

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴՄԻԱ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻԱ

**Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Յ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան**

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян**

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Վ. Դ. Ազատյան — Գիմիայի զարգացումը Հայկական ՍՍՀ-ում 1920—1967 թվականներին 767

ԸՆԳԻՏԱԾՈՒ Ե ԳԻՏԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Գ. Մ. Զիլ-Գեորգյան — 1,3-Դիօքսուլանի պոլիմերացման մեխանիզմն ու կինետիկան 779
- Ա. Հ. Ալչուշյան, Ա. Շ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Մանգուկյան — Հիդրման խառը ազոթը-ցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրություն: VIII. Pd—Ag/C հիդրման խառը ազոթը-ցիոն կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված Pd և Ag նստեցման հաջորդականությունից 786
- Կ. Ա. Կոստանյան — Հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը և ապակու էլեկտրահալման մի քանի հարցեր 793
- Ն. Ն. Աբանաթյան, Ն. Վ. Տումանովա, Հ. Հ. Գալսիկյան — Մի քանի լուծիչներում և նրանց երկխառնուրդներում պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունը 801

ՓՆՈՐԳԱՆՈՒԿԱՆ Ե ԱՆՈՒՅԻՑԻԿ ԲԻՄԻՄ

Դ. Ս. Գայբակյան, Մ. Մ. Առուրյան — Հաղվագյուտ էլեմենտների ներառչերտ թրմատոգրաֆիա: II. Ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) բաժանումն ու նույնականացումը սպիրտների ազաթթվային լուծույթներում 806

ՕՐԳԱՆՈՒԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Դ. Ա. Զուխաթյան, Թ. Շ. Մյհրանյան — Վինիլացետիլենային միացությունների փոխարկումներ Ցիդեր-Նատտայի կատալիզատորի վրա 812
- Ս. Հ. Վարդանյան, Մ. Ռ. Բարխուդարյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Վինիլացետիլենի քիմիա: LXXX. Ացետիլեն-ալլեն-կումոլենային վերախմբավորում՝ դիալկիլիզոպրոպանիլէթիլիլթրոբոլներում քլորը ամիններով սեղակալվելիս 819
- Գ. Մ. Շահնագարյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դանդանյան — Հետազոտություններ ամինաթթուների բնագավառում: II. α'-Տեղակալված α-ամինապիմիլինաթթուների ստացում 827
- Հ. Ս. Գյուլի-Քեխյան, Օ. Ս. Շահբազյան, Լ. Դ. Տոնոյան — S-Ալկիլօքսիմեթիլիզոթիուրոնիումի քլորջրածնական ազերի սինթեզ 832

ԳԻՄԻՄԱԿԱՆ ՁԵՒՆՈՒՈՂԻՄ

- Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Վ. Կարյակից, Հ. Բ. Աֆրիկյան, Մ. Վ. Ախմանովա — Երեվանի քաղաքի ստացման ընթացքում զոյացող արտադրական նյութերի հետազոտում ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայով 836
- Ռ. Վ. Գրիգորյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Ծնացող շերտի տիպի վառարանում Ղափանի ֆլուտացիոն կոլչեզանի այրման պրոցեսի և ստացվող ծծմբային դաղի շրոփ կլանման ուսումնասիրություն: I. Ծնացող շերտում կոլչեզանի այրում և ստացվող դաղի մաքրումն ու սառնցումը 840
- Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Օ. Վ. Գրիգորյան — Հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուցիկացում: V. Թրծած դոլմիտով հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուցիկացման ժամանակ մի քանի գործոնների ազդեցությունը կառուցիկացման արագության և ստացվող նյութերի բազադրոլյան վրա 849
- Լ. Ս. Այրիյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Գ. Ռոմասյան, Ա. Ա. Սոզոմոնյան — Նախընտրյալի լատեքսների յելերի սինթեզի սինթեզի օբինաչափությունները 858

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

В. Д. Азатян — Развитие химии в Армянской ССР в 1920—1967 годах . . . 767

Общая и физическая химия

<i>Г. М. Чиль-Геворкян</i> — Механизм и кинетика реакции полимеризации 1,3-диоксолана	779
<i>А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. VII. Активность смешанных адсорбционных Pd—Ag/C катализаторов в зависимости от последовательности нанесения Pd и Ag	786
<i>К. А. Костинян</i> — Электропроводность расплавленных стекол и некоторые вопросы электрварки стекла	793
<i>Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, О. А. Чаптыкян</i> — Скорость растворения поливинилацетата в некоторых растворителях и их бинарных смесях	801

Неорганическая и аналитическая химия

Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян — Тонкослойная хроматография редких элементов. II. Разделение и идентификация рения (VII), молибдена (VI) ванадия (V), и вольфрама (VI) в среде солянокислых растворов спиртов 806

Органическая химия

<i>Г. А. Чухаджян, Т. М. Мигранян</i> — Превращения винилацетиленов на катализаторе Циглера-Натта	812
<i>С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян</i> — Химия винилацетилена. LXXX. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при замещении аминами хлора в диалкилизопропенилэтинилхлоридах	819
<i>Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян</i> — Исследование в области аминокислот. II. Синтез α -замещенных α -аминопимелиновых кислот	827
<i>Р. С. Гюли-Кевхин, О. С. Шахбазян, Л. Д. Тонюли</i> — Синтез хлористоводородных солей S-алкоксиметилизотиурония	832

Химическая технология

<i>М. Г. Манвелян, А. В. Карякин, О. Б. Африян, М. В. Ахманова</i> — Изучение производственных продуктов при получении ереванитов методом инфракрасной спектроскопии	836
<i>Р. В. Григорян, Г. О. Григорян, М. Г. Манвеллин</i> — Исследование процессов обжига Кафанского флотационного колчедана в печи кипящего слоя и абсорбции сернистого газа водой. I. Обжиг колчедана в печи кипящего слоя, очистка и охлаждение обжигового газа	840
<i>Г. Г. Мартиросян, М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, О. В. Григорян</i> — Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов. V. Влияние некоторых факторов на скорость каустификации и состав полученного продукта при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженным доломитом	849
<i>Л. С. Айриян, Л. Г. Мелконян, Р. Г. Ромахина, А. А. Согомонян</i> — Закономерности процесса синерезиса гелей из наиритовых латексов	858

РАЗВИТИЕ ХИМИИ В АРМЯНСКОЙ ССР В 1920—1967 ГОДАХ

До установления Советской власти в Армении не было ни химической науки, ни химической промышленности; не было ни одного высшего учебного заведения, технических училищ, ни одной химической лаборатории (не считая лаборатории винно-коньячного завода).

