, а азотная кислота (см. табл. 3).

Таблица 3

Изменение потенциала при титровании азотнокислого 50% водно-спиртового раствора свинца оксалатом аммония.

Мл 0,25N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	E мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	596	40,0
3,63	490	89,0
3,90	466	190,0
4,00	447	1200,0
4,04	399	2980,0
4,09	250	3400,0
4,10	216	500,0
4,15	191	320,0
4,20	175	

Предварительное подкисление раствора свинца следует производить осторожно, т. к. оксалат свинца растворим уже при $\text{pH} = -3,5$, о чем говорят данные таблицы 4 (опыты №№ 10, 11, 12.)

Было установлено также, что присутствие ацетатов щелочных металлов не мешает в концентрации до 0,5—1,0N, хотя скачок потенциала делается меньшим по величине. При дальнейшем повышении концентрации щелочных ацетатов получают пониженные результаты, вероятно в связи с обра-

зованием соответствующих комплексов. Сводные данные титрования свинца оксалатом аммония приведены в табл. 4, а графически процесс титрования показан на рисунке 1.

Таблица 4

Титрование свинца оксалатом аммония

Взято Pb в гр	Объем титруемого раствора	Нормальность титруемого раствора	Нормальность раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH в точке эквивалентности	Найдено Pb в гр	Ошибка в %
0,1059	20	0,0510	0,25	4,70	0,1059	$\pm 0,00$
0,1059	45	0,0227	0,25	4,8	0,1057	-0,19
0,1059	45	0,0227	0,25	4,7	0,1058	-0,10
0,1059	45	0,0227	0,25	4,7	0,1060	+0,10
0,0424	40	0,0100	0,05	4,3	0,0423	-0,24
0,0318	40	0,0076	0,05	4,9	0,0319	+0,31
0,0212	40	0,0050	0,05	3,9	0,0213	+0,47
0,01185	70	0,0016	0,05	3,9	0,0118	-0,42
0,00531	50	0,0010	0,01	4,0	0,00532	+0,19
0,1059	60	0,0170	0,25	3,6	0,1019	-3,77
0,1059	70	0,0146	0,25	3,2	0,1016	-4,06
0,1059	60	0,0170	0,25	3,5	0,1019	-3,77

В дополнение ко всему было поставлено титрование свинца оксалат-ионом с хингидронным индикаторным электродом. Полученные результаты, приведенные в виде графика на рис. 2, говорят о том, что pH

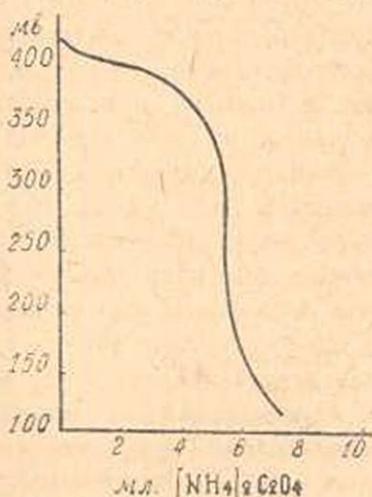


Рис. 1. График титрования нитрата свинца оксалатом аммония (Ферро-ферри электрод).

в точке эквивалентности не претерпевает изменений от прибавления избытка титрующего реактива. Таким образом, заметный скачок по-

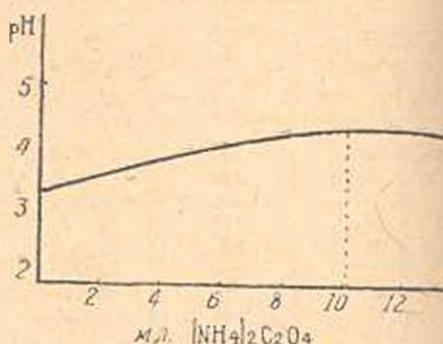


Рис. 2. График титрования нитрата свинца оксалатом аммония (хингидронный электрод); x — точка эквивалентности.

тенциала в конечной точке есть результат не гидролитической реакции осаждения, а здесь имеется довольно благоприятное соотношение между константой растворимости оксалата свинца и константой устойчивости оксалатного комплекса железа.

II. Титрование свинца пирофосфат-ионом

Для титрования применялся 0,2N раствор пирофосфата натрия. Титр последнего устанавливался весовым методом. Титрованию подвергался 0,1N раствор нитрата свинца.

Для индицирования конечной точки добавлялась одна капля 1N раствора FeCl_3 , содержащая следы Fe^{3+} . В остальных условиях опытов те же, что и в случае титрования свинца оксалат-ионом. Изменения потенциала, наблюдаемые в процессе титрования водного раствора нитрата свинца пирофосфатом, приведены в табл. 5, а соответствующий график — на рис. 3.

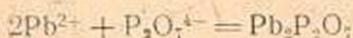
Из приведенной таблицы и графика видно, что в процессе тит-

Таблица 5

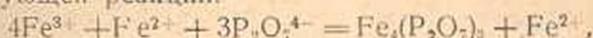
Изменения потенциала при титровании азотинокислого водного раствора свинца пирофосфатом натрия.

Мл. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0,00	502,5	3,65
6,00	480,6	28,05
8,00	434,5	47,00
9,50	353,9	114,50
9,70	331,0	374,00
9,75	312,3	540,00
9,80	285,3	354,00
9,85	267,6	224,00
9,91	254,1	138,30
10,00	241,7	98,50
10,20	222,0	29,70
10,53	211,6	11,50
11,00	206,4	

рования наблюдается небольшой, но ясно выраженный скачок потенциала. Последний наступает точно в эквивалентной точке, согласно уравнению:



при индицирующей реакции:



причем достоверность последней реакции была доказана отдельным экспериментом.

При дальнейшем добавлении пирофосфата второй скачок не наблюдается, иначе говоря свинец с пирофосфат-ионом не образует комплекса заметной стабильности.

Потенциал устанавливается медленнее, чем при титровании оксалат-ионом, особенно в эквивалентной точке. Титрование 50% вод-

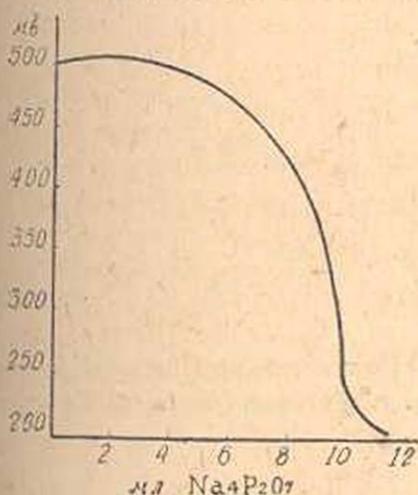


Рис. 3. График титрования нитрата свинца пирофосфатом натрия (ферро-ферри электрод).

Таблица 6
Изменение потенциала при титровании азотнокислого 50% водно-спиртового раствора свинца пирофосфатом натрия

Мл раствора Na ₄ P ₂ O ₇	E мв	$\frac{\Delta E}{\Delta E}$
0,00	201,6	8,50
6,80	143,6	163,5
7,00	110,9	76,00
7,20	95,7	302,0
7,25	80,6	352,0
7,30	63,0	152,0
7,35	55,4	252,0
7,40	42,8	126,0
7,45	36,5	126,0
7,50	30,2	25,0
7,60	27,7	28,2
8,00	16,4	32,8
8,50	0,0	

но-спиртовых растворов свинца пирофосфат-ионом привело к сравнительно худшим результатам, а именно — скачок потенциала в эквивалентной точке получается меньше (см. табл. 6).

Поэтому мы остановили свой выбор на водном растворе. Было показано, что оптимальный для данного титрования pH находится в интервале 3,5—4,5 (см. таб. 7.).

Можно кислотность исследуемого раствора довести до pH=3, но за счет уменьшения скачка потенциала. Одновременное присутствие ацетатов приводит к пониженным результатам. При значительном количестве ацетатов скачок потенциала в эквивалентной точке не наблюдается. О точности результатов титрования свинца пирофосфат-ионом можно судить по данным табл. 7.

Ход титрования свинца пирофосфат-ионом был исследован также и хингидронным электродом. В отличие от оксалат-иона, избыток пирофосфат-иона вызывает заметное изменение pH раствора

Титрование свинца пирофосфатом натрия

№ пп.	Взято Pb в μp	Получено по потенциометрическим методом Pb в μp	Объем титруемого раствора в мл	Нормальность раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Объем затрат. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в мл	pH	Процент ошибки
1	0,1040	0,10392	10	0,2047	4,9	5,2	0,076
2	0,1040	0,10371	10	0,2047	4,89	5,17	0,27
3	0,1043	0,10456	10,03	0,2047	4,93	5,2	0,23
4	0,1560	0,15546	15	0,2047	7,33	5,49	0,34
5	0,1570	0,15631	15,1	0,2047	7,37	5,9	0,46
6	0,2080	0,20742	20	0,2047	9,78	4,17	0,27
7	0,2080	0,20721	20	0,2047	9,77	—	0,37
8	0,2080	0,20573	20	0,2047	9,70	4,2	1,1
9	0,2080	0,20678	20	0,2047	9,75	2,9	0,58
10	0,2080	0,20615	20	0,2047	9,72	4,13	0,88
11	0,2080	0,20742	20	0,2047	0,78	4,3	0,27
12	0,1560	0,15631	15	0,2047	7,37	—	0,19

в эквивалентной точке, что и отмечается скачком на приведенном графике (рис. 4). Следовательно, при титровании свинца пирофосфатом мы имеем дело с гидролитической реакцией осаждения и последним обстоятельством следует объяснить сравнительно небольшой скачок потенциала в конечной точке. По этой же причине ацетаты, буферизуя раствор, устраняют скачок. Второй причиной малого скачка является некоторая растворимость пирофосфата свинца.

Кроме оксалата и пирофосфата, в качестве титрующей жидкости были применены фосфат и фторид натрия. Однако, ввиду заметной растворимости фосфата свинца в интервале pH 3,5—4,0 скачок потенциала в эквивалентной точке не наблюдается. Повысить же pH титруемого раствора невозможно, т. к. при более высоком pH будет неприменима индицирующая, потенциалопределяющая пара.

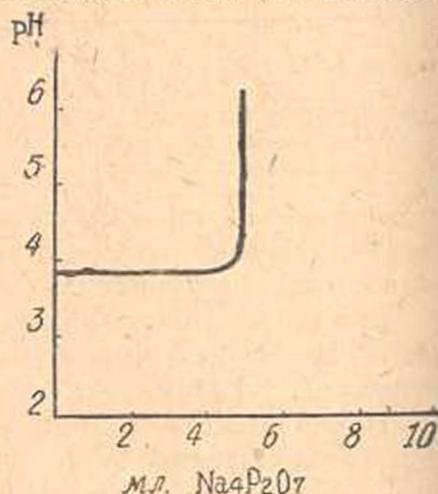


Рис. 4. График титрования нитрата свинца пирофосфатом натрия (книгидроный электрод); х — точка эквивалентности

Как известно, в растворе, содержащем хлор-ион, свинец образует с F-ионом осадок $PbClF$. На этом и было основано применение фтористого натрия, предварительно насыщенного хлористым калием. Полученные результаты убедили нас в том, что фтор-ион применим для титрования свинца, только при работе с концентрированными растворами (0,5N NaF). По этой причине мы не останавливаемся на детальном описании этого метода.

Таким образом, потенциометрическое определение свинца с применением платинового индикаторного электрода и потенциалопределяющей пары Fe^{3+}/Fe^{2+} осуществимо как оксалат-ионом, так и пирофосфат-ионом, но практический интерес представляет, повидимому, титрование свинца оксалатом.

В ы в о д ы

1. При титровании свинца оксалат-ионом, с применением потенциалопределяющей системы $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$, потенциал устанавливается быстро и эквивалентная точка легко определяется. Присутствие заметных количеств ацетатов не мешает указанному титрованию.

2. При титровании свинца пирофосфатом, с применением той же потенциалопределяющей системы, потенциал устанавливается сравнительно медленнее, но скачок потенциала наблюдается опять-таки в эквивалентной точке. Присутствие ацетатов мешает определению конечной точки.

3. Потенциометрическое определение свинца фосфат-ионом и фтор-ионом практического значения не имеет.

Ереванский Государственный Университет
им. В. М. Молотова.

Поступило 10 II 1950.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 6, стр. 543, 1946.
2. В. М. Тараян—Заводская лаборатория, № 5, стр. 554, 1947.

Վ. Մ. Թառաշյան

ՆԱՏԵՑՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՑԻՈՍԵՏՐԱԿԱՆ ՌԵ-
ԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՊԼԱՏԻՆԵ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որպես նստեցման և կոմպլեքսադաշխյան պոտենցիոմետրական սե-
ակցիաների կիրառման օրինակ, մենք իրադարձել ենք կապարի պոտեն-
ցիոմետրական որոշումը օքսալատ-, պիրոֆոսֆատ- և ֆտոր- իոններով. որ-
պես պոտենցիալ դաշխյան սխեմա հանդիսացել է Fe^{3+}/Fe^{2+} , իսկ որպես
ինդիկատորային էլեկտրոդ ծառայել է պլատինե էլեկտրոդը:

А. К. Иванян

Определение молибдена и меди из одной навески руды

Одним из известных и общепринятых количественных методов определений молибдена в рудах считается весовой-сероводородный метод под давлением. Метод применяется с успехом для единичных определений, для массовых же—он мало пригоден, так как каждое определение молибдена занимает много времени, рабочего места и, ввиду ядовитости сероводорода, требует специальной сероводородной комнаты. Вредный для здоровья сероводородный метод может быть с успехом заменен ускоренным и безопасным для здоровья тиосульфитным способом, разработанным нами [1].

Весовые и объемные методы определения молибдена применяются обычно для руд с высоким содержанием его, для массовых же определений, при малом содержании молибдена, эти методы затруднительны, так как для большей точности необходимо применять большие навески руды. Для количественного определения с небольшим содержанием молибдена (от тысячных долей до 1%) применяется с успехом колориметрический метод [2].

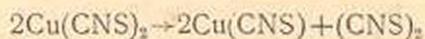
В медно-молибденовых рудах определение молибдена и меди в рудах производится обычно для каждого определения отдельно [2].

Для рационального и быстрого определения молибдена и меди в рудах нами были произведены исследования по разработке способа совместного их определения из одной навески руды, с заменой дефицитных реактивов.

Кислотный вариант разложения руды. При колориметрическом определении молибдена разложение руды производится всегда путем сплавления со щелочами, при котором применение перекиси натрия, как окислителя, обязательно. Другие методы разложения при колориметрическом определении молибдена не применяются.

Нами впервые были проведены массовые опыты кислотного разложения для колориметрического определения молибдена в рудах. Предположения, что при кислотном разложении не все количество молибдена переходит в раствор, оказались неосновательными, так как сплавления со щелочами нерастворимых остатков после кислотного разложения не дали показания на присутствие даже следов молибдена (см. табл. 1).

Определение молибдена в присутствии меди. Навеска тонко измельченной руды в 2 гр разрушается царской водкой путем нагревания до исчезновения бурых паров, выпаривается серной кислотой до полного удаления окислов азота, разбавляется водой, нагревается и фильтруется в мерную колбу на 250 мл. Нерастворимый остаток промывается и раствор разбавляется холодной водой до метки. 25 мл раствора переводится в мерный цилиндр на 100 мл для колориметрирования; прибавляется 10 мл серной кислоты (1:1), 10 мл 25%-го раствора роданистого аммония и 4 мл 10%-го раствора двухлористого олова. Все разбавляется водой до метки, размешивается и через 15 минут после стабилизации окрасок сравнивается с эталонными растворами. В растворе через несколько минут постепенно появляется белая взвешенная муть разной интенсивности. При обычном щелочном разложении путем сплавления руды после выщелачивания и фильтрования раствор почти не содержит меди, а при кислотном способе разложения медь не отделена и при фильтровании переходит в раствор. Под действием роданистого аммония образуется черный осадок двуроданистой меди, который постепенно восстанавливается в белую роданистую медь:



Присутствие роданистой меди подтверждается еще тем, что интенсивность белых взвешенных частиц находится в прямой зависимости от содержания меди в пробе. Взвешенных белых частиц, содержащих менее 0,4 % меди, образуется мало и не мешает колориметрированию, если окраски сравнивать на свет перед белым экраном. При больших содержаниях взвесей сравнение окрасок происходит с трудом. Осаждение белой роданистой меди в цилиндрах, ввиду легкости ее мелких взвешенных частиц, происходит настолько медленно, что за это время возможно изменение окрасок родано-молибденового комплекса, что недопустимо. Отделение осадка роданистой меди путем фильтрования происходит быстро, фильтрат совершенно чист и прозрачен, и изменений в сторону ослабления окрасок за это время не наблюдалось. Для получения одинаковых условий в растворах проб с эталонными растворами 25 мл первоначального раствора из колбы осторожно нейтрализуют 15%-ым раствором NaOH, а затем подкисляют 10 мл (1:1) серной кислоты (табл. 1).

Определение молибдена с отделением меди. При определении молибдена методом щелочного сплавления медь отделяется фильтрованием. В условиях же кислотного разложения медь при фильтровании проходит в раствор, но ее легко можно отделить до колориметрирования и провести сравнение окрасок без меди с эталонами в условиях общепринятого метода. Для этого 25 мл раствора из мерной колбы переводятся в стакан, нейтрализуются 15%-ым раствором NaOH легким избытком, кипятятся до полного осаждения меди и железа и фильтруются в цилиндр на 100 мл для коло-

Таблица 1

Определение молибдена в руде

Методом сплавления	Методом кислотного разложения	Сплавлением остатка	
№№ проб	в присутствии меди		
1	0,05	0,051	не обнаружено
2	0,05	0,048	
3	0,01	0,01	
4	0,02	0,019	
5	0,04	0,04	
6	0,05	0,05	
7	0,03	0,03	
8	0,03	0,03	
9	0,01	0,01	
10	0,05	0,05	
11	0,03	0,03	
12	0,04	0,039	
13	0,07	0,068	
14	0,039	0,04	
15	0,028	0,03	

Таблица 2

Определение молибдена в руде

Методом сплавления		Методом кислотного разложения с отделением меди	Методом сплавления		Методом кислотного разложения с отделением меди
№№ проб	% Мо	% Мо	№№ проб	% Мо	% Мо
1	0,03	0,03	16	0,05	0,05
2	0,35	0,05	17	0,06	0,056
3	0,04	0,04	18	0,03	0,03
4	0,03	0,03	19	0,09	0,1
5	0,04	0,03	20	0,02	0,018
6	0,05	0,04	21	следы	следы
7	0,03	0,03	22	0,03	0,03
8	0,09	0,09	23	0,034	0,036
9	0,02	0,02	24	0,03	0,027
10	0,03	0,03	25	0,953	0,036
11	0,05	0,05	26	0,04	0,4
12	0,07	0,067	27	0,01	0,009
13	0,029	0,03	28	0,057	0,06
14	0,037	0,04	29	0,03	0,03
15	0,01	0,012	30	0,11	0,11

риметрирования. Осадки промываются, раствор нейтрализуется дополнительно, прибавляется 10 мл серной кислоты (1:1), затем 10 мл 25% роданистого аммония, 1 мл 10% хлористого железа и 4 мл 10% двухлористого олова, причем после прибавления каждого реактива раствор взбалтывается. Раствор доводится водой до метки, размешивается и сравнивается с эталонами, после стабилизации окрасок, как обычно при колориметрировании, через 15 минут. Массовые контрольные анализы молибдена показали весьма удовлетворительные результаты (см. табл. 2).