Правда, еще с древнейших времен и в средние века здесь были довольно развиты прикладная химия и химическая технология с собственным многовековым опытом и с опытом других передовых стран, с химико-технологической литературой в богатых библиотеках и университетах страны; металлургия, приготовление сплавов и амальгам, производство высококачественных керамики, глазури, фаянса и стекла, лекарственных и косметических препаратов минерального и растительного происхождения, винокурение и пивоварение, крашение волокон и пряжи, дубление кож и производство пергамента, чернил и богатой гаммы непревзойденных красок, удивительно хорошо сохранивших в течение многих веков свою свежесть и цветность во многих тысячах дошедших до нас пергаментных рукописных книг, хранящихся в Матенадаране (Ереван) и во многих музеях мира. Вывоз из Армении еще в древние времена некоторых видов продукции прикладной химии и полуфабрикатов химической технологии (например, меди, серебра, знаменитой пурпурной краски „вордан кармир“ и др.) в ближние и дальние страны (Северный Кавказ, Междуречье, Греция, Рим и др.) и присвоение иностранцами ряду веществ — ввиду их производства в Армении — названий *Sal Armenicum* — „армянская соль“ (термин, сохранившийся еще в Испании), „Армянский камень“, „Армянское яйцо“ (круглодонная колба) (средневековые названия) — являются свидетельством большого развития прикладной химии и химической технологии.

Однако, периодические вражеские нашествия и многовековое иноземное господство всерьез и надолго задержали дальнейший рост науки и культуры страны, а к концу 1920 года оказалось под угрозой само физическое существование армянского народа.

Лишенным возможности работать у себя на родине армянским ученым, как и деятелям культуры и искусства, приходилось работать и творить в других странах. Достаточно упомянуть двух выдающихся ученых с мировым именем: химика-органика Чамичяна (Италия) и чл.-корр. Российской императорской академии наук кристаллохимика, геолога и минералога А. Арцруни (Германия) и химика-аналитика профессора Абеянца (Швейцария).

Установление Советской власти в Армении и последовательное проведение в стране ленинской национальной политики обеспечили

армянскому народу подлинное национальное возрождение и невиданный расцвет его экономики и культуры в братской семье советских народов. В числе других отраслей промышленности и науки важное место заняли в республике химическая промышленность и химическая наука.

Для развития химической промышленности имелись благоприятные природные условия: дешевая гидроэлектроэнергия, разнообразные богатые минеральные ресурсы—высококачественный известняк, силикаты, поваренная соль, цветные металлы, редкие и рассеянные элементы и т. п., и кадры специалистов—вернувшиеся на родину в числе патриотической интеллигенции высококвалифицированные инженеры и ученые.

Создание в начале в Ереване (1927г.), а затем (1933г.) в Караклисе (Кировакан) крупного производства карбида кальция в большой степени обусловило возникновение и развитие других отраслей химической промышленности не только в тот период, но и в наши дни, предопределило характер и размах научно-исследовательских работ в ряде областей химической науки в республике. Вскоре после этого были построены и пущены в эксплуатацию Ереванский завод хлоропренового каучука, Кироваканский химический комбинат, Алавердский серноокислотный, Ереванский хромпиковый и многие другие заводы. Развитие химической промышленности республики шло очень быстрыми темпами, а в 1959—1965гг. она выросла в три раза и в настоящее время Армянская ССР является одним из важнейших химических центров СССР, по объему и ассортименту продукции занимающим третье место в Союзе после РСФСР и УССР.

Вместе с ростом и развитием химической промышленности в республике, в тесной взаимосвязи с ней, росла и расширялась сеть химических лабораторий и научно-исследовательских институтов, росли кадры высококвалифицированных химиков. Число химиков с высшим и средним образованием, работающих на химических заводах и в научно-исследовательских институтах республики, составляет многие тысячи.

Первые в Советской Армении химические кафедры и лаборатории по общей и аналитической, физической, органической, биологической и агрономической химии были организованы буквально на пустом месте, в самых тяжелых условиях, в 1921 году в Ереванском университете пионерами создания и развития химической промышленности и химической науки в республике: С. П. Гамбаряном, А. Г. Иоаннисяном, П. Б. Калантаряном, Л. А. Ротинянцем и другими. Кафедры и лаборатории обслуживали сельско-хозяйственный, медицинский и технический факультеты университета и естественный факультет педагогического института, одновременно вели исследовательскую работу, оказывая серьезную помощь сельско-хозяйственным, санитарно-медицинским, плановым и другим учреждениям и организациям, готовили кадры квалифицированных химиков республики. Руководи-

тели кафедр любовно обучили и воспитали первые кадры молодых химиков: А. Х. Арутюнян, Е. М. Мовсесяна, О. А. Чалтыкяна, А. Л. Мнджояна, Р. Х. Бунятыана, М. Г. Манвеляна, А. Т. Бабаян, В. Д. Азатяна, Л. З. Казаряна, А. Н. Акопяна, А. Г. Канканяна, М. В. Дарбиняна, А. Т. Ваграмяна, Ц. Аджемяна, В. Г. Мхитаряна, Г. Т. Татевосяна, и многих других, впоследствии ставших ведущими научными работниками вузов, академических и отраслевых научно-исследовательских институтов в республике и за ее пределами.

Значительную роль в проведении научно-исследовательской работы, в оказании помощи хозяйственным и другим учреждениям, а также в подготовке химиков (и других специалистов) сыграла Центральная объединенная лаборатория (ЦОЛ) Народного Комиссариата Земледелия — ВСНХ АрмССР, организованная в первые годы советской власти и просуществовавшая до 1933 года.

Первый период научной деятельности химических кафедр и лабораторий характеризуется, в основном, изучением почв, минерального сырья для производства цемента и карбида кальция, сырья для медной промышленности, горючих сланцев, эфирноносных растений, исследованиями в области электрохимии, химии ацетилена, механизма биокаталитических и окислительных процессов, роли перекисей в этих процессах и др.

Второй, более плодотворный, период развития химической науки в республике начался организацией в 1935 году Армянского филиала АН СССР (АрмФАН) и Химического института в его составе, созданием новых лабораторий при заводах и различных организациях.

Химический институт значительно расширил состав сотрудников за счет докторов и кандидатов химических наук и квалифицированных работников, организовал оборудованные лаборатории, создал научно-техническую базу и развернул исследовательскую работу в области неорганической, физической, органической и биологической химии. Успешно продолжали работать вузовские кафедры—лаборатории, значительную работу развернули вновь организованные лаборатории. Из последних особо заслуживает упоминания спец. лаборатория органической химии Медицинского института, которая впоследствии волилась в систему Академии наук республики и затем выросла в крупный Институт тонкой органической химии (ИТОХ).

Этот период развития химической науки характеризуется продолжением и дальнейшим развитием ранее проводившихся работ и расширением тематики исследований за счет изучения магнезиевого, алюминиевого и новых видов силикатного сырья республики, электрохимии молибдена, ванадия и др., значительным качественным и количественным ростом квалифицированных кадров химиков-исследователей.

Третий, период развития химической науки в республике, продолжающийся и поныне, начался организацией АН АрмССР (XI—1943г.), укреплением Химического института АН и постепенным созданием новых институтов и лабораторий как в системе АН (Лаборатория

лекарственных препаратов, физической химии, институтов органической и неорганической химии—на базе бывшего Химического института, Лаборатории химической физики), так и вне ее (институтов НИИХим, ВНИИПолимер, НИИПП, ГИПК, крупных лабораторий при Кирово-канском химкомбинате, в НИИ камня и силикатов, Горно-металлургическом институте, проблемных лабораторий в Госунте — по изучению кинетики и механизма полимеризационных процессов и при Сельскохозяйственном институте—по синтезу пестицидов.

В этот период наметились и развились самостоятельные научные направления, основы которых были заложены ранее.

Ниже приводятся краткие сведения о химической промышленности и химической науке республики и их нынешнем состоянии.

Химическая промышленность

Удельный вес химической промышленности в общем объеме промышленного производства АрмССР довольно высок и неуклонно растет. За годы семилетки освоение отпущенных государством средств составило 141%, выпуск валовой продукции 104,4%, среднегодовой темп роста — 16,9%. Ее продукция: соляная, азотная, серная и уксусная кислоты, каустическая сода, аммиак, медный купорос, хлоропреновый каучук, шины, резино-технические изделия, синтетические смолы, пластмассы лаки и краски, искусственный шелк, стекловолокно, синтетический корунд, минеральные удобрения, гербициды, товары бытовой химии, химические реактивы—всего 200 наименований, многие из которых производятся в пределах СССР только в нашей республике. Продукция, во многих случаях производящаяся на уровне мировых стандартов, вывозится, помимо союзного рынка, также в 27 зарубежных стран.

Основным сырьем для нашей химической промышленности служат поваренная соль, силикаты, отходы медеплавильной промышленности республики, ацетилен из карбида кальция и природного газа, и древесная и хлопковая целлюлоза.

Широкоизвестные в стране наши химические предприятия оснащены современной аппаратурой и обеспечены высококвалифицированными инженерно-техническими и рабочими кадрами, способными решать самые сложные научно-технические задачи и оказывать научно-техническую помощь химической промышленности братских социалистических республик.

Технология производства многих видов продукции (хлоропреновый каучук, ацетилцеллюлоза, поливиниловая эмульсия, меламина, ацетилен пиролизом метана, штапельное волокно из базальта и др.) в СССР впервые освоена и усовершенствована на предприятиях республики. По управлению химической промышленности только в 1965—1966гг. внедрено в производство 4400 научных разработок и рационализаторских предложений с общим экономическим эффектом 9.233.000 рублей.

Приведем несколько примеров лучших предприятий.

Химкомбинат им. С. М. Кирова—первенец тяжелой промышленности республики — выпускает 30 видов продукции, направляемой 1050 потребителям в СССР, а также в Польшу, Румынию, Австрию, Индонезию, ФРГ и др. страны: единственный в СССР и самый дешевый из синтетических каучуков — хлоропреновый, наиритовые клен (латексы), заменяющие дорогостоящие акриловые эмульсии, ЛИТ — применяемый в обувной промышленности в качестве универсального клея, ЛВ — для импрегнирования кож и придания им паропроницаемости и водонепроницаемости, НТ — заменитель гуттаперчи, каустическую соду, соляную кислоту, лак этиноль, хлорбензол, карбид кальция, гербицид кротилин и др. продукты.

За последние годы разработано и освоено производство многих новых, более высококачественных марок каучука (СТМ, СТС) и латексов (Л-12), расширивших области их применения в народном хозяйстве.

Совершенствуется разработанный при участии ряда проектных и исследовательских организаций и уже внедренный способ получения ацетилена из пиролизного газа.

Завод „Поливинилацетат“ на основе древесной и хлопковой целлюлозы впервые в СССР производит в крупных масштабах ди- и триацетилцеллюлозы — сырье для получения высококачественного искусственного волокна, мономер винилацетат и большое число его производных: поливиниловый спирт — для производства волокна винол, и эмульгатор для изготовления клеев, поливинилацетатную эмульсию, применяемую в полиграфической и деревообрабатывающей промышленности и в строительстве, бисерный поливинилацетат для специальных клеев, поливинилбутираль, применяемый в качестве высококачественного клея (типа БФ), для выпуска высших сортов лаков и красок, поливинилформаль и этилаль, применяемые в кабельной промышленности, уксусную кислоту, метилацетат, винифлекс и др.

За годы семилетки производительность повысилась в 4 раза, выпуск продукции увеличился почти в десять раз.

Кироваканский химкомбинат им. А. Ф. Мясникяна выпускает аммиак, аммиачную воду, селитру, азотную кислоту, карбид кальция, цианамид кальция, дициандиамида, меламина, разные виды синтетических корундов (рубин, сапфир и т. д.) и другие виды продукции.