Определение меди. Предшествующие опыты проводились в направлении замены метода сплавления, требующего дефицитного реактива—перекиси натрия, способом кислотного разложения. Следующие опыты были проведены с целью ускорения определения молибдена и меди. Ввиду того, что кислотное разложение, разработанное для колориметрического определения молибдена, аналогично с разложением руд для водометрического определения меди, нами были произведены опыты применения одной навески вместо двух разных навесок для определения молибдена в меди. При определении молибдена без применения экстрагента пользуются обычно навеской в 2 гр. После разложения раствор фильтруется в мерную колбу на 250 мл. Для колориметрирования отбирается 25 мл раствора, а иногда для контроля еще 25 мл, т. е. максимум 50 мл. Остается еще 200 мл раствора или 1,6 гр навески—количество, вполне достаточное для определения меди. Определение иодометрическим методом разрешает пользоваться до 0,5 гр навески руды, не ослабляя допустимой точности в результатах анализов. Таким образом, 100 мл раствора или 0,8 гр, в пересчете на навеску руды, количество вполне достаточное для определения. Для проверки нами были произведены массовые определения в 100 мл раствора, оставшихся в колбах после определения меди. Результаты получились, как было предположено, вполне удовлетворительные и приемлемые для массовых определений (см. табл. 3).

Таблица 3

№№ проб	% Cu	
	из отдельной навески пробы в 2 г	из 100 мл раствора или 0,8 г навески
1	0,85	0,84
2	0,46	0,49
3	0,77	0,80
4	0,60	0,59
5	1,62	1,65
6	0,54	0,51
7	0,82	0,85
8	1,81	1,80
8	2,86	2,85
9	5,74	5,68
10	0,15	0,15
11	0,98	0,99
12	1,25	1,25

Выводы

1. Разработан способ определения молибдена и меди из одной навески руды, дающий, как и существующие методы, точные результаты.

2. Разработанный способ значительно ускоряет определение молибдена и меди при совместном их присутствии в рудах, дает возможность значительно сэкономить реактивы, электроэнергию и лабораторную посуду, вовсе исключает применение перекиси натрия.

4. Разработанный способ внедрен в производство массовых определений молибдена и меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Иванян—Гипосульфитный метод определения молибдена в рудах. Физ.-хим. методы исследования полезных ископаемых. Картоотека Геотехсо, № 45—4. (244)—18. Министерство по делам геологии. 1946.
 2. Алимарин и В. И. Лисицын—Методы исследования полезных ископаемых. Выпуск 2. Министерство по делам геологии. ВИС. 1948.

Ա. Կ. Իվանյան

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԱՆՔԻ ՄԻ ԿՇՈՒՔԱՆԱԿԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մոլիբդենի և պղնձի հանքաքարերում, երբ այդ երկու մետաղները հանդես են գալիս միաժամանակ, նրանց որոշումը գոյություն ունեցող անալիտիկ մեթոդներով կատարվում է առանձին կշռաքանակների միջոցով: Հեղինակն առաջարկում է մի նոր մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս մեկ կշռաքանակով, առանց դժվարության, որոշելու երկու էլեմենտներն էլ քանակապես: Նոր մեթոդը, համեմատած հանքաքարերում պղինձը և մոլիբդենը որոշելու գոյություն ունեցող մեթոդների հետ, տալիս է միանգամայն ճիշտ և ընդունելի արդյունքներ:

Առաջարկվող մեթոդը հնարավորություն է տալիս կիրառել էժանազին քիմիական նյութեր, թունավոր նյութեր չեն գործածվում և մոլիբդենի ու պղնձի որոշումները կատարվում են շատ արագ:

Մեկ կշռաքանակով պղնձի և մոլիբդենի քանակական որոշման մեթոդը, երբ նրանք հանդես են գալիս միաժամանակ, ընդունված է Համամիութենական Հանքային Հումուսյթների Խնտախառտի կողմից և ներդրված է յարրաատրիական պրակտիկայում պղնձի և մոլիբդենի մասսայական որոշումներ կատարելու համար:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

Применение электролитических методов восстановления
в аналитической химии

С о о б щ е н и е VIII.

Качественная реакция на вольфрам

Некоторые качественные реакции на вольфрам основаны на его свойстве восстанавливаться в кислом растворе до соединений низшей валентности.

На практике для этой цели применяются металлический цинк, металлическое или двухлористое олово при нагревании и т. д. [1]. Основываясь на предыдущих наших работах по электровосстановлению [2], мы пришли к заключению, что для качественной реакции на вольфрам, т. е. для его восстановления, вместо упомянутых восстановителей можно с успехом применить электрический ток. Последний восстановит вольфрам до окрашенного в синий цвет пятивалентного его соединения. Это обстоятельство наводило нас на мысль разработать новый метод качественного открытия вольфрама, который по сравнению с другими реакциями на вольфрам имеет ряд преимуществ.

Для предварительных опытов был применен слабopодкисленный серной кислотой раствор вольфрамата аммония. В сильно кислых растворах вольфрамовая кислота немедленно осаждается. Поэтому в таких случаях добавлялась винная кислота, присутствие которой устраняло образование осадка вследствие реакции комплексообразования, причем добавляемая винная кислота не влияла на процесс электровосстановления вольфрама.

Известно, что вольфрам электрическим током в кислых растворах на катоде не осаждается [3]. Кроме того, в описанных условиях вольфрам невозможно восстановить до более низкой степени его окисления. Но если анолит отделить от католита какой-либо перегородкой и электролиз вести в атмосфере индифферентного газа, то тогда раствор окрасится в темно-синий цвет.

Для качественного открытия вольфрама в качестве католита служил раствор вольфрамата аммония в 2—5%-ой серной кислоте, в качестве же анолита—серная кислота той же концентрации. Для

отделения католита от анолита в качестве перегородки применялась тонкая коллодиевая пленка. В качестве электрода применялась платиновая проволока или спираль. Учитывая непостоянство растворов пентавалентного вольфрама, т. е. его способность быстро окисляться на воздухе, опыты по восстановлению мы вели в атмосфере индифферентного газа.

Применяемый для опыта редуктор имел очень простое устройство. Стеклообразная трубка диаметром в 0,5–1 см и длиной в 8–10 см была покрыта с одного конца свежеприготовленной коллодиевой пленкой. В эту трубку помещались 1–2 мл исследуемого на вольфрам раствора (католит), куда погружался катод. 2–5%-ая серная кислота (анолит) наливалась в маленький стакан, куда затем опускались анод и вышеописанная трубка со всем содержимым, служащая катодом. После присоединения катода и анода к соответствующим полюсам аккумулятора напряжение в цепи поддерживалось в пределах 4–6 вольт. В продолжение опыта через католит пропускалась из аппарата Киппа углекислота. Было замечено, что через 3–4 минуты, вследствие восстановления вольфрама, католит окрашивается в синий цвет. Поддерживая концентрацию серной кислоты в католите постоянной, мы постепенно снижали концентрацию вольфрама в исследуемом растворе и установили, что описанным методом возможно еще открыть до 0,01 мг вольфрама в 2–3 мл исследуемого раствора.

Известно, что на платиновом катоде, в вышеприведенных условиях восстановления вольфрама, восстанавливаются и другие металлы, имеющие низшие степени окисления. Поэтому в присутствии этих металлов качественная реакция на вольфрам несколько затрудняется. Тем не менее, на основании теоретических рассуждений [4], можно было бы ожидать, что соответственно их нормальным потенциалам, восстановление упомянутых ионов будет протекать в следующем порядке: первым восстановится ванадий, затем молибден и, наконец, вольфрам. Опыт вполне подтвердил это.

В отличие от ванадия и молибдена, при электровосстановлении раствора, содержащего только вольфрам, добавление по каплям раствора медного купороса устраняет синюю окраску вольфрама вследствие окисления его медью. Точно такое же воздействие имеет на вольфрам фосфорная кислота. Последнее обстоятельство делает возможным открытие вольфрама в присутствии ванадия и молибдена. Достоинством и то обстоятельство, что кроме присутствия вышеупомянутых металлов этим способом, одновременно с вольфрамом, возможно открытие марганца. Для этого исследуемый раствор применяют и в качестве католита, и в качестве анолита. При пропускании тока католит окрасится в синий цвет, а анолит в фиолетово-красный, вследствие образования иона MnO_4 .

В ы в о д ы

1. Разработан метод качественного открытия вольфрама путем его электровосстановления. Этим методом определение вольфрама можно производить в присутствии молибдена и ванадия.

2. Пользуясь одновременно процессами электровосстановления и электроокисления, можно в испытуемом растворе определить одновременно вольфрам и марганец.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голд—Качественный анализ. Госхимиздат, 1946.
 2. Г. Т. Галфаян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат. естеств. и тех. науки), т. 1, № 3, 221, 1948; т. II, № 3, 199, 1949.
 3. А. Фишер и А. Шлейхер—Электроанализ. Ленхимсектор, 1931.
 4. Ю. Ю. Лурье—Расчетные и справочные таблицы для химиков. Москва, 1947.

Գ. Տ. Գալճայան

ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՄԵԹՈՂԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

Հ Ա Ղ Ո Ր Գ Ո Ւ Մ Ց-Ր Գ

ՎՈՂՖՐԱՄԻ ՈՐՈՎԱԿԱՆ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վոլֆրամի որակական հայտնաբերումներից մի մասը հիմնված է թթու միջավայրից նրա սեղուցման հետևանքով դուրսացած ցածր վալենտականություն միացություն առաջացնելու հատկության վրա: Պրակտիկայում այս նպատակի համար որպես սեղուցիչներ կիրառվում են անագի դիքլորիդը, մեազական ցինկը և այլն:

Հիմնվելով էլեկտրոսեղուցման մեր նախորդ աշխատանքների վրա, մենք դանում ենք, որ վոլֆրամի որակական որոշման համար, որպես նախնական սեղուցման միջոց, կարող է հաջողությամբ կիրառվել նաև էլեկտրական հոսանքը, որի աղդեցությունը վոլֆրամը ցածր վալենտականություն միացություններ դուրսացնելու պատճառով լուծույթը ներկում է ուժեղ կապույտ գույնով: Այս հանգամանքը ստիպեց մեզ մշակել և հանձնարարել վոլֆրամի որակական հայտնաբերման նոր՝ էլեկտրոսեղուցման եղանակ, որը գոյություն ունեցող որոշումների հանդեպ ունի մի շարք առավելություններ:

Հայտնի է, որ էլեկտրական հոսանքը թթվային լուծույթներից վոլֆրամը չի նստեցնում կաթոզի վրա և ոչ էլ այդ պայմաններում այն կարող է սեղուցվել ավելի ցածր վալենտականություն. բայց եթե կաթոլիաը բաժանվի անուլիտից մի որևէ միջնապատով և էլեկտրոլիզը կատարվի ին-

դիֆերենս գաղի միջոցառում, ապա այս պայմաններում վոլֆրամը ցածրը վալենտականության սեղանի վրա պատճառով կաթոլիտը ներկում է ուժեղ կապույտ գույնով:

Վոլֆրամի որակական հայտնաբերման համար որպես կաթոլիտ կարող է ծառայել վոլֆրամի ծծմբաթթվական (2—5 ասկոտանոց) լուծույթը, որպես անոլիտ՝ նույն կոնցենտրացիայի ծծմբական թթուն. կաթոլիտն անոլիտից բաժանելու համար որպես միջնապատ գործադրվել է կոլոդիումից պատրաստված նուրբ շերտ, որպես էլեկտրոդ՝ պլատինե լար կամ զսպանակ:

Ծծմբական թթվի կոնցենտրացիան կաթոլիտում և անոլիտում միշտ պահելով հաստատուն, մենք աստիճանաբար պոկտակցրել ենք վոլֆրամի կոնցենտրացիան, որով պարզվել է, որ այս եղանակով հնարավոր է զեռես հայտնաբերել նրա 0,01 մգ քանակն ուսումնասիրելիք լուծույթում:

Ուշադրության արժանի է նաև այն հանգամանքը, որ վոլֆրամը կարելի է որոշել նաև վանադիումի և մոլիբդենի առկայության դեպքում: Այս եղանակով վոլֆրամի հետ միասին կարող է հեշտությամբ որոշվել նաև մանգանը՝ նրանց համատեղ առկայության դեպքում: Դրա համար հարկավոր է վոլֆրամ և մանգան պարունակող ուսումնասիրելիք ծծմբաթթվական լուծույթից վերցնել որպես կաթոլիտ և որպես անոլիտ ու բաց թողնել նրանց միջով մի քանի բոլորով 4—6 վալա հասանք, որով կաթոլիտում վոլֆրամի սեղանիցման հետևանքով հանդես է գալիս կապույտ գունավորում, իսկ մանգանը մինչև պերմանգանատ օքսիդանալու հետևանքով անոլիտը ներկում է կարմիր գույնով:

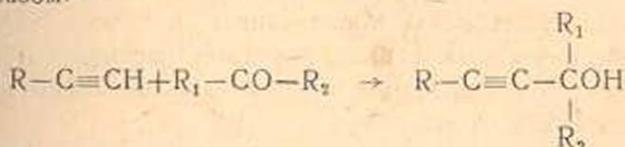
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартанян

Синтез и превращения винилэтинилкарбинолов

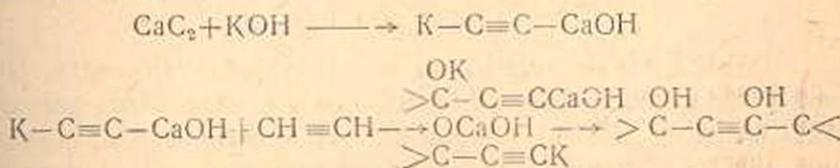
Реакция конденсации ацетилена и его однозамещенных производных с карбонилсодержащими соединениями явилась предметом многих исследований на протяжении последних 30 лет. В настоящее время эта реакция широко применяется для синтеза разнообразных ацетиленовых спиртов и, выйдя за пределы лаборатории, служит для получения многих десятков тонн ценных полупродуктов.

Реакцию конденсации схематически можно изобразить следующим образом:



Мерлинг [1] сделал удачную попытку получения ацетиленовых спиртов конденсацией ацетилена с альдегидами и кетонами при помощи щелочных металлов и амида натрия. Положительный результат дало также применение натрия в жидком аммиаке [2, 3] и особенно алкоголятов калия третичных спиртов [4], с помощью которых удалось получить соответствующие ацетиленовые спирты из непредельных кетонов, чувствительных к щелочным агентам. Особенно же удачной оказалась открытая А. Е. Фаворским [5] конденсация ацетилена с кетонами под влиянием порошкообразного едкого кали. Благодаря этой реакции третичные ацетиленовые спирты стали дешевыми и доступными соединениями.

Недавно Казарян [6] нашел, что порошкообразный карбид кальция, в присутствии едкого кали, реагируя с ацетоном, сначала образует ацетиленовые спирты, а затем ацетиленовые гликоли:

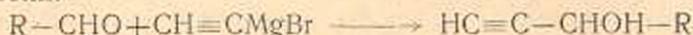


На большом количестве примеров Бабалян [7] в течение ряда лет изучала синтез ацетиленовых γ -гликолей по реакции А. Е. Фавор-

ского. Ею был синтезирован ряд симметричных и несимметричных γ -гликолей.

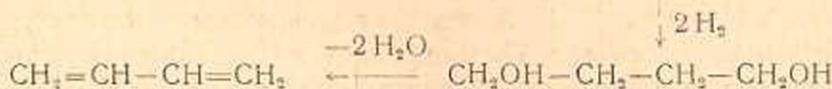


Было также показано, что некоторые альдегиды, несмотря на чувствительность к щелочам, дают по Фаворскому, с удовлетворительным выходом, вторичныеа петиленовые спирты. Так, Сеген [8], употребляя смесь амида натрия с едким кали при -5° , получил из масляного альдегида и ацетиленом с 70% -ым выходом пропиленкарбинол. Бензальдегид при конденсации с ацетиленом по Пиганиолу [9] также образует фенилэтинилкарбинол в условиях энергичного охлаждения с применением безводного едкого кали. Однако, эти примеры являются одиочными и в других случаях приходится прибегать к синтезу Гриньяра—Июдича [10]. При этом, в зависимости от того, имеем ли мы дело с мономагнийбромацетиленом или с димагнийброацетиленом, получаются либо ацетиленовые спирты, либо гликоли.



Реппе показал, что ацетилениды меди и некоторых других металлов способны осуществлять конденсацию ацетиленом с альдегидами и прежде всего формальдегидом в водных растворах [11].

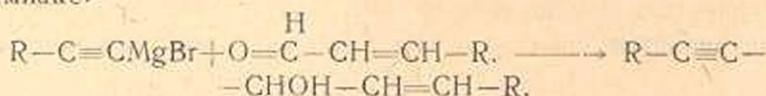
По способу Реппе во время второй мировой войны готовился дивинил по следующей схеме:



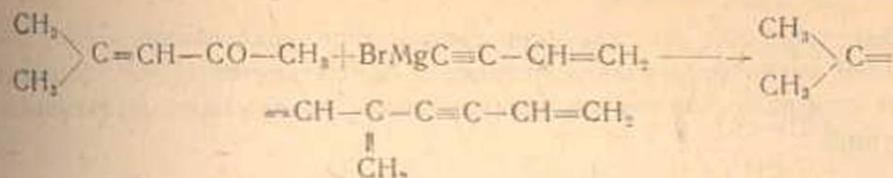
Дальнейшим развитием вышеупомянутой реакции конденсации явилось получение ацетиленовых спиртов, имеющих двойную связь.

Известно три типа подобных соединений: I $>C \equiv \overset{\cdot}{C} - \overset{\cdot}{C} - C \equiv C -$, II $>COH - \overset{\cdot}{C} = \overset{\cdot}{C} - C \equiv C -$, III $>COH - C \equiv C - CH = CH_2$.

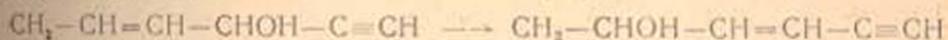
Карбинолы I типа получают конденсацией ацетиленов с β -непредельными карбинольными соединениями [12]. Хорошие выходы дает реакция Гриньяра или иконденсация с помощью натрия в жидком аммиаке:



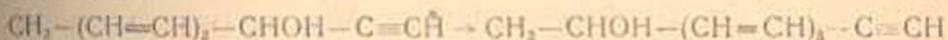
Однако, такие спирты не всегда удается выделить, так как и при разложении комплекса Гриньяра иногда происходит дегидратация. Так, например, И. Н. Назаров и А. Н. Елизарова [13] показали, что при действии магнийбром-винилацетиленом на окись мезитила получается соответствующий триениновый углеводород:



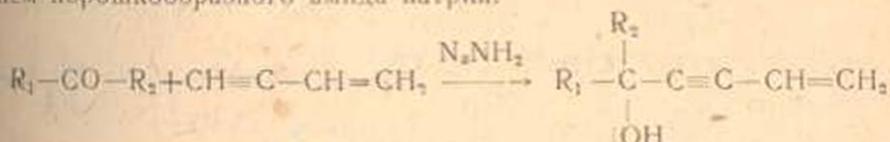
Карбинолы II типа получают при изомеризации карбинолов типа I под влиянием кислых реагентов [14]:



Изомеризация этого типа проходит также при наличии нескольких сопряженных двойных связей [15]. Важным средством такой конюгированной цепи является способность передавать активирующие или дезактивирующие атомы и радикалы—явление, впервые замеченное и описанное Фузаном [16] в 1935 г. и носящее название принципа винилогии

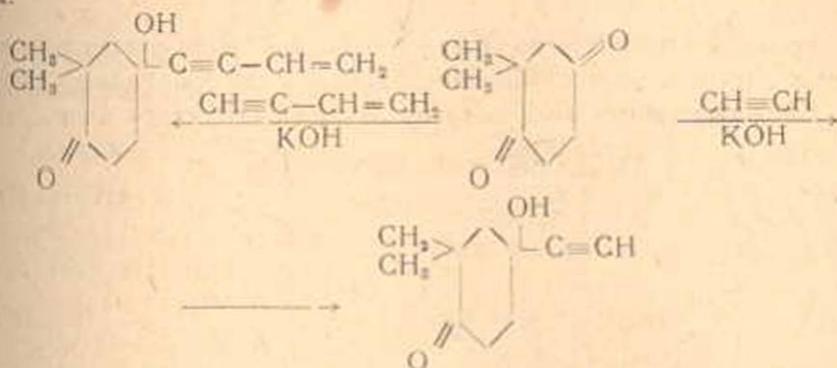


Наконец, карбинолы III типа получают конденсацией винилацетилена (или его гомологов) с карбонилсодержащими соединениями, впервые проведенной Карозерсом и Якобсоном [17] под влиянием порошкообразного амида натрия.