Завод ацетатного шелка — крупнейшее в СССР предприятие этого типа, оснащенное высокопроизводительным оборудованием. Вступил в строй в годы семилетки. Ежедневно выпускает десятки тонн ацетатного шелка более двадцати видов расцветок. Освоен выпуск объемной ацетатной пряжи — заменителя натуральной шерсти в трикотажных изделиях. Продукция отправляется 26 адресатам в СССР. Завод прочно держит в руках переходящее красное знамя этой отрасли химии.

Перспективы химической промышленности республики в новой пятилетке большие: рост валовой продукции в два раза, вместе с расширением существующих производств ввод в эксплуатацию крупного горно-химического комбината (производство окиси алюминия, портланд-цемента, поташа, метасиликатов натрия и кальция, соды и других продуктов), производство витаминных и лекарственных препаратов, лизина, триацетатного штапеля, метанола, формалина, аминокластиков, мочевины, новых видов пластмасс и смол, уксусной кислоты методом окисления бензинов, перевод производства ацетиленов на природный газ, что значительно сократит расход электроэнергии (например, на Кироваканском химкомбинате—вдвое, при увеличении производства в пять раз) и т. д.

Химическая наука

Большинство научно-исследовательских институтов и лабораторий обеспечены соответствующим оборудованием, новейшими приборами и аппаратурой, позволяющими вести исследования на уровне современных требований науки, а некоторые—также опытно-технологическими базами (ИТОХ АН АрмССР, НИИПолимер), экспериментальным заводом (НИИХим), позволяющими проводить предварительные полупромышленные и промышленные испытания разработок и, частично, выпускать продукцию. Их работа тесно связана с актуальными научными проблемами и запросами народного хозяйства.

О главных проблемах, которыми занимаются химики республики и о достигнутых ими результатах вкратце можно сказать следующее.

В области общей и неорганической химии—исследование и разработка рациональных путей переработки широко распространенных в Армении вулканических силикатных материалов, кварцитов, известняков, глин, поваренной соли, магнезиевого, алюминиевого и медно-молибденового сырья, работы по применению физико-химического анализа при исследовании водных силикатных растворов, исследования интерметаллических сплавов магния с рядом металлов и т. д.

В результате этих исследований были построены карбидные заводы в Ереване и Кировакане, и Араратский цементный завод, организовано производство цианамидов кальция, выяснено, что перекристаллизованные базальты—фарфороподобные и полнокристаллические разновидности—обладают высокой кислотоупорностью (95%) и хорошей щелочеустойчивостью (не менее 92,5% против слабых и концентрированных растворов) (Л. А. Ротинянц, М. Г. Манвелян). Установлена возможность получения из вулканических шламов дешевого строительного цемента (С. М. Веллер, А. Л. Григорян), разработана теория обжига и структурирования глин, керамики и фаянса (Х. Геворкян); результаты этих исследований использованы построенным в Ереване заводом фарфоро-фаянсовых изделий. Разработан метод получения магния из силикатов магния карбидно-термическим способом, впервые

примененным к этому сырью (М. В. Дарбинян); магний получен и из доломита; получающийся по ферро-силициевому методу шлам вновь применен для получения карбида кальция. Показана возможность успешного применения интерметаллических сплавов магния с висмутом, оловом, таллием и свинцом в качестве восстановителей органических соединений (А. Г. Канкян). Разработана и проверена на ползаводской установке технология универсального метода переработки алюмосиликатных пород — перлитов, нефелиновых сиенитов Разданского района, хвостов медно-молибденовых руд и т. п. в глинозем, портланд-цемент, поташ, соду, метасиликаты натрия и кальция, ереваниты, нашедшие широкое применение во многих отраслях промышленности страны. На основании этих исследований в г. Раздане строится крупный горно-химический комбинат. Разработаны особенности технологии варки стекла на базе ереванита. Строится один из крупнейших в стране заводов сортового стекла и хрусталя. Установлена пригодность артезинских перлитов для производства полубелого стекла, выяснена возможность получения электроизоляционных материалов из туфов и электроламповых колб из местного сырья. Эти исследования ныне внедряются в промышленность электроизоляционных материалов. Разработан метод комплексной переработки поваренной соли с целью производства из нее соды и сложных удобрений без получения вредных отходов.

На опытном заводе НИИХИМ ведутся в крупных масштабах исследования для нужд Молдавской, Таджикской, Болгарской, Польской и Чехословацкой республик.

В области неорганической технологии особенно заслуживают быть упомянутыми удостоенные Государственной премии внедренные в промышленность разработки электроварки стекла (М. А. Бабаджанян, В. С. Минасян, Ф. С. Энтелис), и способа получения хлористого водорода (А. М. Гаспарян); разработана автоматическая система управления процессом его производства (ВНИИПолимер), находящаяся в стадии внедрения. Разработан прогрессивный и экономичный метод пневматического транспорта сыпучих тел (А. М. Гаспарян), внедренный в промышленность как в республике, так и в ряде городов СССР.

В области аналитической химии исследования проводились главным образом с целью создания точных, более чувствительных, прямых и быстрых методов анализа, аналитического охвата редких и рассеянных элементов, применения физических и физико-химических методов исследования в практике аналитической химии, а также электролитического восстановления элементов переменной валентности с целью дальнейшего их оксидиметрического определения. Разработаны потенциметрические методы определения отдельных элементов на основе реакций осаждения и комплексообразования с использованием ферри-ферро- и алюминиевого индикаторного электрода. Разработан новый метод редуктометрического объемного анализа — меркуро-

редуктометрии, изложенный в монографии „Меркуроредуктометрия“ (В. М. Тараян). Ведутся работы в области аналитической химии молибдена, рения, селена, теллура, золота (В. М. Тараян, М. В. Дарбинян, Д. Гайбакян); Издана монография „Аналитическая химия рения“ (В. М. Тараян). Выполнена серия работ по хроматографическому ионообменному разделению молибдена и рения, селена и теллура молибдена, вольфрама и ванадия; начаты работы по применению тонкослойной хроматографии в неорганическом анализе (М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян). Разработаны и предложены новые, более простые методы определения углерода, водорода, серы, галогенов, фосфора, ртути, кремния в органических веществах (А. А. Абрамян).