Назаров [18] конденсировал винилацетилен с кетонами по методу Фаворского в присутствии порошкообразного едкого кали и получил выходы винилэтинилкарбинолов выше 90%. Конденсация проходит не только с алифатическими, но также с алициклическими и гетероциклическими кетонами.

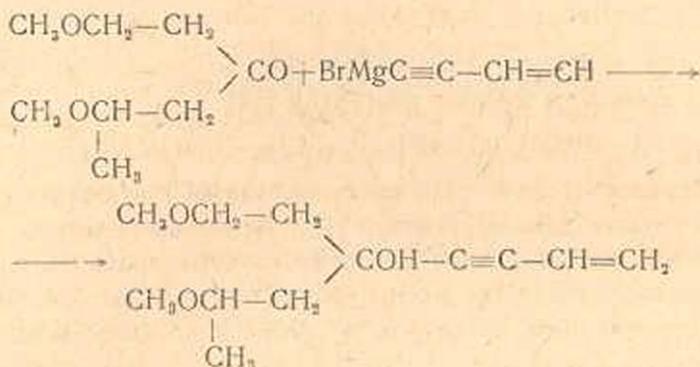
Так, Назаров и И. В. Торгов [19] получили ацетиленовые пиранолы.



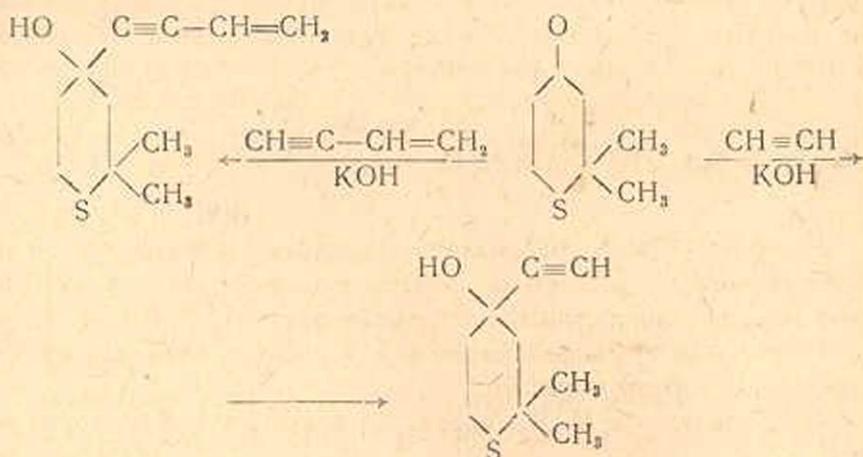
и исследовали дальнейшее их превращение.

Назаров и С. А. Вартанян [20] показали, что по реакции Фаворского β-метоксикетоны не способны конденсироваться с ви-

вилацетиленом, так как при этом кетоны уплотняются. Но действием магнийбром-винилацетилена на метоксикетоны, они с хорошим выходом получили винилэтинилкарбинолы, содержащие метоксильные группы:

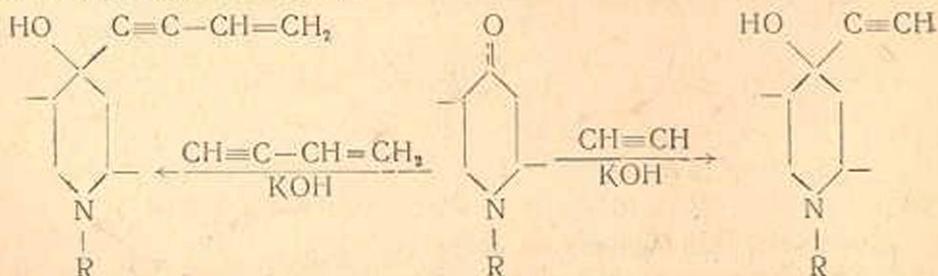


Назаров и А. И. Кузнецова [21] осуществили синтез ацетиленовых и винилацетиленовых спиртов из тиопиранола и исследовали превращения тиопиранолов:



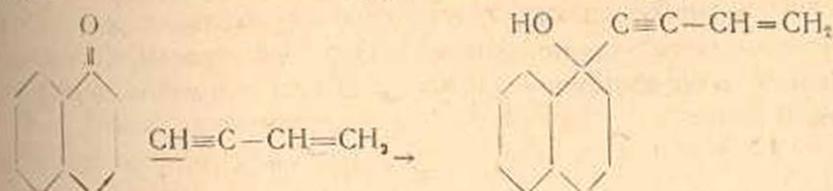
Назаров и В. Я. Райгородская [22] осуществили синтез многочисленных ацетиленовых и винилацетиленовых пиперидиновых спиртов.

Сложные эфиры этих спиртов по своей структуре очень близки к демеролу (или петидину):

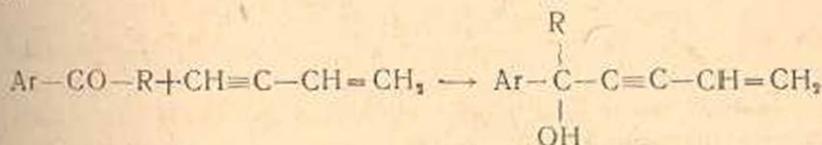


который является болеутоляющим средством.

Полициклические кетоны конденсируются с вирилациетиленом, образуя соответствующие винилэтинилкарбинолы [23]:



Винилациетилен также конденсируется с ароматическими или жирноароматическими [24] кетонами, с образованием винилэтинилкарбинолов:



Первичные и вторичные винилэтинилкарбинолы, однако, в присутствии едкого кали получить невозможно из-за чувствительности альдегидов к щелочам; в этом случае прибегают к синтезу Иодича [10]. Для формальдегида оказалось возможным применить реакцию Реппе. Как показал И. М. Гвердцителли [25], винилациетилен конденсируется в водном растворе с формальдегидом в присутствии солей меди и дает винилэтинилкарбинол:

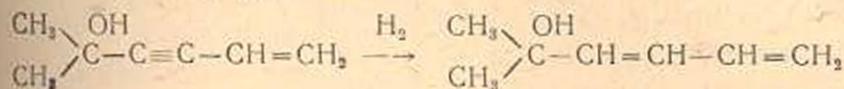


Последний был получен ранее Назаровым и Торговым [40] действием магнийбром-винилациетилена на газообразный формальдегид.

Химическое поведение винилэтинилкарбинолов, весьма подробно изученное Назаровым [26] и сотрудниками, представляет большой интерес. Наличие в молекуле винилэтинилкарбинолов сопряженной системы двойной и тройной связей и весьма подвижной гидроксильной группы, особенно в третичных карбинолах, обуславливает их высокую реакционную способность. Помимо общих всем карбинолам реакций эстерификации, дегидратации и других, винилэтинилкарбинолы способны подвергаться специфическим превращениям.

Селективное гидрирование винилэтинилкарбинолов

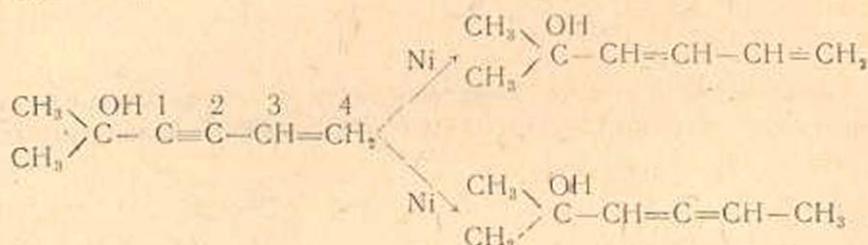
При встряхивании диметил-винилэтинилкарбинола [27] с омедвешной цинковой пылью и водой гидрируется только тройная связь. При этом получается диеновый карбинол:



Присоединение первых двух атомов водорода к диметил-винилэтинилкарбинолу в присутствии Pd-катализатора приводит к об-

разованию не диенового спирта, а смеси исходного диметил-винилэтинилкарбинола и отвечающего ему диенового спирта.

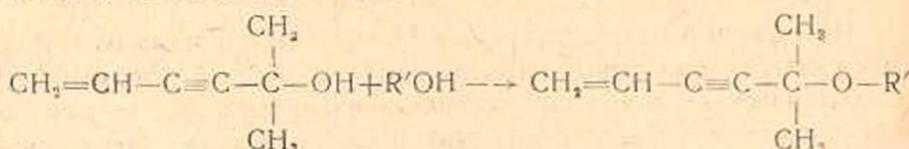
Присоединение первых двух атомов водорода в присутствии Ni-катализатора происходит в двух направлениях — по тройной связи, с образованием диенового спирта и в наложении 1,4-алленовый спирт:



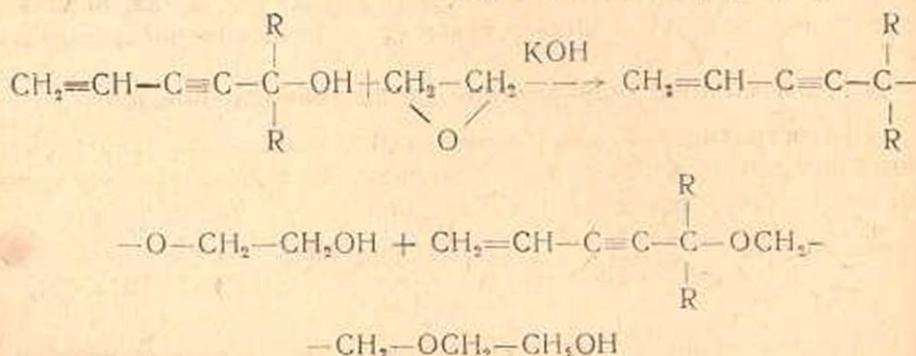
Головчанская [28] исследовала электрохимическое гидрирование винилацетиленовых спиртов. Оказалось, что присоединение водорода идет в положение 1,2; 1,4; 3,4. Это — единственный факт в литературе, указывающий на присоединение водорода к группе винилацетилена в положение 3,4.

Образование эфиров винилэтинилкарбинолов

В отличие от предельных карбинолов, образующих эфиры с большим трудом, винилэтинилкарбинолы легко образуют простые эфиры [29] со спиртами в присутствии минеральных кислот:



Эти эфиры при действии спиртов, в присутствии малых количеств серной кислоты, подвергаются алкоголизу [30]. При обработке карбинолов окисью этилена в присутствии порошкообразного едкого кали образуются гликолевые и дигликолевые эфиры [31]:



Дегидратация винилэтинилкарбинолов

Винилэтинилкарбинолы четко дегидратируются обычным способом, с образованием соответствующих углеводов ряда дивинилацетилен. Дегидратацию можно осуществить 50%-ой серной кислотой или перегонкой над порошкообразным бисульфатом калия.

Полученные дивинилацетилены при хранении быстро окисляются и полимеризуются в твердую массу, которая иногда взрывает.

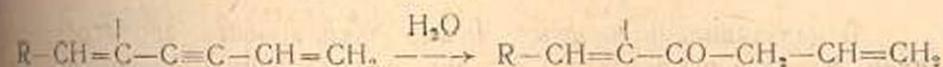
Гидратация углеводов ряда дивинилацетилен

Гидратация углеводов ряда дивинилацетилен до работы Назарова и И. И. Зарецкой [32] была совершенно не исследована. Между тем, выяснить условия гидратации дивинилацетиленов представлялось весьма важным и интересным, так как это позволило бы получить новый ряд непредельных кетонов (винилалкилкетонов), которые вследствие наличия двух двойных связей должны обладать высокой реакционной способностью. Особенно важно было гидратировать сам дивинилацетилен, который, как известно; является весьма нежелательным отбросом производства синтетического каучука на базе винилацетилен.

На многочисленных примерах Назаров и сотрудники показали, что дивинилацетилен и его гомологи при нагревании в водном растворе метанола, в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути, присоединяют молекулу воды по тройной связи, с образованием винилалкилкетонов. Гидратация в других органических растворителях (водный ацетон, этанол, изопропиловый спирт) идет чрезвычайно трудно и с незначительным выходом, а в водных растворах серной кислоты (по Кучерову) реакция вообще не идет.

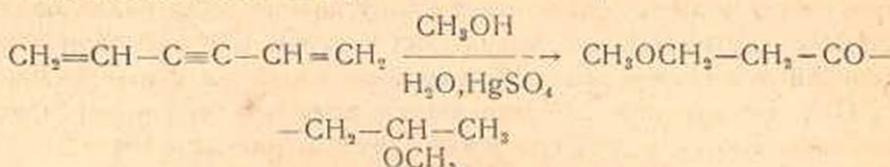
Назаров и С. А. Вартанян [33] показали, что углеводы ряда дивинилацетилен также гладко гидратируются в водном растворе метанола в присутствии сернокислой окиси ртути, без прибавления серной кислоты.

Присоединение воды во всех случаях идет таким образом, что гидроксил направляется к углероду, связанному с замещенным винильным радикалом, по следующей схеме:



Установлено, что скорость реакции зависит не только от растворителя, но и от строения диенина. Так, наиболее трудно гидратируется сам дивинилацетилен; введение одного заместителя, а особенно двух, в одном из винильных радикалов (несимметричные радикалы) значительно ускоряет реакцию, но по мере увеличения веса заместителя скорость гидратации снова уменьшается. Легкость гидратации объясняется тем, что в условиях опыта образовавшийся винилалкилкетон присоединяет метанол и выходит из сферы реакции.

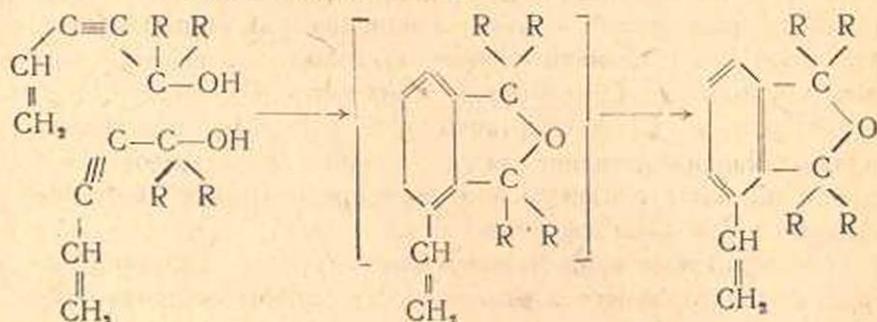
Таким образом, устраняется отравляющее влияние, которое винилалкилкетоны оказывают на ртутный катализатор.



К диенонам метанол присоединяется таким образом, что метанол всегда становится в β -положение к карбонильной группе. В течение последних лет на многочисленных примерах была установлена применимость этой реакции к диенинам, содержащим самые различные заместители—алициклические, ароматические, гетероциклические и другие. Полученные винилалкилкетоны послужили исходными продуктами для дальнейших синтезов; они легко циклизуются в дикломентеноны, присоединяют водород, воду, метанол, а также реагируют с аммиаком, аминами и сероводородом.

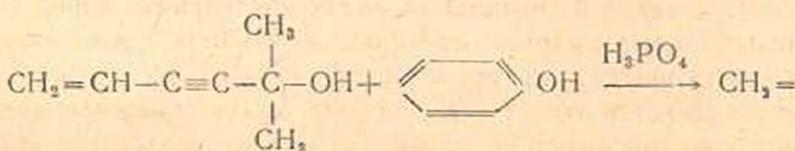
Конденсация винилэтинилкарбинолов

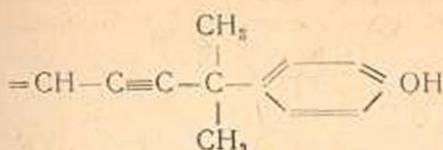
При нагревании винилэтинилкарбинолов в присутствии хлорного железа они подвергаются циклической димеризации, с одновременным отщеплением воды в винилизокумараны [34]. Эта реакция интересна тем, что в ней одновременно участвуют все три функциональные группы винилэтинилкарбинолов:



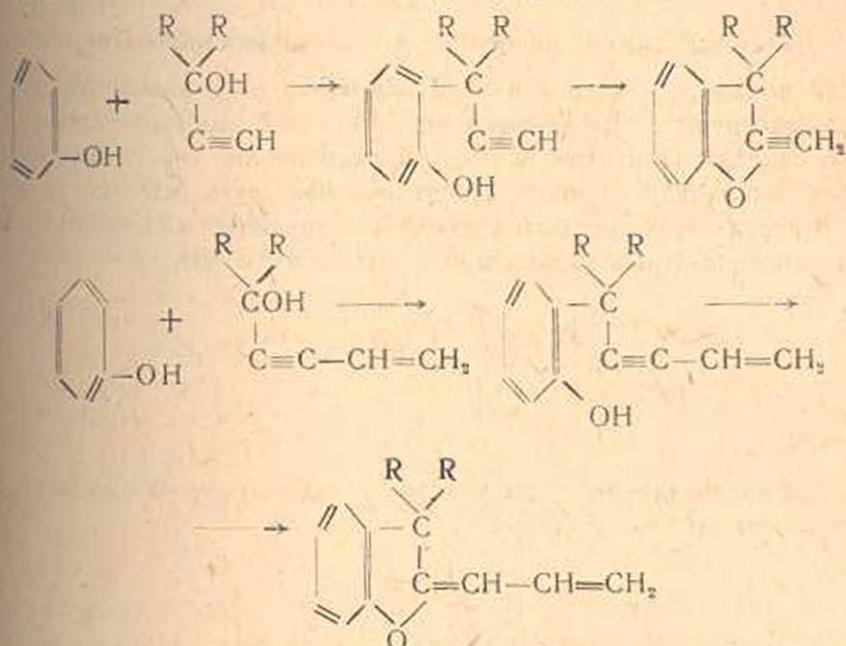
Алкилирование винилэтинилкарбинолов

Винилэтинилкарбинолами можно алкилировать ароматическое ядро фенолов и крезолов. Назаров и сотрудники [35] нашли, что винилэтинилкарбинолы с фенолами и крезолами под влиянием фосфорной кислоты дают новый ряд пара-замещенных фенолов винилцетиленового ряда:





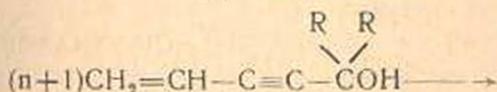
При этом был отмечен интересный случай циклизации орто-замещенных фенолов и крезолов ацетиленовой и винилацетиленовой структуры в метилен- или алкилиденкумараны:

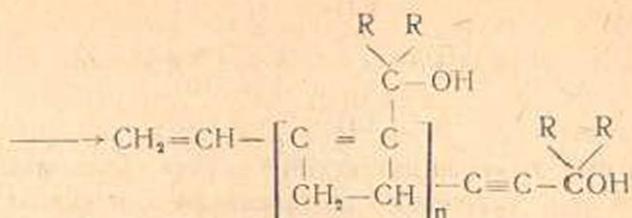


Полимеризация винилэтинилкарбинолов

Винилэтинилкарбинолы полимеризуются [36] с очень большой скоростью; при этом постепенно густеют, превращаются в клейкий студень, затем в упругий студень и, наконец, в твердую, прозрачную, стеклообразную массу желтого цвета. Катализаторами полимеризации винилэтинилкарбинолов являются кислород, озон, перекись водорода. Сильным катализатором является перекись бензоила, наиболее энергичным катализатором—азотная кислота.