В крупных аналитических лабораториях при Армянском геологическом управлении и Научно-исслед. горно-металлургическом институте ведутся работы по анализу минерального сырья республики и продуктов его переработки.

Изданы на армянском языке „Количественный микроэлементарный анализ органических соединений“ (А. А. Абрамян) и оригинальная книга по теории качественного анализа (А. Г. Канканян).

В области *физической химии* ведутся исследования силикатных и алюминатных растворов, электропроводности расплавленных стекол, по электрохимии молибдена, ванадия и вольфрама, по механизму полимеризации ацетилен, реакций аминов с перекисью бензоила, кинетики и катализа полимеризационных процессов, гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана, кинетики и механизма сложных химических реакций, протекающих при участии радикалов и лабильных промежуточных соединений по цепному механизму и др.

В результате этих исследований обнаружено, что в ряде превращений ненасыщенных соединений кинетически активным является комплекс, содержащий два и большее число ионов закисной меди, т. е. двух- или многоядерный комплекс; установлен механизм каталитического действия купросолей и комплексов на ненасыщенные соединения; результаты этих исследований обобщены в монографии О. А. Чалтыкяна „Купрокатализ“ (на русском языке), вышедшей и в США в английском переводе; изучены смешанные катализаторы в реакции гидрирования бензола (А. А. Алчуджан); обнаружены большие количества атомов кислорода и свободных радикалов моноокси серы при горении паров серы, сероуглерода, сероокиси углерода и сероводорода, что дает основание надеяться на возможность использования этих больших концентраций активных центров для инициирования окисления многих соединений. Предложен новый способ получения формальдегида, установлено образование фенола при фотохимическом окислении бензола и открыта реакция параллельного образования метилового спирта наряду с гидроперекисью метила и формальдегидом при фотохимическом окислении метана (ЛХФ АН АрмССР). Предложена теория строения грубо-дисперсных двойных систем (Л. А. Ротиянц). Получили широкое признание в теории и

проектной практике исследования по электропроводности расплавленного стекла (К. А. Костанян, А. Ф. Ахназаров).

В области органической химии — наибольший размах и развитие получили исследования в области, связанной с бурно развивающейся промышленностью, основанной на производстве карбида кальция—химии ацетилена, винилацетилена и их производных, дициандиамида, полимерных материалов, четвертичных аммониевых соединений, лекарственных препаратов и пестицидов, а также лактонов.

Исследования по химии ацетилена и его производных привели к следующим основным результатам.

Видоизменение метода Фаворского привело к разработке способа получения из ацетилена и кетонов симметричных и несимметричных ацетиленовых γ -гликолей, каталитически дегидратируемых в соответствующие диениновые углеводороды (А. Т. Бабаян). Установлена возможность применения каталитических количеств винил- и дивинилацетиленов в качестве инициаторов в реакциях аддитивного и заместительного хлорирования органических соединений (А. Н. Акопян). При изучении обменных реакций соединений винилацетиленового ряда обнаружена и исследована новая ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка (С. А. Вартанян, Ш. Баданян). В многочисленных работах изучены реакции хлорирования, (А. Н. Акопян), гидрохлорирования и гидратации (А. Е. Акопян) дивинилацетилена и порядок присоединения галоидоводородов, хлорэфиров (С. А. Вартанян) и хлорноватистой кислоты (С. Г. Мацоян) к винил- и дивинилацетиленовым углеводородам. Осуществлен синтез глицидиловых эфиров из ацетиленовых и диацетиленовых гликолей (С. Г. Мацоян).

Большое число исследований имело целью получение новых мономеров и изучение полимеризационных процессов. Систематическое исследование реакций дегидрохлорирования—расщепления четвертичных аммониевых солей, имеющих галогенсодержащие непредельные радикалы, привело с одной стороны к обнаружению и изучению новых молекулярных перегруппировок, и с другой стороны—к разработке способов получения соединений с сопряженными кратными связями—новых мономеров (А. Т. Бабаян). Разработан способ получения другого мономера—дихлорбутадиена (Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян). Исследовался процесс селективного каталитического гидрирования диметилэтинилкарбинола в диметилвинилкарбинол, являющийся промежуточным веществом в синтезе изопрена (Г. А. Чухаджян).

Изучены некоторые реакции линейной полимеризации и циклической тримеризации ацетиленовых углеводородов (Г. А. Чухаджян, В. Д. Азатян). Предложен новый метод получения поливинилэтанала непосредственной циклической полимеризацией дивинилэтанала (С. Г. Мацоян). Исследование продуктов хлорирования дивинилацетилена привело к получению политетрахлоргексатриена, образующего необрастающие (для подводных частей кораблей) антикоррозионные покрытия; продукт хлорирования этого полимера является универ-

сальным клеем, особенно ценным, в частности, для склеивания резины к металлу (А. Н. Акопян).

Синтетические исследования, проводившиеся с отходными продуктами местного химического производства, имели целью изыскание путей рационального использования этих отходов и получения из них новых соединений. Разработаны и внедрены в производство два способа использования отхода производства хлоропренового каучука 1,3-дихлорбутена-2; дегидрохлорирование в винилацетилен (А. Т. Бабян) и получение из него гербицида „кротилин“ (В. В. Довлатян). Тот же отходный продукт используется и в новом синтезе ароксисукусных кислот (В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян), представляющих интерес в качестве стимуляторов роста растений. На основе реакции сернокислотного гидролиза хлоридов винильного типа, получаемых из дихлорбутена, разработан общий путь синтеза замещенных циклогексенонов и многоядерных гидроароматических кетонов фенантренового, бензфенантренового, бензантраценового и хризенового рядов (Г. Т. Татевосян). Разработан новый способ получения триазинов, нитрилов, иминов и амидов из дициандиамида и метод получения нескольких типов α -замещенных- γ -лактонов (М. Т. Дангян).

Под общим руководством А. Л. Мнджояна в Институте тонкой органической химии широким фронтом ведутся исследования по синтезу гетероциклических соединений различных рядов. Целью этих исследований является получение новых лекарственных веществ. Институтом опубликовано 7 выпусков серии „Синтезы гетероциклических соединений“, из которых четыре переведены на английский язык. Исследования ИТОХ привели к созданию и внедрению в медицинскую практику следующих новых лекарственных средств: мышечный релаксант *дитилин*, стимулятор дыхания *субехолин*, лекарственные средства: против стенокардии — ганглерон, против гипертонической болезни и острого инфаркта миокарда — *кватерон*, против паркинсоновой болезни и бронхиальной астмы — *арпенал*, против некоторых болезней пищеварительного тракта — *месфенал*, против бронхиальной астмы и язвенной болезни — *фубромеган*.

Материалы по этим препаратам опубликованы в сборниках: „Дитилин и его клиническое применение“ (1957), „Ганглерон и его клиническое применение“ (1959 г.), „Арпенал и его клиническое применение“ (1962 г.) и „Кватерон и его клиническое применение“ (1966 г.).

Технологический отдел ИТОХ АН АрмССР в 1959 г. осуществил производство дитилина и ряда основных и вспомогательных препаратов, разработал технологию производства упомянутых и других препаратов.

Благодаря многочисленным разработкам синтезов разнообразных препаратов в ИТОХ и других научно-исследовательских институтах стала возможной постройка в Ереване недавно вступившего в строй крупного завода чистых химических реактивов, рассчитанного на вы-

пуск тысячи наименований реактивов, многие из которых будут производиться впервые в СССР.

В области органической технологии велись исследования по усовершенствованию технологических процессов производств на базе ацетилена, по получению новых полимерных материалов и по получению ацетилена из природного газа.

Из достигнутых в этой области результатов достойны упоминания: разработанные способы получения новых, более высококачественных марок хлоропреновых каучуков и эмульсий. Некоторые из них внедрены в производство, что обеспечило экономию более миллиона рублей; внедрено усовершенствование части технологического процесса получения синтетической смолы винифлекс, с сокращением наполовину расхода масляного альдегида, давшее государству в 1966 г. экономию в 100,000 руб., новые технологические процессы по получению синтетического волокна из поливинилового спирта, легшие в основу создания опытно-промышленной базы, синтез винилацетата в „кипящем слое“ катализатора с повышенными его производительностью и сроком службы и другими преимуществами, после успешной опытно-промышленной проверки которого создан промышленный агрегат (НИИПП—завод Поливинилацетат), технологическая схема непрерывной ректификации винилацетата, винилпропионата и винилбутирата, вошедшая в проект производства винилацетата и его гомологов (А. Е. Акопян), осуществленный впервые в СССР и внедренный в промышленность термоокислительный пиролиз метана в ацетилен (НИЦЛ—химкомбината им. Кирова и др. НИИ проектные организации).

В области истории химии в Армении—ведется систематическая работа по изучению богатейшей рукописной литературы Матенадарана (А. Х. Арутюнян, Т. Т. Казанчян, К. Г. Кафадарян, В. Д. Азатян). Опубликован ряд монографий и много статей об алхимии и по истории химии в Армении, о производстве красок, чернил и эфирных масел в древней и средневековой Армении, о советском периоде истории химии.

В годы Отечественной войны химики Армении оказали большую помощь многим оборонным организациям, промышленным предприятиям и медико-санитарным учреждениям в деле замены дефицитных материалов местными заменителями, а также организовав выпуск новых видов продукции.

Работы химиков Армении широко известны за пределами республики. Наши химики активно участвуют в работе сессий, конференций и симпозиумов, созываемых в братских советских республиках и за рубежом, сами организуют конференции и симпозиумы с привлечением к участию в них химиков союзных республик из многих городов СССР, поддерживают научные связи с научно-исследовательскими институтами Чехословакии, Болгарии, Венгрии, Румынии.

За годы советской власти химиками Армении опубликовано более двух тысяч исследовательских работ в различных республикан-

ских, союзных и зарубежных научных журналов, ряд монографий (А. Л. Мнджоян, В. М. Тараян, О. А. Чалтыкян, Г. Т. Татевосян, А. С. Вартанян, К. А. Костанян), некоторые из которых переведены на английский язык, учебников (А. Г. Канканян), практических руководств и много брошюр; получено много авторских свидетельств. Подготовлен и сдан русско-армянский химический словарь на 15000 слов (В. Д. Азатян); подготавливается Армянская энциклопедия, в которой активное участие принимают и химики республики. С 1957 г. в республике выходит специальный ежемесячный химический журнал, издаются сборники трудов отдельных вузов, содержащие также труды химиков.

За годы Советской власти в Армении выросло целое поколение химиков.

В деле подготовки высококвалифицированных химиков большую помощь республике оказали и продолжают оказывать химические институты АН СССР и некоторые вузы и научно-исследовательские институты Москвы, Ленинграда и других городов страны, крупные ученые, академики Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Н. Несмеянов, И. Н. Назаров, В. М. Родионов, Н. Н. Семенов, И. Л. Кнунянц, А. Д. Петров, О. Я. Магидсон, М. М. Шемякин и другие, с которыми благодарные химики Армении поддерживают постоянную живую связь.

Химики Армении проводится большая работа по популяризации химических знаний и достижений современной химической науки среди трудящихся республики по линии общества „Знание“ и ВХО им. Д. И. Менделеева.

Успешное развитие химической промышленности в республике, большие возможности ее дальнейшего роста, расцвет химической науки, наличие высококвалифицированных химиков и постоянная забота партии и правительства о химии—являются залогом того, что в дело реализации постановлений XXIII съезда и пленумов ЦК КПСС о создании материально-технической базы коммунизма в нашей стране, в меру своих сил и способностей, внесут свою долю также химики Армении, шагая в ногу с великой армией передовых химиков советской родины.

В. Д. АЗАТЯН

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.952.6

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 1,3-ДИОКСОЛАНА

Г. М. ЧИЛЬ-ГЕВОРГЯН

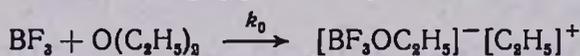
Предложен механизм инициирования реакции полимеризации 1,3-диоксолана. Выведены кинетические уравнения, удовлетворяющие экспериментальным данным.

В последнее время возрос интерес к исследованию полимеризации 1,3-диоксолана.