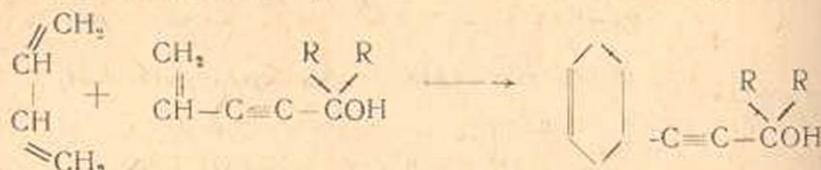
Как показал Назаров, винилэтинилкарбинолы полимеризуются по типу циклической полимеризации, как и винилацетилены, где полимеризация проходит за счет двойной связи одной молекулы и тройной связи другой, с образованием циклобутановых колец. Эта полимеризация идет по следующей схеме:



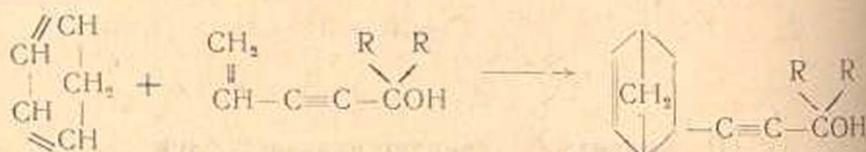


Диеновый синтез на основе винилэтинилкарбинолов

Как показали Назаров и Т. Д. Нагибина [37], винилэтинилкарбинолы реагируют с 1,3-диенами при 130–160° по общей схеме диенового синтеза. При этом винилэтинилкарбинолы участвуют только своей винильной группой, а ацетиленовая связь остается нетронутой. В результате получается новый ряд ацетиленовых спиртов — Δ^3 -циклогексенил-этинилкарбинолов с выходом до 80%:

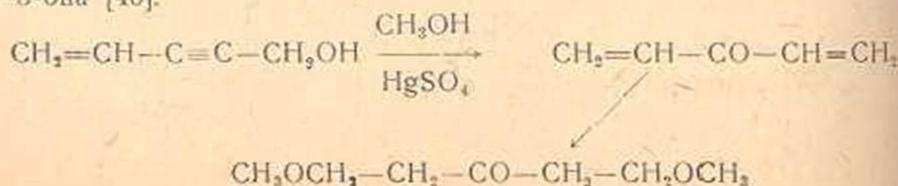


С циклопентадиеном получается эндометилен- Δ^3 -циклогексенилкарбинолы по общей схеме:

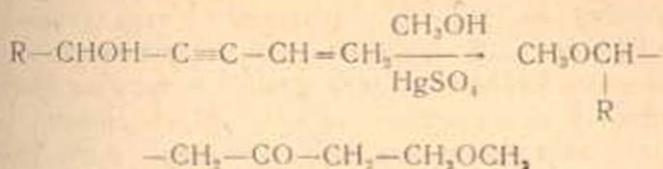


Изомеризация винилэтинилкарбинолов

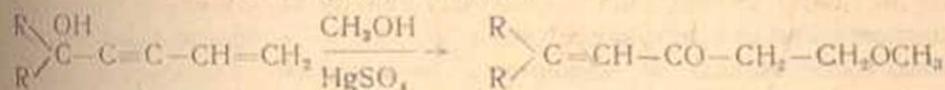
Назаров и А. И. Елизарова [38] впервые показали, что винилэтинилкарбинолы в присутствии окиси ртути в растворе ацетона изомеризуются в дивинилкетоны с выходом до 40%. Исключительно легко, как показали Назаров и В. М. Романов [39], такая изомеризация происходит в растворе спиртов, способных гладко присоединяться к дивинилкетонам. Легкость изомеризации в этих условиях объясняется тем, что образовавшиеся дивинилкетоны выводятся из сферы реакции и таким образом не действуют на катализатор отравляющим образом. Изомеризация первичного винилэтинилкарбинола в указанных условиях приводит к образованию 1,5-диметоксипента-3-она [40].



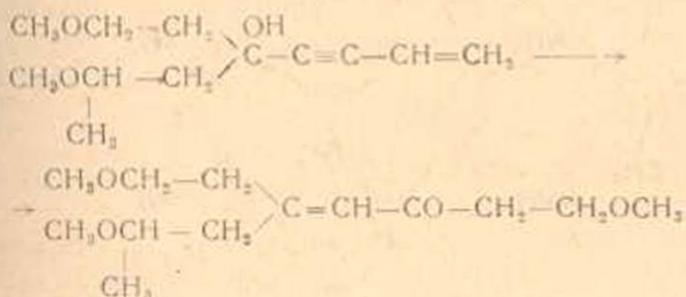
Вторичные винилэтинилкарбинолы при изомеризации превращаются в 1,5-диметокси-5-алкилпентан-3-он [41].



При изомеризации третичных винилэтинилкарбинолов легко получаются 1-метокси-5,5-диалкил-4-пентен-3-оны [38]



Назаров и Вартанян [42] показали, что винилэтинилкарбинолы, содержащие метоксильные группы, также изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны:



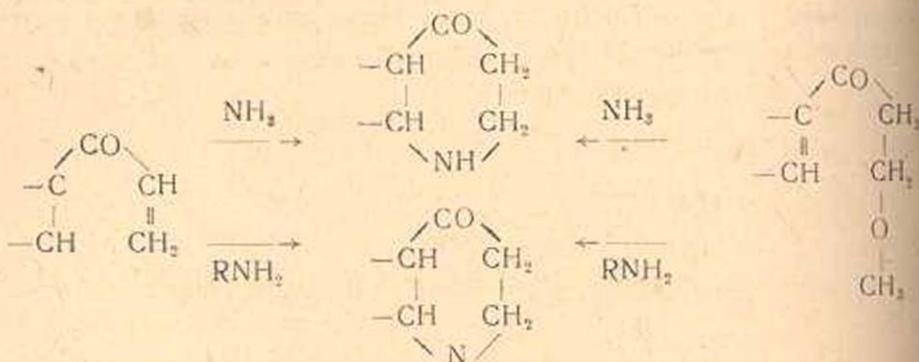
Таким образом, при вышеуказанных превращениях дивинилкетоны являются лишь промежуточными соединениями, которые в условиях опыта легко присоединяют спирты и нацело превращаются в соответствующие алкоксикетоны. Свободные дивинилкетоны можно получить при перегонке алкоксикетов с *p*-толуолсульфокислотой. Как показали Назаров и сотрудники [43], присоединение спиртов к дивинилкетонам ускоряется в присутствии солей ртути, небольших количеств щелочей или кислот. В присутствии указанных агентов реакция сопровождается разогреванием.

Первичные низкомолекулярные спирты, в особенности метанол, присоединяются к дивинилкетонам очень легко, в то время как вторичные спирты со средним молекулярным весом присоединяются труднее, а третичные и высокомолекулярные спирты вступают в реакцию лишь с большим трудом, даже в присутствии катализаторов. Изомеризация винилэтинилкарбинолов до настоящего времени является единственным методом синтеза алифатических дивинилкетонов. До этого из дивинилкетонов алифатического ряда был известен только форон, которому посвящен ряд интересных исследований. Однако, он является тетразамещенным дивинилкетонem и не может быть типичным. В частности, реакция присоединения к форону резко

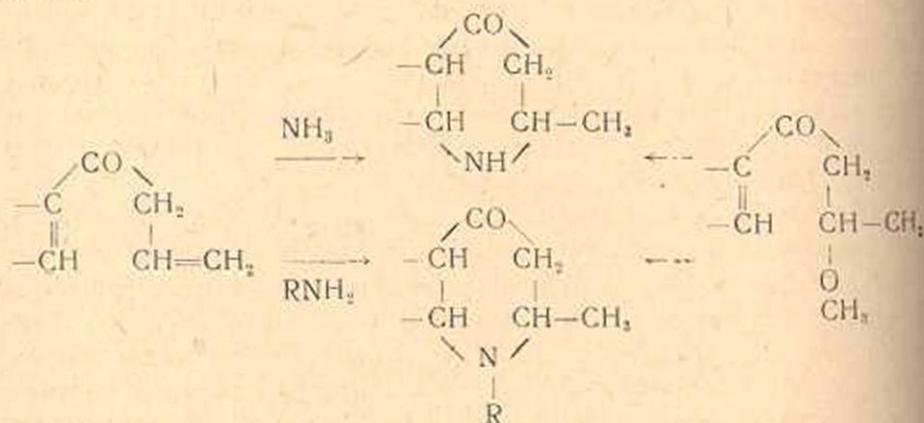
отличается от реакции присоединения к незамещенным дивинилкетонам.

Многочисленными работами Назарова с сотрудников [43] установлено, что реакция присоединения имеет ступенчатый характер. В первую очередь реагенты присоединяются по незамещенной винильной группе, за исключением хлористого водорода и сероводорода, которые присоединяются, в первую очередь, к замещенной винильной группе.

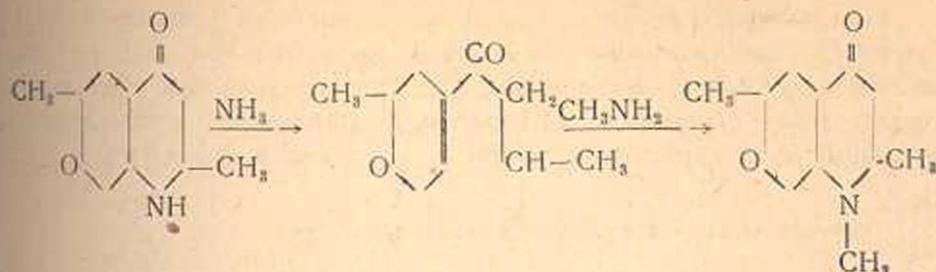
Как показали Назаров и В. А. Руденко [44], при действии водного раствора аммиака или первичных аминов на дивинилкетоны или соответствующие метоксикетоны получают гетероциклические кетоны (пиперидоны). В зависимости от исходного кетона можно получить пиперидон любого строения:



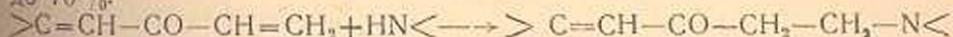
Эта реакция наиболее гладко идет с винил-алкилкетонами, впервые полученными при гидратации углеводородов ряда дивинилацетилена:



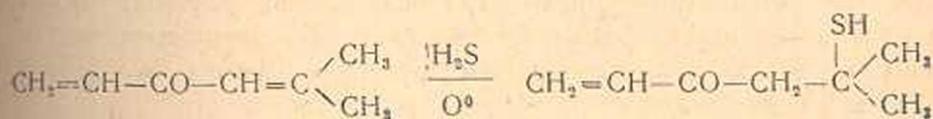
Назаров и Вартамян [45] получили производные декагидрохинолина действием аммиака и метиламина на алкил-2-метил- Δ^4 -дигидропиронилкетон:



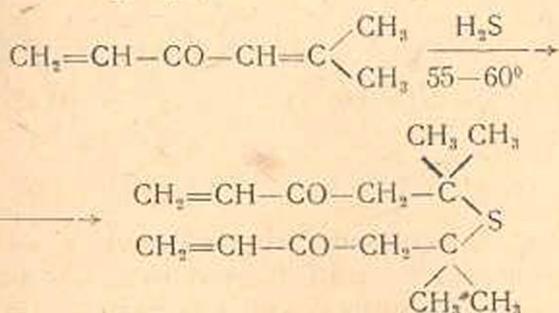
Назаров и А. Х. Хоменко [46] исследовали присоединение диэтиламина и пиперидина к β,β -диалкил-дивинилкетону и показали, что оба указанные амина присоединяются только по незамещенной винильной группе и образуют непредельные кетоамины с выходом до 70%:



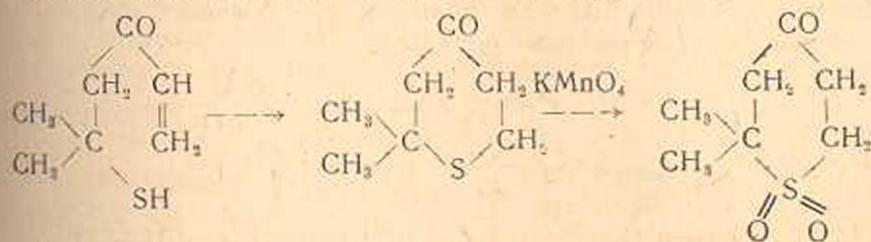
Назаров и Кузнецова [47] показали, что при действии на β,β -диметил-дивинилкетон сероводорода в 95–98%-ом ацетоне или спирте при 0°, в присутствии ацетата натрия образуются с 70%-ым выходом 2-метил-5-гексен-2-тиол-4-он:



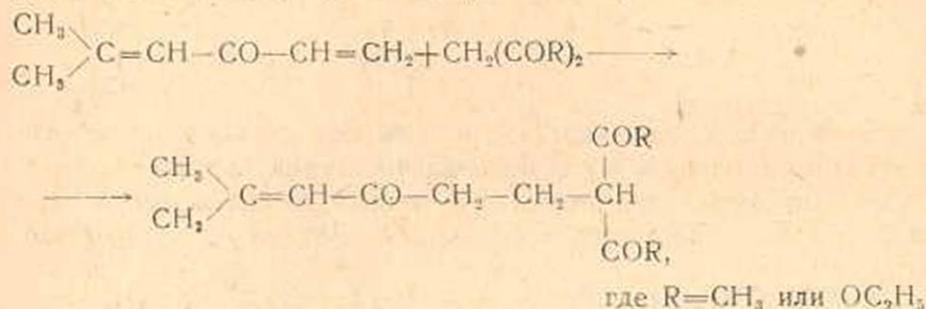
Эта реакция при температуре 55–60° в растворе ацетона приводит к образованию сульфида:



При нагревании спиртового раствора тиола в присутствии ацетата натрия он циклизуется в 2,2-диметил-тетрагидротиопиран-4-он. При окислении тиопирана получается сульфон:

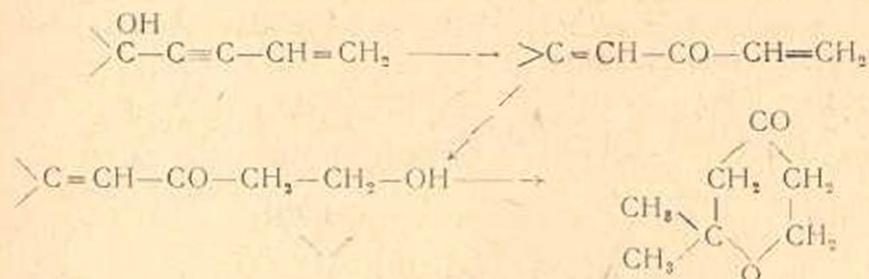


Под влиянием небольшого количества раствора метилата натрия в метаноле дивинилкетоны чрезвычайно энергично присоединяют вещества, содержащие метиленовый радикал с подвижным атомом водорода. Так, например, β,β -диметил-дивинилкетон присоединяет малоновый и ацетоуксусный эфиры по следующей схеме [48]:

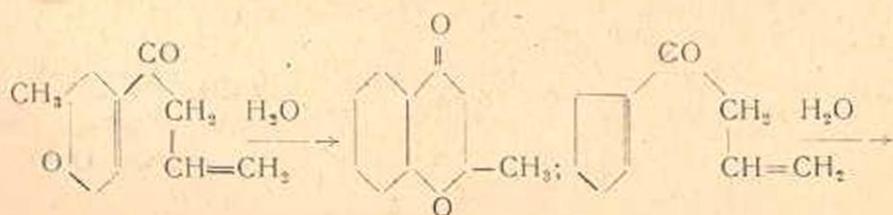


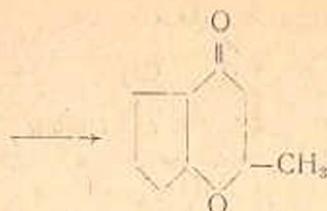
Гидратация винилэтинилкарбинолов

При нагревании дивинилкетонов [49] в растворе разбавленной серной кислоты и сернокислой ртути они гидратируются в соответствующие тетрагидро- γ -пироны. Так как в этих условиях происходит и изомеризация винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны, то γ -пироны можно получить прямым действием разбавленной серной кислоты и сернокислой ртути на винилэтинилкарбинолы:



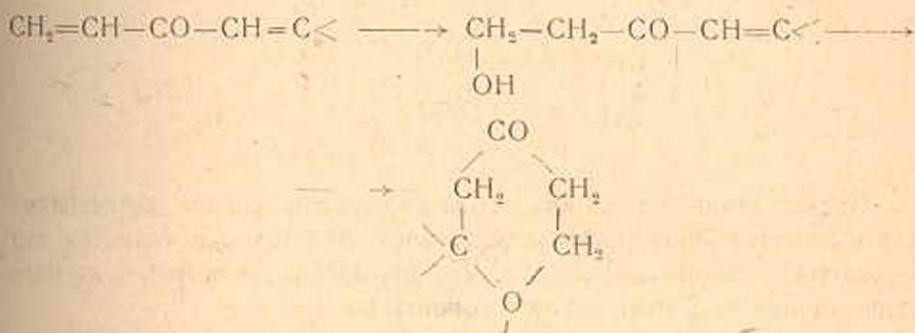
Реакция приложима одинаково к первичным, вторичным и третичным винилэтинилкарбинолам. Высшие гомологи диалкил-дивинилкетонов гидратируются значительно труднее, вероятно вследствие плохой растворимости в воде, однако в водном ацетоне они гидратируются вполне удовлетворительно (с выходом пиранов около 50%). При гидратации алкил- Δ^1 -циклогексил- [50] и алкил- Δ^1 -циклопентинилкетонов [51] были получены с небольшим выходом соответствующие бициклические пираны:



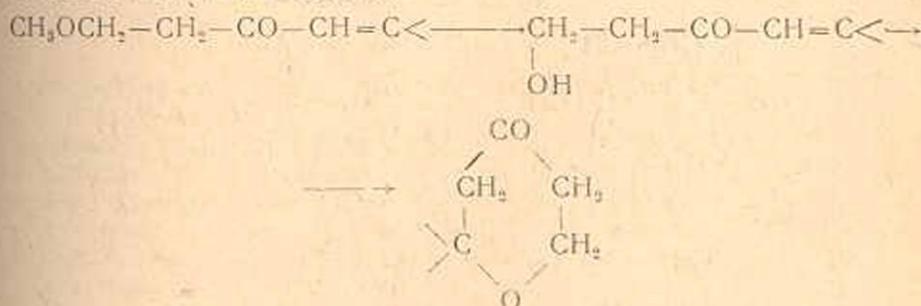


Следует отметить, что тетрагидро- γ -пироны, которые были очень мало исследованы, стали доступными благодаря работам Назарова и сотрудников.

Специальными опытами было показано, что гидратация дивинилкетонов в тетрагидро- γ -пирон идет по незамещенной двойной связи с образованием кетоспиртов, а затем кетоспирты циклизируются в тетрагидро- γ -пирон [52]:

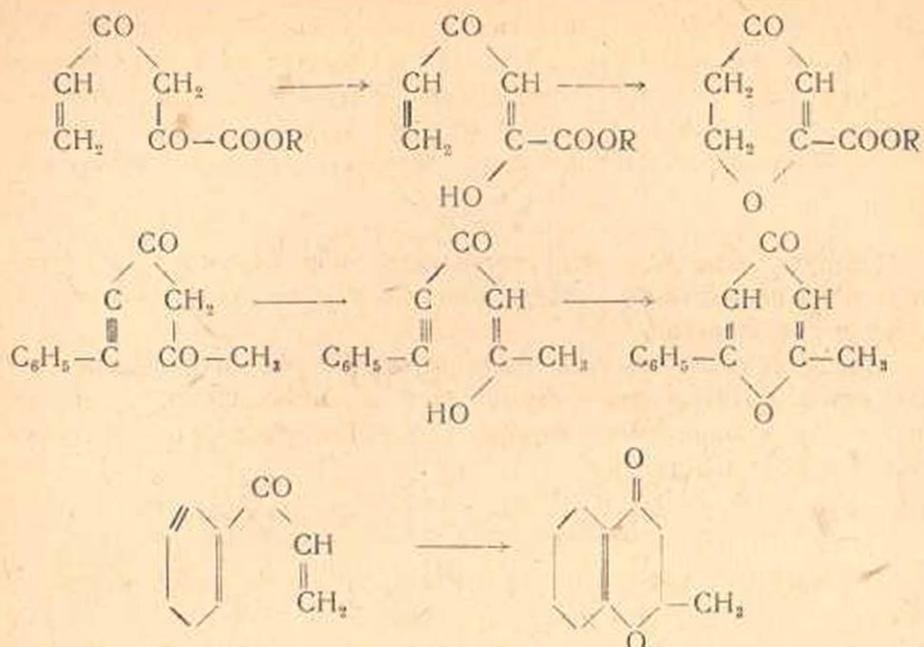


Эти пироны получают также из метоксикетонов и хлоркетонов при гидролизе. При этом сначала образуются также кетоспирты, которые затем и циклизируются:

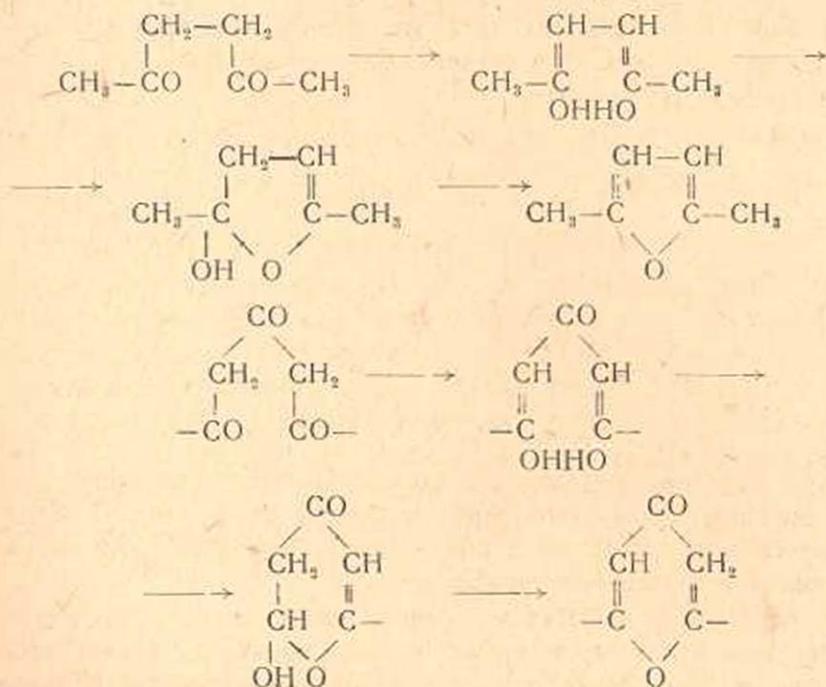


Таким образом, убедительно доказано, что образование пиროнов из дивинилкетонов идет через промежуточную стадию образования кетоспиртов, которые и циклизируются в тетрагидро- γ -пироны под влиянием разбавленной серной кислоты.

На основании этой работы можно сделать вывод, что образование производных- γ -пиронов из непредельных 1,3-дикетокрбиновых эфиров [53], 1,3-дикетонов [54] и ортокетофенолов [55] идет по нижеуказанной схеме:

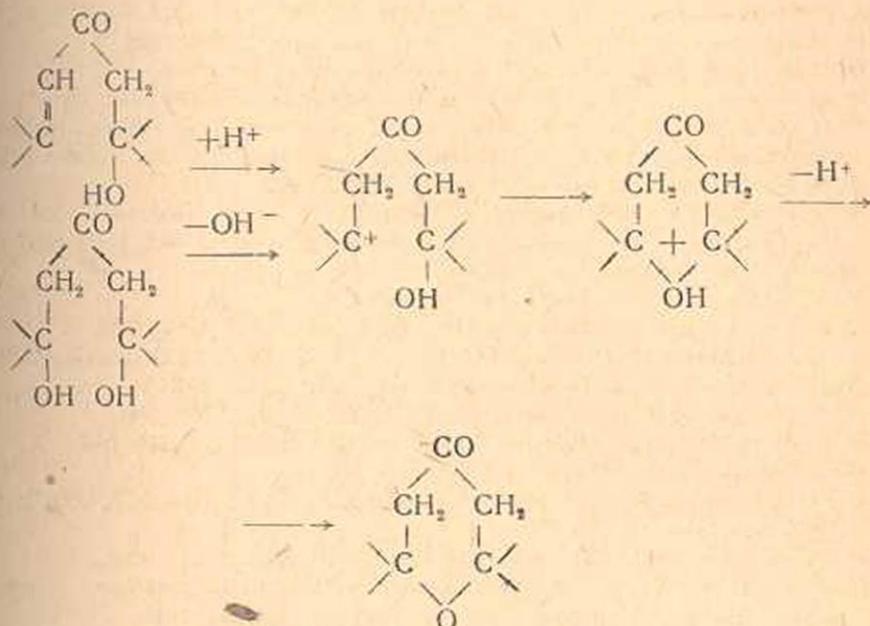


Превращение ацетонилацетона в диметилфуран и диацетилацетона в диметилпирон действием хлористого водорода является подтверждением этой схемы, т. е. что процесс идет не через дегидратацию энольных форм, а путем циклизации [56]:



Реакция циклизации гидроксилсодержащих соединений в фурановые в пирановые производные происходят обычно под влиянием

ионов водорода, в то время как в нейтральной и щелочной среде эти кетоны устойчивы или подвергаются превращению в других направлениях. По Назарову, первой стадией является присоединение к непредельным кетоспиртам иона водорода или отнятие иона гидроксидов от соответствующих кетогликолей, что приводит к образованию карбониевого иона (а), который затем циклизуется в оксониевый ион (б), стабилизирующийся с потерей в протоны в фураноны или пираноны



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Farbenfabrik von F. Bayer und Co*—DRP 280,226, 1914; 284,764, 1915; 286,920, 1915; 279,800, 1915.
2. *Kreimeier*—USA Pat. 2,106,180; 2,106,181, 1938; C. A. **32**, 2574, 1938.
3. *McCallum*—USA Pat. 2,125,384, 1936; C. A., **32**, 740, 1938.
4. *Gould, Thomson*—J. Am. Soc. **57**, 340, 1935.
5. А. Е. Фаворский—ЖРФХО **33**, 357, 1901; **37**, 643, 1905.
6. Л. З. Казарян—ЖОХ, **4**, 1374, 1934.
7. А. Т. Бабаян—ЖОХ, **8**, 602, 1938.
8. *Seguin*—Bull. **12**, 948, 1945.
9. *Pigoniol*—Bull. **9**, 749, 1946.
10. Ж. Йоцич—ЖРФХО **34**, 100, 239, 1902; **35**, 430, 1269, 1903.
11. *Reppe*—Plastics, 170, Febr. 1946.
12. *Cameron, Heilbron, Jones*—Soc. **144**, 1944.
13. И. Н. Назаров и А. Н. Елизарова—Изв. АН СССР, ОХН, 190, 1940.
14. *Heilbron и сотр.*—Soc. **140**, 1944.
15. *Heilbron и сотр.*—Soc. **134**, 1944.
16. *Fuson*—Chem. Rev. **16**, 1, 1935.
17. *Carothers and Jacobson*—J. Am. Soc. **55**, 1037, 1933.
18. И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, ОХН 683, 1938.
19. И. Н. Назаров и И. В. Торгов—ЖОХ, **18**, 1338, 1948.
20. И. Н. Назаров и С. А. Вартиян—ЖОХ **20**, 1582, 1950.

21. И. Н. Назаров и А. И. Кузнецова—ЖОХ (в печати).
22. И. Н. Назаров и В. Я. Райгородская—Изв. АН СССР ОХН, 6, 631, 1948; 1, 69, 1949.
23. И. Н. Назаров и М. С. Бурмистрова—Изв. АН СССР, ОХН, 4, 353, 1947.
24. И. Л. Котляревский—Гидратация и циклизация дивинилацетиленовых углеводородов с третичным и бутиловыми ароматическими заместителями. Канд. диссертация, Москва, 1949.
25. И. М. Гвердцители—ДАН СССР, т. 60, № 1, 140, 1948.
26. И. Н. Назаров—Исследования в области ацетиленов, синтеза спиртов винилацетиленового ряда и их превращения. Докторская диссертация, Москва, 1940.
27. И. Н. Назаров и Л. Б. Фишер—Изв. АН СССР, ОХН, 1150, 1942.
28. А. П. Головачевская—ПОХ 10, 435, 1940; 11, 68, 1941.
29. И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, Отд. мат. ест. наук, 2, 706, 1938.
30. И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, серия хим. наук, 2, 726, 1938.
31. И. Н. Назаров и В. М. Романов—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 559, 1940.
32. И. И. Зарецкая—Гидратация углеводородов ряда дивинилацетиленов и циклизация винилацетиленов в циклопентенов. Канд. диссертация, Москва, 1949.
33. И. Н. Назаров и С. А. Вартамян—ЖОХ 20, 1829, 1950.
34. И. Н. Назаров и Г. П. Верхолетова—Изв. АН СССР, ОХН 4-5, 557, 1941, 3, 258, 1948.
35. И. Н. Назаров и А. И. Кузнецова—Изв. АН СССР, ОХН 3, 431, 1941; И. Н. Назаров и Ф. И. Готман—там же, 1941.
36. И. Н. Назаров—Успехи химии, 14, 1, 1945.
37. И. Н. Назаров и Т. Д. Нагибина—Изв. АН СССР, ОХН, 83, 1, 1946.
38. А. И. Елизарова и И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, ОХН, 2, 223, 1940; 3, 423, 1941.
39. И. Н. Назаров и В. М. Романов—Изв. АН СССР 5, 453, 1940.
40. И. Н. Назаров и И. В. Торгов—Изв. АН СССР, ОХН, 5, 495, 1947.
41. И. Н. Назаров и О. В. Окольская—Изв. АН СССР, ОХН, 2, 314, 1941.
42. И. Н. Назаров и С. А. Вартамян—ЖОХ (в печати).
43. И. Н. Назаров, В. М. Романов и М. В. Куварзина—Изв. АН СССР, ОХН, 2, 453, 1940; 2, 6, 1948.
44. И. Н. Назаров и В. А. Руденко—Изв. АН СССР, ОХН 6, 611, 1948.
45. С. А. Вартамян—Синтез и превращения винилацетиленкарбинолов, содержащих алкоксильные группы. Канд. диссертация, Москва, 1949.
46. И. Н. Назаров и А. Х. Хоменко—Изв. АН СССР, ОХН 5, 504, 1945; 2, 226, 1944.
47. И. Н. Назаров и А. И. Кузнецова—Изв. АН СССР, ОХН 1, 118, 1948.
48. И. Н. Назаров и Л. Н. Терехова—Изв. АН СССР, ОХН, 2, 201, 1946.
49. И. Н. Назаров и сопр.—Изв. АН СССР, ОХН, 1, 32, 1947.
50. И. Н. Назаров и Л. Н. Пипкина—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 633, 1946.
51. И. Н. Назаров и М. С. Бурмистрова—Изв. АН СССР, ОХН, 1, 132, 1947.
52. И. Н. Назаров и А. И. Елизарова—Изв. АН СССР, ОХН, 6, 647, 1947.
53. Claisen, Ber—24, 111, 1891; Dieckmann, Ber. 53, 1772, 1920.
54. Ruhemann—Soc 93, 431, 1908.
55. Kostaneski и сопр.—Ber. 34, 372, 1901; 37, 784, 1904.

Ս. Հ. Վարդանյան

ՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԵՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այս ախտը և նրա մասնակցակալված ածանցյալները կարրոնիլ պարունակող միացությունների նեա կոնդենսելու սեակցիան վերջին աանա-
մյակների ընթացքում բազմաթիվ ուսումնասիրությունների առարկա է հան-

դիտացել: ներկայումս այդ սեակցիան լայնորեն կիրառվում է ացեախլենային զանազան սպիրտների սինթեզելու համար և նույնիսկ սկսում է կիրառվել նաև արդյունաբերութեան մեջ:

Այդ սեակցիայի հետագա դարգացումն է հանդիսանում կրկնակի կապ պարունակող ացեախլենային սպիրտների ստացումը:

Հոգիածում համառոտակի նկարագրվում են վինիլացետիլենի և դիվինիլացետիլենի հետ այդ սեղողութեամբ կատարված բազմաթիվ և հետաքրքիր աշխատանքները, որոնք ղերագանցապես պատկանում են Ն. Բ. Նազարովին և նրա աշխատակիցներին:

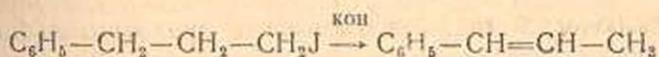
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действительный член АН Арм. ССР
 и Г. Т. Есаян

Превращения 1-арил-3-хлорбутенов-2 в присутствии
 едкого кали

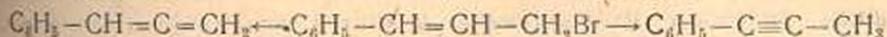
1. Получение 1-арилбутадиенов-1,3

При взаимодействии арилгалоидопроизводных с щелочными реагентами часто наблюдается ненормальное протекание реакции отщепления элементов галоидоводорода. Так, М. Агеева показала, что при взаимодействии 3-фенил-1-нодпропана с безводным едким кали вместо нормального продукта отщепления галоидоводорода — амилбензола получается пропенилбензол [1]:



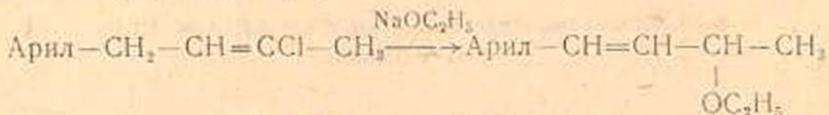
Взаимодействием 1-фенил-2-хлорпропана-2 со спиртовым едким кали Леспио получил фенилметилацетилен, между тем как в этих же условиях алифатические галоидопроизводные того же типа давали однозамещенные ацетилены [2].

Взаимодействием 1-фенил-2,3-дибромбутана со спиртовым едким кали Зеберг получил метилфенилацетилен [3], при взаимодействии же бромгидрина коричневого спирта с порошкообразным едким кали Слободин, наряду с нормальным продуктом отщепления галоидоводорода — фенилаллена, обнаружил и фенилметилацетилен [4]:

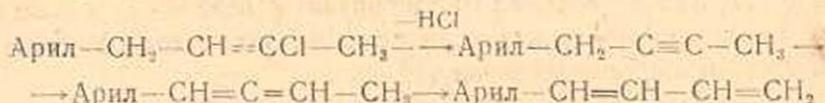


Приведенные выше ненормальные реакции объясняются изомеризацией первоначально образовавшегося нормального продукта отщепления галоидоводорода, что протекает под влиянием щелочи и чему способствует наличие фенильного радикала. На подобное влияние фенильного радикала впервые указал А. Е. Фаворский, обсуждая опыты Зеберга относительно легкой изомеризации бензилацетилена в метилэтилацетилен [5]. Этот вывод Фаворского подтверждается многочисленными опытными данными, например, в случае евгенола [6], сафрола [7], 3-фенилбутина-1 [8], фенилаллена [9], аллилбензола, аллилтолуола, аллилнафталина [10], 4-фенилбутена-1 [11], 4-фенилбутина-1 [12].

Влияние арильной группы на перемещение кратной связи было наблюдеено и в случае наличия атома галоида у двойной связи. Так, В. И. Исагуляц и Н. Г. Мушегян, взаимодействием алкоголята натрия с 1-арил-3-хлорбутенами-2, получающимися конденсацией ароматических углеводов с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия [13] или металлического алюминия [14] получили 1-арил-3-этоксипбутены-1 [15]:



В настоящей работе показано, что при взаимодействии 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали результатом влияния арильной группы на перемещение кратной связи является образование соединений с сопряженной системой двойных связей—1-арил-бутадиенов-1,3. Образование последних можно объяснить ацетиленаллен-диеновой перегруппировкой первоначально образующихся нормальных продуктов отщепления галоидоводорода:



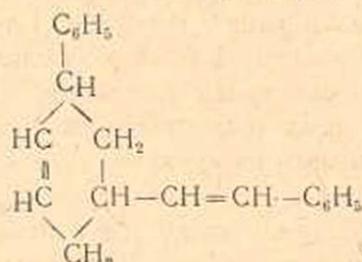
Не исключается также возможность предварительного перемещения двойной связи в сторону арильной группы с дальнейшим отщеплением галоидоводорода.

В случае взаимодействия спиртового едкого кали с 1-арил-3-хлорбутенами-2 образуются 1-арил-3-этоксипбутены-1, аналогично выше упомянутой реакции 1-арил-3-хлорбутенов-2 с алкогольатом натрия [15].

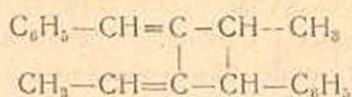
Из приведенных выше превращений наибольший интерес представляет образование соединений с сопряженной системой двойных связей—1-арилбутадиенов-1,3. Последние получают обычно сложным путем, из малодоступного сырья. Наиболее общим и распространенным способом их получения является дегидратация непредельных карабинолов (непосредственно или через галондгидрины), для получения которых исходят из соответствующих карбонильных соединений [16]. С. В. Лебедев, из примере 1-фенилбутадиена-1,3, показал, что 1-арилбутадиены весьма склонны к димеризации [17]. Однако имеются указания и на то, что в подходящих условиях полимеризации 1-арилбутадиены-1,3 могут быть превращены в высокомолекулярные соединения [18].

Реакция едкого кали с 1-арил-2-хлорбутенами-2 была наиболее детально изучена на примере простейшего из этих соединений—1-фенил-3-хлорбутена-2. Последний был получен по способу, описанному Исагуляцем и Мушегян взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с бензолом в присутствии хлористого алюминия [13]. При

проведении реакции между 1-фенил-3-хлорбутеном-2 и порошкообразным едким кали в растворителях углеводородного характера (бензол, толуол, вазелиновое масло) удалось выделить низкокипящий продукт, близкий по константам к описанному в литературе транс-1-фенилбутадиену-1,3 [19]. Строение низкокипящего продукта, как 1-фенилбутадиена-1,3, было доказано получением ди-[20] и тетра-[21] бромидов, а также конденсаций с малеиновым ангидридом; при этом получен Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевого ангидрид [22]. Гидролизом последнего была получена неопиcанная в литературе Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталево́я кислота. Наряду с 1-фенилбутадиеном-1,3 выделены: вязкая жидкость — димер 1-фенилбутадиена-1,3, строение которого было установлено Лебедевым [17]



и кристаллический продукт состава $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ — по всей вероятности димер фенилметилаллена, строения:



Наилучший выход мономера 1-фенилбутадиена-1,3 (21—22%) был получен взаимодействием 1-фенил-3-хлорбутена-2 с избытком порошкообразного едкого кали в толуоле при температуре кипения реакционной смеси. При этом выход чистого димера составлял 25—26%. Применение стабилизатора — фенил- β -нафтиламина, как рекомендует Грюми, в случае получения 1-фенилбутадиена-1,3 через магни́й-органический синтез [23], заметно не повысило выход мономера.