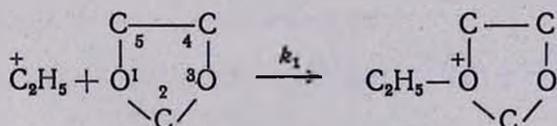
В работе Чиль-Геворгяна и сотрудников [1] исследована кинетика полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации мономера, инициатора и температуры с использованием двойного калориметра с компенсационным методом измерения [2].

Цель настоящей работы дать механизм элементарных актов и кинетику реакции полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии инициатора эфирата трехфтористого бора.

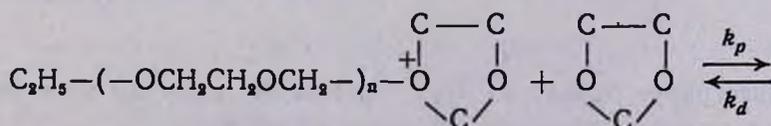
Добавленный комплекс $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в реакционной среде не устойчив и сразу разлагается на BF_3 и $O(C_2H_5)_2$. Реакция начинается взаимодействием BF_3 с $O(C_2H_5)_2$ по следующей схеме.

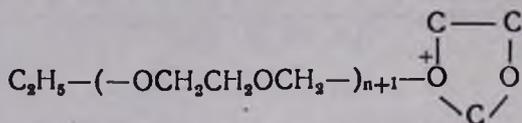


Следующим шагом после гетеролитической диссоциации является соединение алкил-иона с мономером, т. е. 1,3-диоксоланом, с образованием оксоний-иона



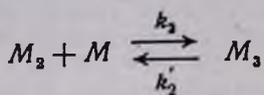
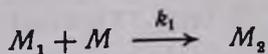
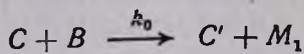
Окада и сотрудники, а также другие авторы [3] приводят 4 аргумента в пользу того, что цикл 1,3-диоксолана размыкается по связи O_2-C_2 . Таким образом, механизм акта роста цепи можно написать следующим образом:



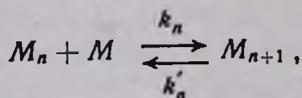


Эта реакция обратима и при некоторой концентрации мономера, называемой равновесной, устанавливается кинетическое равновесие т. е. скорость роста цепи равняется скорости деполимеризации.

Для этих реакций можно схематически написать следующие элементарные акты



.....



.....

где C — текущая концентрация BF_3

B — " " " $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

C' — " " " $\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5^-$ аниона

M_1 — " " " C_2H_5^+ катиона

M — " " " мономера

M_n — $n=2, 3, 4, \dots$ растущих цепей.

Из этих элементарных актов, для реакции полимеризации можем написать следующие дифференциальные уравнения.

$$\frac{dB}{dt} = -K_0 B^2 \quad \text{так как } |C| = |B|$$

$$\frac{dM_1}{dt} = K_0 B^2 - K_1 M M_1$$

$$\frac{dM_2}{dt} = K_1 M M_1 - K_2 M M_2 + K_2' M_3 \quad (1)$$

.....

$$\frac{dM_n}{dt} = K_{n-1} M M_{n-1} - K_n M_n M + K_n' M_{n+1} - K_{n-1}' M_n$$

.....

Интегрируя первое из этих уравнений, получим уравнение изменения концентрации сокатализатора во времени

$$B = \frac{B_0}{1 + K_0 B_0 t}$$

Суммируя все уравнения (1), получим следующее соотношение

$$\frac{dB}{dt} + \frac{dM_1}{dt} + \frac{dM_2}{dt} + \dots + \frac{dM_n}{dt} + \dots = 0,$$

т. е. изменение сумм всех центров, активных и неактивных, равно нулю, как и следовало ожидать. А сумма растущих цепей равна

$$\sum_{n=1}^{\infty} M_n = B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right).$$

Если константа элементарных актов роста цепи не зависит от длины растущих цепей, то для расхода мономера можем написать следующее уравнение (при $K_1 = K_2 = \dots = K_p$ и $K'_2 = K'_3 = \dots = K_d$).

$$\begin{aligned} V_H &= -\frac{dM}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} K_n M M_n - \sum_{n=2}^{\infty} K'_n M_{n+1} \approx \\ &\approx K_p (M - M_e) B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right), \end{aligned}$$

где

$$M_e = \frac{K_d}{K_p}.$$

Наряду с этим, одновременно идет реакция расходования мономера, катализируемая образовавшимся полимером. Если принять, что каталитическое действие полимера прямо пропорционально его концентрации, рассчитанной на звено, то уравнение скорости расхода мономера примет следующий вид:

$$V_C = -\frac{dM}{dt} = K'_p (M - M_e) (M_0 - M) B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right),$$

а общая скорость будет равняться сумме скоростей некаталитической и каталитической реакций полимеризации.

$$V = V_H + V_C = K'_p (M - M_e) (\alpha + M_0 - M) B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right), \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{K_p}{K'_p}$ отношение констант скоростей роста цепи некаталитической и каталитической реакций.

Интегрируя уравнение (2), получаем следующее выражение для текущей концентрации мономера.

$$M = \frac{D(M_0 - M_e)(\alpha + M_0) + \alpha M_e}{\alpha + D(M_0 - M_e)},$$

где

$$D = \exp \left[-K_p' B_0 (\alpha + M_0 - M_e) \left(t - \frac{\ln(1 + K_0 B_0 t)}{K_0 B_0} \right) \right].$$

После подставления значения M в уравнении (2)² для скорости расходования мономера окончательно получаем следующее выражение

$$V \equiv -\frac{dM}{dt} = K_p B_0 D \frac{(M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^2} \times \\ \times \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}.$$

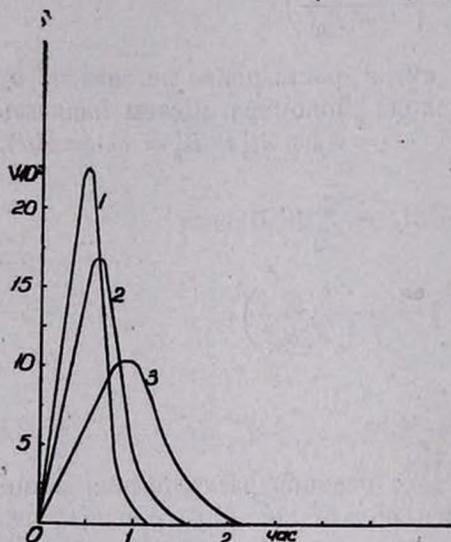


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана от концентрации инициатора при 70°C и $M_0 = 9,5$ моль/л, 1—0,02 моль/л, 2—0,015 моль/л, 3—0,01 моль/л.