При взаимодействии 1-фенил-3-хлорбутена-2 со спиртовым раствором едкого кали получена низкокипящая фракция, содержащая немного 1-фенилбутадиена 1,3; основным же продуктом реакции оказался более высококипящий 1-фенил-3-этоксипутен-1. При взаимодействии 1-фенил-3-хлорбутена-2 с водным раствором едкого кали наблюдалось значительное осмоление. Выделить индивидуальные вещества не удалось; образовалось некоторое количество 1-фенилбутадиена-1,3, повидимому в смеси с изомерными ацетиленовыми углеводородами.

Проводились также реакции других 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали в толуоле. Были взяты следующие арилхлорбутены: 1-*n*-толил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-кумил-3-хлорбутен-2, 1- α -нафтил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-феноксифенил-3-хлорбутен-2. Эти соедине-

ния были получены аналогично 1-фенил-3-хлорбутену-2. Последний из этих соединений—1-феноксифенил-3-хлорбутен-2 получен впервые. Реакция между порошкообразным едким кали и этими соединениями протекала значительно труднее, чем с 1-фенил-3-хлорбутеном-2: требовался большой избыток щелочи и более продолжительное нагревание, вследствие чего мономеры—арилбутадienes получались с пониженными выходами (12—18%), а димеры и полимеры в сравнительно большом количестве (до 35—36%). Таким образом были получены 1-*n*-толилбутадие-1,3 (т. кип. 84—85°/6 мм), 1-*n*-кумилбутадие-1,3 (т. кип. 105—106°/7 мм), 1- α -нафтилбутадие-1,3 (т. кип. 139—141°/8 мм), их димеры и полимеры. По аналогии с полученным транс-фенилбутадие-ном, по всей вероятности, вновь полученные арилбутадienes являются также транс-изомерами*. В случае 1-*n*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 выделить мономер—1-*n*-феноксифенилбутадие-1,3 не удалось. Выделены лишь его димер и полимер.

Строение полученных арилбутадие-нов было подтверждено конденсацией их с малеиновым ангидридом. При этом были получены не описанные в литературе Δ^4 -3-*n*-толилтетра-гидрофталева я кислота, Δ^4 -3-*n*-кумилтетрагидрофталева я кислота, и неожиданным образом, продукт конденсации одной молекулы 1- α -нафтилбутадие-на-1,3 с тремя молекулами малеинового ангидрида (т. пл. 264°). Строение этого соединения не было установлено. При получении вышеуказанных арилбутадие-нов наблюдалось образование, помимо димера, также образование полимера. В случае 1- α -нафтилбутадие-на-1,3 и 1-*n*-феноксифенилбутадие-на-1,3 полимеры образовывались в значительном количестве. Растворы полимеров (в бензоле, ксилоле и т. д.), нанесенные на металлические поверхности, давали после сушки прочные и эластичные пленки.

Изучение вопроса полимеризации арилбутадие-нов продолжается.

Экспериментальная часть

Получение 1-арил-3-хлорбутенов-2

1-фенил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-толил-3-хлорбутен-2, 1-*n*-кумил-3-хлорбутен-2 и 1- α -нафтил-3-хлорбутен-2 были получены по Исагулянцу и Мушегян[13], конденсацией 1,3-дихлорбутена с соответствующими ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. Они обладали следующими константами: 1-фенил-3-хлор-

* После окончания настоящей работы и опубликования части ее в ДАН Арм. ССР (1947 г. VII, № 3; 1948 г., VIII, № 4) нам стало известно о статье Брандэ, Джона, Стерна (J. chem. Soc. 1947, 1087; CA 42, 1575, 1948), где описывается получение ряда замещенных в ядре 1-арилбутадие-нов-1,3, в том числе *o*-, *m*- и *n*-толилбутадие-нов, обычным способом, через магниев органический синтез. Ввиду того, что в случае фенилбутадие-на получен цис-изомер, следует предположить что и остальные арилбутадие-ны, полученные в тех же условиях, являются также цис-изомерами.

бутен-2: т. кип. 89—92°/7 мм, n_D^{22} 1,5310. По данным Исагулянца и Мушегян [13] т. кип. 91—93°/8—9 мм; n_D^{20} 1,5324; по данным В. Д. Азатьяна [14] т. кип. 92—94°/22 мм, n_D^{20} 1,5376; 1-п-толил-3-хлорбутен-2: т. кип. 96—98°/4 мм; n_D^{22} 1,5276. Литературные данные: т. кип. 104—105°/8—9 мм; n_D^{27} 1,5302 [13]; т. кип. 118,4—121°, 5/20 мм; n_D^{20} 1,5311 [14]; 1-п-кумил-3-хлорбутен-2: т. кип. 124—126°/3—4 мм; n_D^{22} 1,5272. Литературные данные: т. кип. 120—131°/8—9 мм; n_D^{27} 1,5225 [13]; т. кип. 137—139°/11 мм [14]; 1- α -нафтил-3-хлорбутен-2: т. кип. 165—168°/8 мм; n_D^{22} 1,6081. Литературные данные: т. кип. 161—163°/12 мм; n_D^{25} 1,6069 [13]; т. кип. 194—197°/26 мм; n_D^{26} 1,6050 [14].

1-п-феноксифенил-3-хлорбутен-2 был получен аналогично, конденсацией 1, 3-дихлорбутена-2 с дифенилоксидом в присутствии хлористого алюминия. Выход 35%; т. кип. 182—185°/7 мм; n_D^{22} 1,5770; d_4^{22} 1,1166 MR_D 76,720.

$C_{16}H_{15}OClF_7$. Вычислено MR_D 74,929.

0,1186 г вещ. 0,0660 г AgCl. % Cl 13,77

0,1160 г вещ. 0,0654 г AgCl. % Cl 13,95

$C_{16}H_{15}OCl$. Вычислено: % Cl 13,73

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали

Реакция 1-фенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали проводилась в различных условиях. В отсутствие растворителя наблюдалось сильное осмоление. При проведении реакции в растворителях углеводородного характера: бензол, толуол, вазелиновое масло, выделены 1-фенилбутадиен-1,3, продукты димеризации и его полимеризации. Ниже приводится примерный опыт (оптимальный с точки зрения выхода 1-фенилбутадиена-1,3).

В круглодонную литровую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и тубусом для термометра, вносилось 270 г порошкообразного едкого кали и 90 г 1-фенил-3-хлорбутена-2, растворенного в 90 г толуола. Реакционная смесь при энергичном перемешивании нагревалась до кипения (115—118°) на глицериновой бане в течение 2 часов. Затем добавлялось еще 90 г едкого кали, после чего нагревание и перемешивание продолжались в тех же условиях еще час. После охлаждения в колбу прибавлялась вода, органический слой промывался несколько раз

водой и обезвоживался над хлористым кальцием. Толуол отгонялся при атмосферном давлении, а остаток перегонялся в вакууме. Собранные следующие основные фракции:

а) 72—75°/8 мм—22 г и б) 180—226°/8 мм—25 г.

Фракция а). При повторной перегонке собрана фракция 70—71°/8—9 мм—15 г. Не содержит хлора.

n_D^{25} 1,5908; d_4^{25} 0,9277; M_{R_D} 47,342.

$C_{10}H_{10}F_2$. Вычислено M_{R_D} 43,845.

При взаимодействии с раствором серной кислоты в присутствии сернистой ртути не получено карбонильного соединения, а при взаимодействии с металлическим натрием не получено однозамещенного ацетилена (проба с аммиачным раствором азотинокислого серебра). Таким образом, эта фракция не является углеводородом алленового или ацетиленового типа. Строение ее как 1-фенилбутадиена-1,3 было доказано бромированием и конденсацией с малеиновым ангидридом.

Бромирование. К охлажденному льдом раствору 2 г продукта в 10 мл CCl_4 прибавлялось постепенно 3 г брома в 5 мл CCl_4 . Растворитель удалялся выпариванием на водяной бане. При охлаждении образовалась сплошная масса ромбических кристаллов желтого цвета. После перекристаллизации из эфира и затем из бензола получено 2,5 г бесцветных кристаллов с т. пл. 89—90°. Для дибромида 1-фенилбутадиена-1,3 дана т. пл. 94°[20]. 1 г дибромида растворялся в 10 мл CCl_4 ; к нему прибавлялось несколько капель брома. Смесь была оставлена на несколько дней, после чего растворитель удалялся при комнатной температуре. Получалась мелкокристаллическая масса. После перекристаллизации из петролейного эфира выделены кристаллы с т. пл. 141—142°. Для тетрабромида 1-фенилбутадиена-1,3[21] даны т. пл. 142°, 146°, 151°.

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 2,5 г 1-фенилбутадиена-1,3 с 2 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 3-х часов. После охлаждения прибавлялось немного бензола и реакционная смесь отфильтровывалась. Оставшиеся на воронке кристаллы перекристаллизовывались из бензола. Получено 2,3 г продукта конденсации с т. пл. 119—120°. Продукт конденсации 1-фенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом имеет т. пл. 120°[22]. При гидролизе полученного продукта путем непродолжительного нагревания с водой получена соответствующая кислота— Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая, с т. пл. 196—197°, с почти количественным выходом.

0,0942 г. веш. 0,2356 г CO_2 ; 0,0496 г H_2O ; % C 68,21; % H 5,85;

0,0928 г. веш. 0,2316 г CO_2 ; 0,0466 г H_2O ; % C 68,10; % H 5,60.

$C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено % C 68,29; % H 5,70.

Полученный нами 1-фенилбутадиеи-1,3 по константам близок к описанному Мускатом транс-изомеру, для которого даны т. кип. 76/11 мм: n_D^{20} 1,5920 [19]. Для цис- (так называемого „обыкновенного“) 1-фенилбутадиеи-1,3 даны: т. кип. 95°/20 мм [24], т. кип. 96°/18 мм [25], т. кип. 86°/11 мм, n_D^{20} 1,5950 [19].

Фракция б) при стоянии отчасти закристаллизовывалась. Жидкая часть отделялась от кристаллов путем декантации и разгонялась в вакууме. Собрана фракция 190—193°/3—4 мм в количестве 18 г. Выход димера 25,6%.

n_D^{20} 1,5988; d_4^{20} 1,0327; MR_D 85,990,

$C_{20}H_{20}F_8$. Вычислено MR_D 84,222.

Константы димера 1-фенилбутадиеи-1,3: по данным Лебедева [26] т. кип. 196,5°—197°/5 мм; n_D^{20} 1,6057; d_4^{20} 1,0333; по данным Рибера [27] т. кип. 221°/17 мм; n_D^{20} 1,6016; d_4^{20} 1,0325.

При бромировании димера, в основном, в условиях описанных Рибером [27], получены кристаллы с т. пл. 221—222°. Т. пл. трибромид-димера—223° [27].

Кристаллический продукт реакции, выделенный из высококипящей фракции после перекристаллизации из бензола, имел т. пл. 116—117°. Вес 2,5 г.

0,0060 г. вещ. 0,0594 г. камфоры; депрессия 15°. М 269, 5

$C_{20}H_{20}$. Вычислено, М 260.

0,1000 г. вещ. 0,3389 г CO_2 ; 0,76 г H_2O ; %С 92,42; %Н 8,46

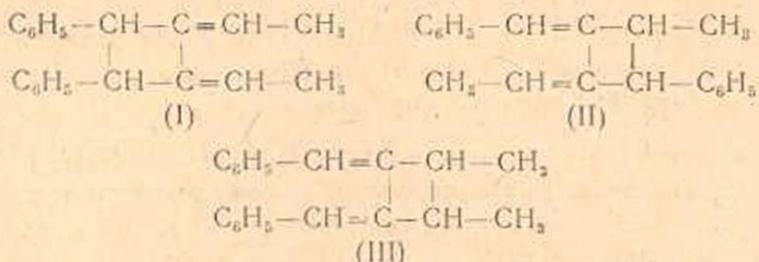
0,0948 г. вещ. 0,3207 г CO_2 ; 0,0714 г H_2O ; %С 92,26; %Н 8,36

$C_{20}H_{20}$. Вычислено: %С 92,31; %Н 7,69

Можно было предполагать, что этот продукт является стереоизомером известного димера 1-фенилбутадиеи-1,3. В этом случае при бромировании и окислении он должен был бы дать те же продукты, что и этот димер.

Бромирование велось, в основном, по способу, описанному Рибером для бромирования димера 1-фенилбутадиеи-1,3 [27]. Получена смолообразная масса, из которой выделить кристаллический продукт не удалось. Окисление велось аналогично окислению димера 1-фенилбутадиеи-1,3, описанному Лебедевым [26]. Получены: бензойная и уксусная кислоты и небольшое количество кристаллов с т. пл. 169—170° (Ввиду малого количества вещество не могло быть ближе исследовано). Следовательно, изученный продукт не является стереоизомером известного димера 1-фенилбутадиеи-1,3. Оставалось предполагать, что этот продукт является димером соединения типа аллена-фенилметилаллена. Для димеров фенилметилаллена, по

аналогии с димерами аллена и его производных, следует принять строения:



По данным окисления изучаемый продукт подходит к (II), который при окислении должен дать бензойную, уксусную и метилфенилантарную кислоты. Температура плавления метилфенилантарной кислоты 170—171° [28] (низкоплавящаяся форма).

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 со спиртовым
едким кали

Примерный опыт. В круглодонную колбу с обратным холодильником взято 25 г едкого кали, 200 г этилового спирта и 45 г 1-фенил-3-хлорбутена-2. Смесь нагревалась до кипения на водяной бане в течение 12 часов, после чего реакционная смесь обрабатывалась водой. После фракционирования маслянистого слоя выделены следующие основные фракции: а) 73—75°/4 мм 6,5 г, n_D^{20} 1,5498; б) 95—96°/4 мм 19,5 г, n_D^{20} 1,5284 и в) 195—199°/4—5 мм 1,5 г.

Фракция а) близка по константам к 1-фенилбутину-1 (т. кип. 80°/10 мм, n_D^{20} 1,5480 [12]); с целью установить—не содержится ли в нем 1-фенилбутадиена-1,3, она нагревалась с малеиновым ангидридом. После гидролиза сырого продукта конденсации получено несколько сантиграмм кислоты с т. пл. 197° (Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота). Таким образом, в этой фракции содержится наибольшее количество 1-фенилбутадиена-1,3.

Фракция б) по температуре кипения и показателю лучепреломления соответствовала 1-фенил-3-этоксипутену-1, для которого Исагулянц и Мушегян дали следующие константы: т. кип. 94—96°/5—6 мм; n_D^{15} 1,5312 [15].

Бромирование. К 15 г продукта, охлажденного льдом, прибавлено по каплям 15 г брома. После перегонки получено 16 г бромидов с т. кип. 155—157°/4 мм (т. кип. дибромидов 1-фенил-3-этоксипутена-2 162—163°/7—8 мм [15]).

Фракция в) при стоянии отчасти закристаллизовалась аналогично высококипящей фракции, полученной при взаимодействии порошкообразного едкого кали с 1-фенил-3-хлорбутеном-2 в толуоле.

Взаимодействие 1-фенил-3-хлорбутена-2 с водным раствором едкого кали

Примерный опыт. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, взято 90 г едкого кали, 535 г воды и 30 г 1-фенил-3-хлорбутена-2. Реакционная смесь нагревалась на глицериновой бане до кипения, при энергичном перемешивании, в течение 12,5 часов, после чего органическая часть извлекалась эфиром. После отгонки эфира остаток подвергался разгонке в вакууме. При этом не удалось собрать узкие фракции. Низкокипящие фракции при нагревании с малеиновым ангидридом давали небольшое количество продукта конденсации, который при гидролизе давал кислоту с т. пл. 197° (Δ^4 -3-фенилтетрагидрофталевая кислота). Таким образом, и в этих условиях 1-фенилбутadiен-1,3 образовался в небольшом количестве.

Взаимодействие 1-п-толил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-п-толилбутadiена-1,3

Оптимальный опыт. В прибор, которым мы пользовались при синтезе 1-фенилбутadiена-1,3, вносилось 450 г порошкообразного едкого кали и 90 г 1-п-толил-3-хлорбутена-2 в 90 г толуола. Реакционная смесь энергично перемешивалась и нагревалась до кипения на глицериновой бане в течение двух часов, после чего прибавлялась вторая порция едкого кали—135 г. Нагревание и перемешивание продолжались еще 2 часа. Реакционная смесь обрабатывалась, как в случае 1-фенилбутadiена-1,3. После отгонки толуола остаток перегонялся в вакууме. Получены следующие основные фракции: а) 96—97°/9 мм—16 г и б) 200—220/8 мм—29,5 г.

Фракция а) снова перегонялась в вакууме. Получен продукт с т. кип. 84—85°/6 мм 13 г. Выход 1-п-толилбутadiена-1,3 18,1% теории.

$$n_D^{20} 1,5752; \quad d_4^{20} 0,9270; \quad MR_D 51,347.$$

$$C_{11}H_{12}F_5. \quad \text{Вычислено } MR_D 48,463.$$

Для полученного Брандом 1-п-толилбутadiена-1,3 (см. примечание на стр. 550), который, повидимому, является цис-изомером, дана т. кип. 78°/0,005 мм. Как уже указывалось выше, предполагается, что полученный нами 1-п-толилбутadiен-1,3 является транс-изомером.

$$0,0910 \text{ г вещ. } 0,3044 \text{ г } CO_2; \quad 0,0704 \text{ г } H_2O; \quad \%C 91,23; \quad \%H 8,59;$$

$$0,0806 \text{ г вещ. } 0,2702 \text{ г } CO_2; \quad 0,0508 \text{ г } H_2O; \quad \%C 91,42; \quad \%H 8,24.$$

$$C_{11}H_{12}. \quad \text{Вычислено } \%C 91,66; \quad \%H 8,34.$$

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 3 г 1-п-толилбутadiена-1,3 с 2 г малеинового ангидрида нагревалась несколько часов на водяной бане. Освободить продукт конденсации от смол не удалось. Сырой продукт нагревался с водой в течение нескольких часов. После перекристаллизации из воды получено 2,2 г бесцвет-

ных кристаллов с т. пл. 200—201°— Δ^4 -3-*n*-толилтетрагидрофталевая кислота.

0,0956 г вещ. 0,2414 г CO₂; 0,0576 г H₂O; %C 68,86; %H 6,69;

0,1024 г вещ. 0,2582 г CO₂; 0,0589 г H₂O; %C 68,77; %H 6,39.

C₁₂H₁₆O₄. Вычислено %C 69,22; %H 6,15.

Фракция б) Выделение кристаллов из этой фракция, как имело место в случае 1-фенилбутадиена-1,3, не замечалось. Эта фракция перегонялась дважды с дефлегматором. Димер 1-*n*-толилбутадиена-1,3 перегнался при 207—210°/4 мм (выход 29,3% теории).

n_D^{20} 1,5702; d_4^{20} 0,9905; MR_D 95,425.

C₂₂H₂₄F₈. Вычислено MR_D 93,460.

0,1060 г вещ. 0,3540 г CO₂; 0,0780 г H₂O, %C 91,08, %H 8,21;

0,1034 г вещ. 0,3464 г CO₂; 0,0774 г H₂O, %C 91,36; %H 8,37.

C₂₂H₂₄. Вычислено %C 91,66; %H 8,34.

Взаимодействие 1-*n*-кумил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-*n*-кумилбутадиена-1,3

Оптимальный опыт. В прибор, которым мы пользовались при получении 1-фенилбутадиена-1,3, внесено 280 г порошкообразного едкого кали и 70 г 1-*n*-кумил-3-хлорбутена-2 в 90 г толуола. Реакционная смесь при энергичном перемешивании нагревалась на глицериновой бане до кипения (119—120°) в течение 5,5 часов, после чего было прибавлено еще 70 г едкого кали. Нагревание и перемешивание продолжались еще 4,5 часа. Реакционная смесь обрабатывалась, как в случае 1-фенил-3-хлорбутена-2. При разгонке в вакууме получены следующие основные фракции:

а) 104—110°/10 мм и б) 200—242°/10 мм.

Фракция а). После повторной перегонки фракции получено 6,5 г вещества с т. кип. 105—106°/7 мм. Выход 1-*n*-кумил-бутадиена-1,3 11,3% теории.

n_D^{16} 1,5460; d_4^{16} 0,9056; MR_D 60,140.

C₁₃H₁₆F₂. Вычислено MR_D 57,699.

0,1118 г вещ. 0,3702 г CO₂; 0,1010 г H₂O; %C 90,30; %H 10,01;

0,1046 г вещ. 0,3470 г CO₂; 0,0946 г H₂O; %C 90,43; %H 10,03.

C₁₃H₁₆. Вычислено %C 90,69; %H 9,31.

Конденсация с малеиновым ангидридом. Смесь 2 г продукта с 1 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане в течение 6 часов. После нагревания сырого продукта с водой и фильтра-

мин получены 0,8 г бесцветных кристаллов Δ^4 -3-*л*-кумилтетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 205—206°.

0,0546 г вещ. 0,1424 г CO_2 ; 0,0322 г H_2O ; %C 71,12; %H 6,75;

0,0873 г вещ. 0,2272 г CO_2 ; 0,0527 г H_2O ; %C 70,98; %H 6,70.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено %C 70,83; %H 6,94.

Фракция б). После двукратной разгонки в вакууме получен продукт с т. кип. 238—241°/8 мм 20,5 г. Выход димера 1-*л*-кумилбутадиена-1,3—35,6% теории.

n_D^{20} 1,5548; d_4^{20} 0,9680; M_{R_D} 114,029.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_8$. Вычислено M_{R_D} 111,931.

0,1160 г вещ. 0,3831 г CO_2 ; 0,1056 г H_2O ; %C 90,07; %H 10,11;

0,1056 г вещ. 0,3490 г CO_2 ; 0,0960 г H_2O ; %C 90,13; %H 10,09.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}$. Вычислено %C 90,69; %H 9,31.

Взаимодействие 1-*з*-нафтил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали. Получение 1-*з*-нафтилбутадиена-1,3

В условиях получения описанных арилбутадиенов 1-*з*-нафтилбутадие-1,3 получался в незначительном количестве. Применение стабилизатора — фенил- β -нафтиламина значительно повысило выход мономера. Большую эффективность стабилизатора в этом случае можно объяснить тем, что в отличие от фенилбутадиена, толилбутадиена и кумилбутадиена, этот арилбутадие-1,3 при нагревании, наряду с димером, дает значительное количество полимера.

Оптимальный опыт. В описанный в предыдущих разделах прибор помещено 280 г порошкообразного едкого кали и добавлен раствор 70 г 1-*з*-нафтил-3-хлорбутена-2 и 1 г фенил- β -нафтиламина в 90 г толуола. Реакционная смесь перемешивалась и нагревалась до кипения в течение трех часов, после чего вносилась вторая порция едкого кали—70 г. Перемешивание и нагревание продолжались еще 3 часа. Продукт реакции обрабатывался, как в описанных выше случаях. Получены две основные фракции а) 149—154°/10 мм и б) 154—239°/10 мм.

После разгонки фракции а) получено 7 г 1-*з*-нафтилбутадиена-1,3 (выход 12%) с т. кип. 139°—141°/5 мм.

n_D^{20} 1,6238; d_4^{20} 1,0026; M_{R_D} 63,373.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2$. Вычислено M_{R_D} 59,183.

Вещество не стойкое. При стоянии быстро темнеет.

0,1100 г вещ. 0,3327 г CO_2 ; 0,0760 г H_2O ; %C 92,40; %H 7,67;

0,1062 г вещ. 0,3602 г CO_2 ; 0,0730 г H_2O ; %C 92,51; %H 7,63.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Вычислено %C 93,33; %H 6,67.

Конденсация с малеиновым ангидридом. В первых опытах бралась эквимолекулярная смесь 1- α -нафтилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Так как выяснилось, что на один моль 1- α -нафтилбутадиена-1,3 расходуются три молекулы малеинового ангидрида, то в дальнейшем бралась соответствующая смесь. 2 г 1- α -нафтилбутадиена-1,3 нагревались с 3 г малеинового ангидрида на водяной бане в течение 6 часов. После охлаждения прибавлялся бензол и раствор фильтровался. Осадок на фильтре промывался горячим бензолом. Получен 1 г слегка окрашенного продукта с т. пл. 264°.

0,0830 г вещ. 0,1980 г CO₂; 0,0320 г H₂O; %C 65,06; %H 4,27;

0,0507 г вещ. 0,1204 г CO₂; 0,200 г H₂O; %C 64,89; %H 4,38.

C₂₆H₁₈O₉. Вычислено %C 65,82; %H 3,80.

Фракция б) представляла собою очень вязкую, темную жидкость. При перегонке из нее не получено индивидуального продукта. Для получения более чистого димера вышеописанный опыт повторен в отсутствии стабилизатора. Исходное количество 1- α -нафтил-3-хлорбутена-2—40 г. После фракционирования продукта реакции получены следующие основные фракции:

149—151°/7—8 мм (мономер) 1,5 г, выход 4,5%.

207—273°/7—8 мм (димер) 7,5 г, выход 22,5%.

В колбе осталась темная масса, затвердевающая при охлаждении (полимер), 12 г.

Димер представлял собою полужидкую массу, слегка окрашенную в желтый цвет (перегонялся с некоторым разложением).

0,1020 г вещ. 0,3434 г CO₂; 0,0636 г H₂O; %C 91,81; %H 6,93;

0,1032 г вещ. 0,3472 г CO₂; 0,0648 г H₂O; %C 91,73; %H 6,97.

C₂₈H₂₄. Вычислено %C 93,33; %H 6,67.

Взаимодействие 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 с порошкообразным едким кали

При взаимодействии 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 с едким кали, даже в случае применения стабилизатора и при наличии большого избытка щелочи, 1-*п*-феноксифенилбутадие-1,3 не мог быть выделен вследствие его большой склонности к полимеризации. Получены только его димер и полимер.

Примерный опыт. В описанный в предыдущих разделах прибор взято 135 г порошкообразного едкого кали и 45 г 1-*п*-феноксифенил-3-хлорбутена-2 в 60 г толуола. Реакционная смесь энергично перемешивалась и нагревалась до кипения в течение 3-х часов, после чего прибавлялось еще 45 г едкого кали. Перемешивание и нагревание продолжались в тех же условиях еще 2,5 часа. Продукт реакции обрабатывался водой, как в остальных случаях, и после удаления толуола, разгонялся в вакууме. Получено несколько мл фрак-

ции, перегонявшейся в пределах 145—247°/6 мм, основная же часть продукта реакции отгонялась при 247—285°/6 мм. В колбе оставался темный осадок—полимер; вес 12,5 г. При разгонке фракции 247—285°/6 мм получено 8 г полутвердого, слегка окрашенного продукта, с т. кип. 268—274°/3 мм (выход димера 20,7%).

0,1048 г вещ. 0,3294 г CO₂; 0,0654 г H₂O; %C 85,72; %H 6,92;

0,1080 г вещ. 0,3370 г CO₂; 0,0650 г H₂O; %C 85,10; %H 6,66.

C₃₂H₂₈O₂. Вычислено %C 86,48; %H 6,32.

Выводы

1. Установлено, что при взаимодействии 1-арил-3-хлорбутенов-2 с порошкообразным едким кали, в результате отщепления элементов галогеноводорода и реакции изомеризации, образуются 1-арилбутadiены-1,3, в случае же спиртового едкого кали продуктами реакции являются 1-арил-3-этоксидбутены-1.

2. Изученная реакция 1-арил-3-хлорбутенов-2 с едким кали может явиться новым путем получения 1-арилбутadiенов-1,3 и их производных из доступного сырья.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Агеева — ЖРФХО, **37**, 662, 1905.
2. R. Lespieau — Bull. Soc. chim. [4] **29**, 528, 1921; С. **1922**, 1. 1361.
3. Е. Ф. Зеберг — ЖОХ, **5**, 1016, 1935.
4. Я. М. Слободин — ЖОХ, **8**, 1220, 1938.
5. А. Е. Фаворский — ЖРФХО, **50**, 557, 1918.
6. F. Tiemann — Ber. **24**, 2870, 1891; Р. Я. Левина — ЖОХ, **6**, 1092, 1936.
7. G. Clamician и P. Silber — Ber., **23**, 1160, 1890.
8. M. Bourguet — Ann. chim. (10), **3**, 191, 325, 1925.
9. Я. Н. Гинзбург — ЖОХ, **8**, 1029, 1938.
10. Р. Я. Левина и Ф. Ф. Цуриков — ЖОХ, **4**, 1250, 1934. Р. Я. Левина — ЖОХ, **7**, 1587, 1937; **9**, 2287, 1939; Р. Я. Левина и А. А. Петров, ЖОХ, — **7**, 747, 1937; Р. Я. Левина, Л. Е. Карелева и Н. Л. Эльямберг — ЖОХ, **10**, 913, 1940.
11. Р. Я. Левина и Н. А. Шеглова — ЖОХ, **11**, 527, 1941.
12. Р. Я. Левина и Е. М. Попов — ЖОХ **11**, 533, 1941.
13. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян — Изв. Арм. ФАН ССР, № 9—10, 47, 1942; Изв. АН. Арм. ССР, № 4, 58, 1947; ДАН Арм. ССР, № 4, 59, 1947; ДАН СССР, **58**, № 2, 165, 1947.
14. В. Д. Азатян — Изв. АН Арм. ССР, № 8, 81, 1946; ДАН СССР, **LIX**, **5**, 901, 1948.
15. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян — ДАН СССР, **58**, № 2, 165, 1947.
16. Au. Klages—Ber., **35**, 2049 (1902); С. v. d. Heide — Ber., **37**, 2104, 1904; F. Straus — Ber., **42**, 2866, 1909; И. Мауревич — ЖРФХО, **46**, 13, 1914; E. C. Cognier и G. A. Rorr — J. Am. Chem. Soc., **69**, 2231, 1947.
17. С. В. Лебедев — ЖРФХО, **45**, 1249, 1913; С. В. Лебедев и А. А. Иванов — ЖРФХО, **48**, 997, 1916.

18. C. B. Lebedev և A. A. Ivanov — ЖРФХО, 48, 997, 1916; H. Staudinger և A. A. Ashdown — Ber., 63, 717, 1930; H. A. Bruson և H. Staudinger — Ind. Eng. Chem. 18, 381, 1926; C. 1926, 1, 34-33; E. J. du Pont de Nemours — C. 1933, 11, 142; H. A. Bruson — C. A. 27, 1893, 1933.
19. J. E. Muskat և M. Herrman, J. Am. Chem. Soc., 53, 252, 1931.
20. C. N. Riiber — Ber., 36, 1404, 1903.
21. C. Liebermann և C. N. Riiber — Ber., 35, 2696, 1902, Au. Klages — Ber., 35, 2649, 1902; C. N. Riiber — Ber., 35, 1404, 1903.
22. O. Diels և K. Alder — Ber., 52, 2081, 1929.
23. O. Grummitt և E. I. Becker — J. Am. Chem. Soc., 70, 149, 1948.
24. C. Liebermann և C. N. Riiber — Ber., 35, 2696, 1902.
25. C. v. d. Heide — Ber., 37, 2101, 1904.
26. C. B. Lebedev և A. A. Ivanov — ЖРФХО, 997, 1916.
27. C. N. Riiber — Ber., 37, 2272, 1904.
28. H. J. Зелинский և сопр. — Ber., 24, 1891.

Հայկական ՍՍԻ ԳԱ իսկական անդամ **Վ. Ի. Իսագուլյան** և **Գ. Տ. Եսայան**

1-ԱՐԻԼ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԿԾՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՑԱՄԲ

ԱՐԻԼ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այնտանքում զույգ է տրված, որ 1-արիլ-3-քլոր-2-բուտենների և փոշիացրած կծու կալիումի փոխազդեցությամբ ածխաջրածնային լուծիչների մեջ (բենզոլ, տուլուոլ և այլն), ստացվում են արիլբուտադիենների իրենց զիմերների և պոլիմերների նեո միասին: Այդ սեպիցիան կարելի է բացատրել նեոսյուլ կերպ. սկզբում արիլքլորբուտեններից պոկվում է HCl և զոյանում է ալիլադիենային միացություն, որը նեոս կոմպարկվում է ալիլադիեն-ալիլ-դիենային հայանի փոխարկման. Չի բացատրված նաև այն ննարավորությունը, որ սկզբում սեղի է ունենում կրկնակի կապի սեղափոխում դեպի արիլ խումբը, որից նեոս պոկվում է HCl և ստացված ալիլներ փոխարկվում է 1,3-դիենի:

Երբ սրպես լուծիչ վերցվում է սպիրտ, սեղի է ունենում կրկնակի կապի սեղափոխում դեպի արիլ խումբը և քլորը փոխարինվում է էթօքսի խմբով, այսպիսով ստացվում են 1-արիլ-3-էթօքսի-1-բուտեններ:

Կծու կալիումի ազդեցությամբ 1-արիլ-3-քլոր-2-բուտենների փոխարկումներից ավելի մանրամասն ուսումնասիրված է նրա փոխարկումը 1-արիլ-1,3-բուտադիենների: Փոշիացրած կծու կալիում ազդելով 1-ֆենիլ-, 1-պ-տոլիլ-, 1-պ-կումիլ-, 1-զ-նաֆիլի-, 1-պ-ֆենոքսի-3-քլոր-2-բուտենների վրա, ստացված են՝ 1-ֆենիլ-1,3-բուտադիեն, 1-պ-տոլիլ-1,3-բուտադիեն, 1-պ-կումիլ-1,3-բուտադիեն, 1-զ-նաֆիլի-1,3-բուտադիեն, նրանց ցիկլիկ զիմերները և պոլիմերները: 1-պ-ֆենոքսի-3-ֆենիլ-2-քլորբուտենի դեպքում ննարավոր է լինում անջատել միայն համապատասխան զիմերի զիմերը և պոլիմերը:

Ստացված արիլբուտադիեններն, ըստ երևույթի, հանդիսանում են

տրանս իզոմերներ: նրանք, բացի ֆենիլբուտադիենից, չեն նկարագրված գրականության մեջ: Ստացված արիլբուտադիենների կառուցվածքը հաստատված է մալինաթթվային անհիդրիդի հետ տված միացություններով՝ Δ^4 -3-ֆենիլտետրահիդրաֆթալուիթիլի անհիդրիդ և զբոսկանության մեջ նկարագրված՝ Δ^4 -3-ֆենիլ-, Δ^4 -3-պ-տոլիլ-, Δ^4 -3-պ-կումիլ տետրահիդրոֆթալաթիլու: Անջատված է նաև 1 մոլ 1-զ-նաֆթիլբուտադիենի և 3 մոլ մալինաթթվային անհիդրիդի կոնդենսման պրոդուկտը (այս միացության կառուցվածքը գեռես չի հաստատված):

1-Արիլ-3-բլար-2-բուտենների և փոշիացրած կծու կալիումի միջև տեղի ունեցող սեպիտան հանդիսանում է արիլ բուտադիենների ստացման նոր ուղի:

Т. В. Крмоян и Л. Е. Тер-Минасян

Горизонтальный вискозиметр для определения коэффициента вязкости малых количеств жидкостей

В литературе есть указания об использовании капиллярных вискозиметров горизонтального типа; например, разработанный Фуком и Мечковской [1] вискозиметр с горизонтальным капилляром для измерения вязкости коллоидных растворов и суспензий, обладающих аномальной вязкостью.

Нами разработан капиллярный горизонтальный вискозиметр для определения коэффициента вязкости малых количеств жидкостей и растворов.

Общий вид прибора изображен на рис. 1. Вискозиметр изготовлен из молибденового стекла.

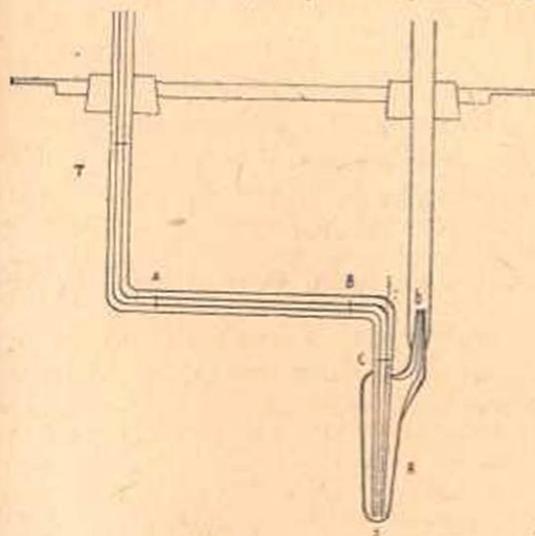


Рис. 1

Основную его часть составляет горизонтальная капиллярная трубка с внутренним диаметром в 0,190 см. Расстояние АВ равно 7,9 см. Минимально требуемое количество жидкости для определения вязкости—1 мл. Из этого количества 0,6 мл наполняет приемник R. После наполнения приемника R лишнее количество жидкости удаляется из резервуара путем применения незначительного давления из Т и приведения поверхности жидкости к линии С.

Испарение из прибора незначительно и практически можно считать, что количество жидкости постоянно.

При изготовлении прибора необходимо обратить особое внимание на следующее: а) наклон стенок приемника R нужно сделать таким, чтобы при наполнения жидкостью в нем не задерживались пузырьки воздуха; б) внешний диаметр концевой части капилляра в приемнике должен быть не очень маленьким (0,15 см), а внутренний

диаметр не меньше 0,03 см; в) концевая часть капилляра должна быть выше дна приемника на 0,10 см.

Техника измерения. Для очистки прибор обрабатывается хромовой смесью в течение суток, промывается несколько раз дистиллированной водой, этиловым спиртом и эфиром, сушится при температуре 80—100° С, после чего может быть использован для измерений.

На трубки Т и Т' надеваются резиновые пробки, которые потом надеваются в специальные отверстия бакелитовой крышки термостата. Термостатирование производится при помощи ультратермостата Геншлера, с колебаниями температуры $\pm 0,05^\circ$ С. Необходимо обратить особое внимание на фиксацию вискозиметра в одном и том же положении при всех измерениях. Исследуемая жидкость наливается из Т капиллярной пипеткой. Часть жидкости течет в приемник R, поднимаясь по внутреннему капилляру под влиянием гидростатического давления. Когда жидкость больше не поднимается, производится легкое засасывание из Т'.

Измерения с каждой жидкостью повторялись пять раз, и бралось среднее значение времени истечения жидкости от А до В, со средней ошибкой на 0,002.

Калибровка прибора. Для калибровки вискозиметра использовано следующее уравнение [2]:

$$\eta = ktd - k' \frac{d}{t}, \quad (1)$$

где η — вязкость жидкости, используемой для калибровки,
 k и k' — константы прибора,
 d — плотность жидкости,
 t — время истечения жидкости.

Константы k и k' возможно определить из графика $\left(\frac{\eta l}{d}, t^2\right)$, построенного по данным для калибрационной жидкости, но чтобы освободиться от неопределенности экстраполяции, целесообразно k определить из вышеупомянутого графика, а k' из графика $\left(\frac{\eta}{dt}, \frac{1}{t^2}\right)$.

Для калибровки прибора нами использован химически чистый бензол ($\rho_D^{20} = 1,5017$; поверхностное натяжение при трех параллельных опытах соответственно 28,88; 28,92 и 28,84). При вычислениях использованы средние значения (из многих литературных значений) плотности и вязкости.

Для проверки пригодности вискозиметра были произведены измерения вязкости десяти органических веществ. Значения плотностей взяты из литературных данных и проверены пикнометром ем-

костью в 0,25 мл (см. рис. 2). Жидкость наполнялась в пикнометр через А засасыванием из В. Лишнее количество жидкости выводилось через А при помощи фильтровальной бумаги, затем для предупреждения испарения А и В закрывались специальными стеклянными пробками, пикнометр оставлялся в термостате и затем взвешивался.

Обсуждение опытных данных. Измерения были произведены в интервале 15—60°, с точностью $\pm 0,05^\circ$. Кроме очень чистых, перегнанных и сухих этилового спирта, анилина, н-бромистого пропила и н-пропилового спирта, нами были использованы также вещества, перегнанные и хранящиеся в обычных условиях.

В приведенной ниже таблице даны коэффициенты вязкости некоторых веществ, определенные нами. Для сравнения даны также литературные данные.

Отклонения от среднего при повторных измерениях не превышают $\pm 0,50\%$. Разница по сравнению с данными других исследователей составляет 1—2%. Таким образом, точность вискозиметра, предлагаемого нами, не уступает точности обычных капиллярных вискозиметров, применяемых для определения относительной вязкости (государственный стандарт на определение вязкости вискозиметром Уббелоде—Гольда при вязкости меньше пуазы допускает расхождение двух параллельных определений до 1%, а при более высокой вязкости—до 2%).

На рис. 3 взяты на график значения $\log \eta$ в зависимости от $\frac{1}{T}$.

Литературные данные отмечены черными кружочками, а наши—белыми. Из графика видна разница между данными, полученными различными исследователями.

У полученных нами кривых приблизительно при 35° изменяется величина наклона. Повидимому, это верно не только в случае воды, как нашел Бачинский [4], но и для других веществ.

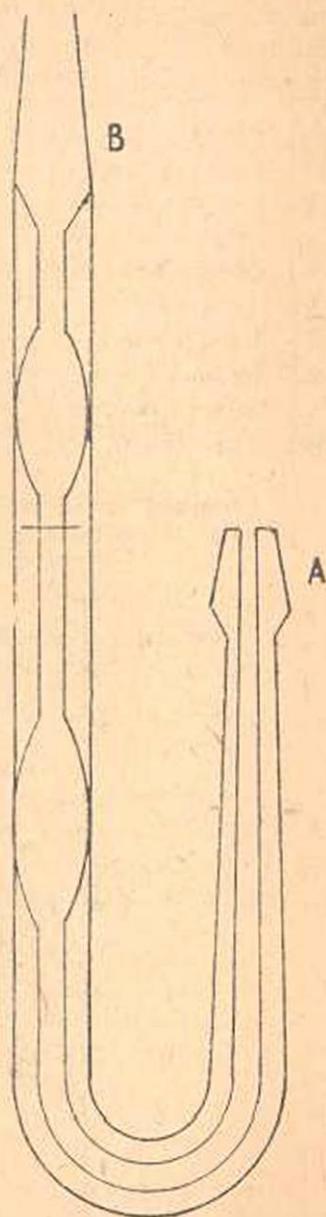


Рис. 2

Таблица коэффициентов вязкости некоторых органических веществ (в сантипуазах)

№ п/п	Вещества	20° С		40° С		50° С	
		Литературные данные ¹	Найдено нами	Литературные данные ¹	Найдено нами	Литературные данные ¹	Найдено нами
1	В о д а	1,008	1,050	0,660	0,682	0,550	0,577
2	Этиловый спирт	1,20	1,21	0,834	0,831	0,702	0,697
3	Уксусная кислота	1,30 ²	1,35	1,00 ²	0,976	—	0,833
4	n-Пропиловый спирт	2,25	2,25	1,400	1,380	1,13	1,11
5	n-Бромистый пропиол	0,524	0,519	0,433	0,426	0,384 ⁴	0,395
6	Б е н з о л	0,647	0,648	0,492	0,490	0,442	0,441
7	А п и л и н	4,40	4,50	2,41	2,419	1,89	1,90
8	Бензальдегид	—	1,704	—	1,199	—	1,048
9	Бензиловый спирт	5,05	5,29	3,29	3,39	2,57	2,62
10	Нитробензол	—	1,895	—	1,370	—	1,204

¹ Большею частью данные Бингама и Джаксона [3].

² При 18°; ³ При 41°; ⁴ При 51°.

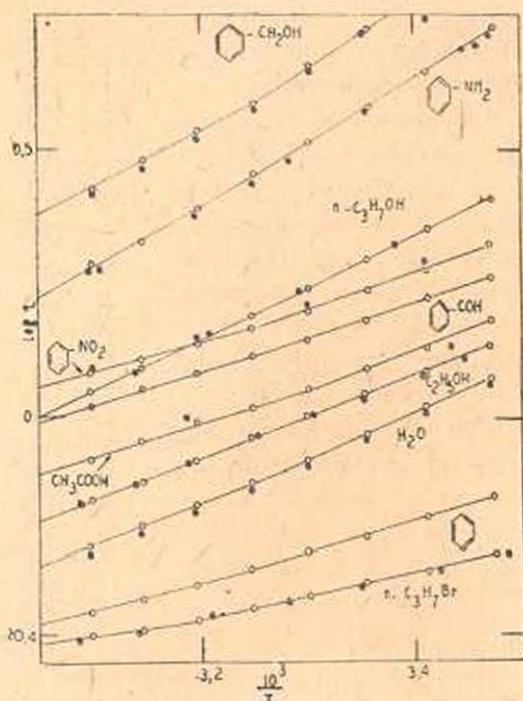


Рис. 3

Выводы

Описан капиллярный вискозиметр горизонтального типа. Экспериментально доказано, что этим прибором удобно определять коэффициент вязкости малых количеств жидкостей. Полученные данные вполне удовлетворительно совпадают с литературными данными. Для химически чистых веществ разница между литературными и нашими данными составляет не больше 1%.

Лаборатория фармацевтической химии
Академии наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Фуке и Т. А. Мечковская — Заводская лаборатория, **15**, 430, 1949.
2. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич и Н. И. Ладыжникова — ЖФХ, **23**, 497, 1949.
3. Bingham and Jackson — Handbook of Chemistry and Physics, **23** rd. ed., 1939.
4. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, **2**, 104, 1944, АН СССР, Отд. техн. Наук, Институт машиноведения.

Տ. Վ. Բրժճյան եւ Լ. Ե. Տեր-Մինասյան

ՀՈՐԻԶՈՆԱԿԱՆ ՎԻՍԿՈԶԻՄԵՏՐ՝ ՓՈՔԻ ՔԱՆԱԿՈՎ ՇԵՂՈՒԿՆԵՐԻ
ՄԱՍՈՒՑԻԿՈՒՅՑՈՒՆԸ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նկարագրվում է հորիզոնական ախլի մի նոր վիսկոզիմետր և ցույց է արվում, որ նրանով հնարավոր է որոշել փոքր քանակով նյութերի մածուցիկությունը: Նրա օգնությամբ ստացված արժեքները գոնացուցիչ կերպով համընկնում են գրականության մեջ նշված արժեքների հետ. մաքուր նյութերի համար տարբերությունը կազմում է 1%:



А. Д. Петров
Член-корр. АН СССР

Памяти Михаила Григорьевича Кучерова

(К 100-летию со дня рождения)

Михаил Григорьевич Кучеров прославил русскую химию открытием реакции гидратации ацетилен в уксусный альдегид. Эта реакция осуществляется сейчас в промышленных масштабах во всех странах мира с целью получения: уксусной кислоты и уксусного ангидрида, бутанола (с промежуточным образованием кротонового альдегида), 2-этил-гексилового спирта, эфиры которого с двухосновными кислотами являются низкозастывающими компонентами смазочных масел, и, наконец, каучука. В годы второй мировой войны уксусный альдегид для производства каучука-буна получался в количестве 9,500 т. в месяц, а уксусный альдегид для получения уксусной кислоты, бутанола и т. д.—в количестве 8,000 т. в месяц. Общая продукция этого альдегида составляла 70% всех производных из ацетилен (включая хлористый винил, предельные и непредельные хлоропроизводные этилена и ряд гликолевых препаратов).

В годы первых сталинских пятилеток реакция Кучерова была осуществлена и в промышленности СССР и значение ее сильно возросло в послевоенные годы

Между тем жизненный путь и условия научной деятельности М. Г. Кучерова мало кому известны. Даже в журнале Русского физико-химического Общества нет посвященного ему некролога.

Только в ведомственном журнале Лесного института, недоступном широким химическим кругам, был напечатан краткий обзор научной деятельности Михаила Григорьевича, составленный его преемником по кафедре Е. В. Бироном. Это объясняется, вероятно, тем, что значение открытия Кучерова не было и не могло быть должным образом оценено при его жизни. В самом деле, предпосылки для промышленного осуществления реакции Кучерова появились лишь после открытия в 1893 г. Мауассаном и Вильсоном дешевого пути производства ацетилен через карбид кальция. В первые годы промышленного производства карбида кальция он использовался однако, главным образом, для получения удобрения—цианамиды кальция и для освещения. Применение же ацетилен в органическом синтезе было осуществлено значительно позже. Первая промышленная установка по гидратации ацетилен по реакции Кучерова появилась только в 1914 году, т. е. через 33 года после открытия реакции и спустя 3 года после смерти автора этого метода. Начиная с

Известия III, № 6—32

этого времени промышленное значение реакции непрерывно растет, а мировая продукция получаемого этим путем ацетальдегида уже превышает сейчас 300,000 т. в год.

Обратимся однако к жизни, научной деятельности и обстоятельствам открытия М. Г. Кучеровым его замечательной реакции.

Михаил Григорьевич родился 22 мая 1850 г. и по окончании Полтавского кадетского корпуса поступил в Артиллерийское училище, из которого он вскоре перешел в Петербургский земледельческий институт, позднее переименованный в Лесной институт, который он и окончил в 1871 году. Профессор химии этого института Н. Н. Соколов пригласил его в 1872 году на должность сверхштатного лаборанта с окладом 800 рублей в год, с обязанностями ведения практических занятий со студентами.

Соколов вскоре умер и Михаилу Григорьевичу пришлось работать с его преемником П. А. Лачиновым, ассистентом которого он оставался в течение почти 20 лет и которого он заменил, в свою очередь, в скромной должности доцента лишь в 1891 году, по конкурсу, на котором кроме него фигурировали И. И. Бевад и долголетний сотрудник Бутлерова М. Д. Львов. (Только в 1903 году, на 53 году жизни, Михаил Григорьевич утверждается в должности профессора!). Несмотря на дружеские отношения с Лачиновым, которому в некрологе Михаил Григорьевич посвятил теплые и восторженные строки, путь научной деятельности Кучерова далеко не был усыпан розами.

Министерство отказало Кучерову в заграничной научной командировке.

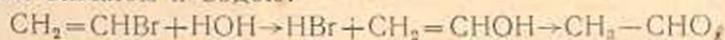
Химия в Лесном институте в те годы считалась второстепенным предметом: средства на научную работу, которая к тому же могла вестись лишь руками самих преподавателей кафедры, почти не отпускались. Нелегко было в этих условиях от помощи П. А. Лачинова, в его исследованиях по производным дифенила и по холестерину, перейти к работе в своей, самостоятельно найденной и оригинальной области. Между тем осложнялась и личная жизнь: семья росла и в восьмидесятых годах у Михаила Григорьевича, получавшего те же 800 рублей в год, было уже пять человек детей. Пришлось в 1885 году, по совместительству, поступить в лабораторию анализа спирто-водочных изделий Министерства Финансов.

В этой лаборатории, как и в Лесном институте, Михаил Григорьевич работал до последних дней своей жизни. „Практического“ характера исследования фальсифицированных виноградных вин производства российского купечества, выпускавшихся под пышными марками: „Шпанское вино“, „Honni soit qui mal y pense“, „Развлечение царицы Тамары“ и т. д., мало оставляли времени для исследований в области „чистой химии“, по терминологии Кучерова.

Следует отметить, что и практические исследования проводились Михаилом Григорьевичем со всей добросовестностью большого трудолюбца и оригинального исследователя. Помимо ценных в ме-

тодологическом отношении исследований фальсификаций виноградных вин, он провел для министерства финансов как в лаборатории, так и на заводах большие работы по очистке и перегонке спирта-сырца и по определению в нем содержания эфиров и сивушных масел.

Таковы причины того, что в количественном отношении общий итог работ Михаила Григорьевича в области чистой химии, принесших ему мировую славу, относительно не велик. Толчком для этих исследований, начало которых восходит к 1875 году, послужила работа Зайцева и Глинского, которые показали, что взаимодействие бромистого винила с влажной уксуснокислой ртутью ведет в конечном счете к образованию уксусного альдегида. Широко поставленные исследования Кучерова над бромистым винилом показали, что по своим свойствам этот галоидалкил с галоидом, стоящим у углерода с кратной связью, резко отличается от галоидалкилов с галоидом, стоящим у углеродов с простой связью, высокой прочностью связи углерода с галоидом и что ожидать здесь образования уксусного альдегида вследствие реакции обменного разложения между бромистым винилом и водой:



нельзя.

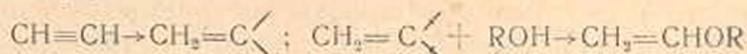
Тогда Михаил Григорьевич предположил, что бромистый винил диссоциирует на бромистый водород и ацетилен и уже последний, или точнее, его промежуточное соединение с ртутными солями, гидратируется водой. Отдельный опыт гидратации в этих условиях, т. е. в присутствии ртутных солей и в кислой среде, чистого ацетилена блестяще подтвердил это предположение. Далее было показано, что гомологи ацетилена—метил-ацетилен и фенил-ацетилен дают в этих же условиях соответствующие кетоны и что гидратация не происходит в щелочной среде, так как в этих условиях из ртутных соединений регенерируются обратно неизмененные ацетиленовые углеводороды. Кроме того, было показано, что ртутные соединения олефиновых углеводородов, например этилена и диаллила, и в кислой среде распадаются с регенерацией взятых углеводородов, а при разложении ртутного соединения аллилового спирта идет даже его дегидратация с образованием аллилового эфира.

Таким образом, было установлено, что в указанных простых условиях двойная связь, в отличие от тройной, не гидратируется. Промежуточным соединениям ацетиленовых углеводородов с солями ртути Михаил Григорьевич приписывал довольно сложную структуру. В результате более детального изучения этих промежуточных соединений многочисленной плеядой блестящих последующих исследователей наши представления об их природе значительно изменились. Однако, отвлекаясь от структуры и механизма действия этих соединений, не вполне ясных и на сегодня, мы можем весьма просто представить реакцию Кучерова как изомеризацию под действием ртутных солей ацетилена в изоацетилен, присоединяющий затем во-

ду с образованием винилового спирта, тотчас изомеризующегося в уксусный альдегид:



в кислой среде и распадающегося на ацетилен и воду в щелочной среде. Эта реакция получила дальнейшее логическое развитие в работе блестящего младшего современника Кучерова—академика А. Е. Фаворского, который в 1888 году показал, что в присутствии более удобного, в данном случае, катализатора, нежели ртутные соли в кислой среде, а именно *плавленного едкого кали*, к ацетилену можно присоединять также и спирты. Образующиеся в этом случае простые эфиры



винилового спирта, в отличие от самого спирта, устойчивы и в условиях щелочной и нейтральной среды. В кислой среде они гидролизуются с регенерацией взятого спирта и образованием уксусного альдегида. В дальнейшем была показана возможность присоединять ацетилен, в присутствии того же едкого кали также и к кетонам—с образованием ацетиленовых спиртов или ацетиленовых гликолей. Если не практическое, то большое теоретическое значение открытия Кучерова отчетливо признавалось и его современниками.

В 1885 году Р. Ф.—Х. О. присудило ему „За открытие и исследование реакций между соединениями ртути и углеводородами ацетиленового ряда“ премию имени Н. Н. Соколова в размере 500 руб.

Через 13 лет, когда материальное положение Михаила Григорьевича улучшилось, он поднес эту сумму тогдашнему президенту Химического Общества Н. Н. Бекетову при письме, в котором он писал, что, оставляя за собой самое драгоценное во всякой почетной награде—оказанную ею высокую честь, он просит материальный состав премии использовать еще раз для поддержки молодых исследователей в исследованиях, посвященных чистой химии. В 1900-ых годах Кучеров уже сознает большое будущее своего открытия, называя в беседах со своим тогдашним ассистентом Н. А. Кашиным стекло с осадками ртутно-ацетиленовых соединений, которыми были заставлены столы в его кабинете—„золотыми россыпями“, и говорит, что у него „сердце кровью обливается“ из-за того, что эта работа, тяжесть которой признавалась и Дм. Ив. Менделеевым, им прервана. Однако заняться ею ему мешают заведывание центральной лабораторией Министерства Финансов, лекции в Интуристе, наконец частые посещения оперы и концертов (Михаил Григорьевич был страстным любителем музыки). Впрочем, уже на склоне своих дней он все же пытается вновь вернуться к экспериментальным теоретическим исследованиям. В последней статье (опубликованной в 1909 г.) он сообщает интересные данные своих работ, которые показали, что гидратация ацетилена, а также полученного от А. Е. Фаворского изопропил-

ацетилену, может быть осуществлена не только в присутствии ртутных солей, но и при более высокой температуре (130—150°) и в присутствии Zn, Cd и Mg солей галоидоводородных кислот или уксусной кислоты.

В этих условиях, однако, реакция идет уже без образования промежуточных соединений. Отметим мимоходом, что эта работа, по-видимому, не осталась без влияния на современные нам работы Реппе, осуществившего в присутствии солей Zn и Cd присоединение к ацетилену фенолов. Кроме того, эта работа получила дальнейшее логическое развитие в современных исследованиях по парофазной гидратации ацетилену при температурах порядка 275—350° и в присутствии кислород содержащих кислот (типа фосфорной), образующих, по-видимому, с ацетиленом более легко гидролизуемые эфиры, нежели галоидо-водородные кислоты.

Помимо столь важного принципиального факта: гидратация без образования визуально отмечаемых промежуточных продуктов, Михаил Григорьевич установил, что способность солей гидратировать ацетилен стоит в известной связи с атомным весом металла. Чем выше атомный вес, тем легче идет гидратация. Он делал мечту о проведении гидратации ацетилену в автоклавах при более высоких температурах и давлениях, о распространении работы вслед за второй группой металлов и на соли металлов различных групп периодической системы, надеясь таким образом глубже заглянуть в природу и механизм открытого им процесса гидратации ацетиленовых углеводородов. Однако его уже стережет смерть.

13 июня 1911 г. М. Г. Кучеров скончался от паралича сердца, после обострившихся приступов грудной жабы. В его лице наша родина потеряла талантливого самородка, который несмотря на нищету и трудные условия научного развития, благодаря своей богато одаренной натуре и горячей любви к химии, самостоятельно выработался в оригинального ученого, стоящего в первых рядах мировых мастеров органического синтеза. Мы должны также добрым словом помянуть его и как доброго, искренне любившего молодежь и прогрессивно настроенного человека. Его прогрессивные воззрения послужили даже поводом к его аресту в 70-х годах и непродолжительной отсидке в Петропавловской крепости.