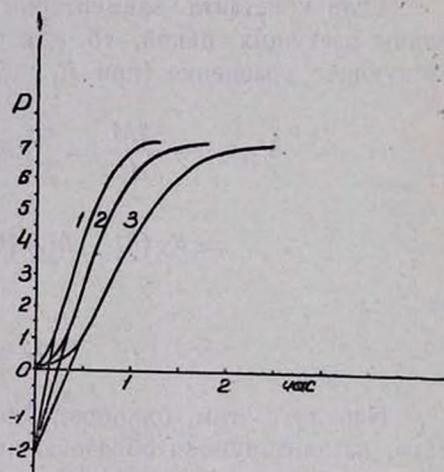


Рис. 2. Теоретические кривые кинетики полимеризации 1,3-диоксолана в координатах превращение мономера—время с различными концентрациями инициатора при 70°C и $M_0 = 9,5$ моль/л, 1—0,02 моль/л, 2—0,015 моль/л, 3—0,01 моль/л.

Концентрацию мономера в момент максимальной скорости получаем, приравнявая нулю производную скорости по мономеру, т. е.

$$\frac{dV}{dM} = 0, \text{ откуда } M(V_{\max}) \approx \frac{\alpha + M_0 + M_e}{2}.$$

Такое соотношение подтверждается опытом.

Максимальная скорость выражается следующим образом

$$V_{\max} = \frac{K_p'}{4} (\alpha + M_0 - M_e)^2 B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right)$$

а для концентрации полимера—следующим

$$P = M_0 - M = \frac{\alpha (M_0 - M_e) (1 - D)}{\alpha + D(M_0 - M_e)}.$$

На рисунках 1—6 представлены теоретические кривые по выведенным уравнениям кинетики реакции полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации инициатора и мономера. Как видно на рисунке 7 теоретическая кривая удовлетворительно совпадает с экспериментальной.

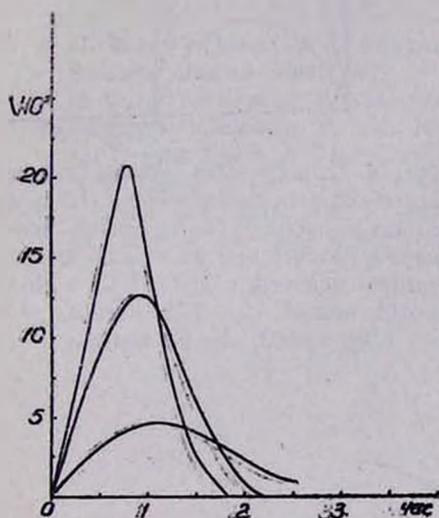


Рис. 3. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от концентрации мономера при 70°C и $I_0 = 0,01$ моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

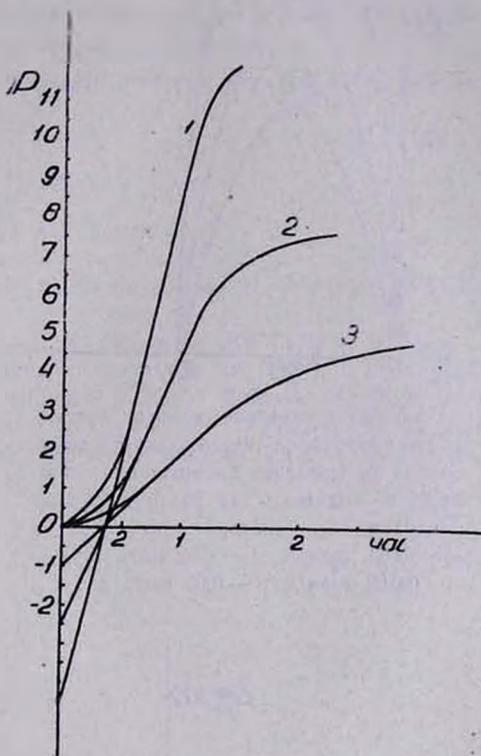


Рис. 4. Теоретические кривые кинетики полимеризации 1,3-диоксолана в координатах превращение мономера—время с различными концентрациями мономера при 70°C и $I_0 = 0,01$ моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

Из анализа этих кривых получаем выражение для индукционного периода

$$\tau = \frac{1}{K_0 V_0},$$

что графически определяется как точка пересечения касательной к точке перегиба S-образных кинетических кривых с осью времени. Как видно, τ обратно пропорционально концентрации инициатора и не зависит от концентрации мономера, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

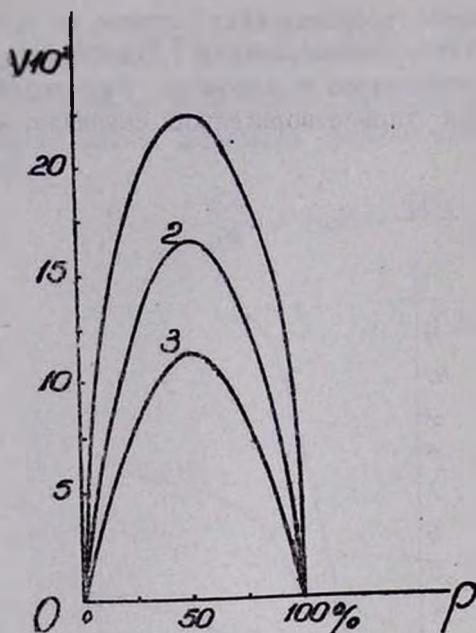


Рис. 5. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от процента превращения мономера в полимер для различных концентраций инициатора при 70°C и $M_0 = 9,5$ моль/л, 1 — 0,02 моль/л, 2 — 0,015 моль/л, 3 — 0,01 моль/л.

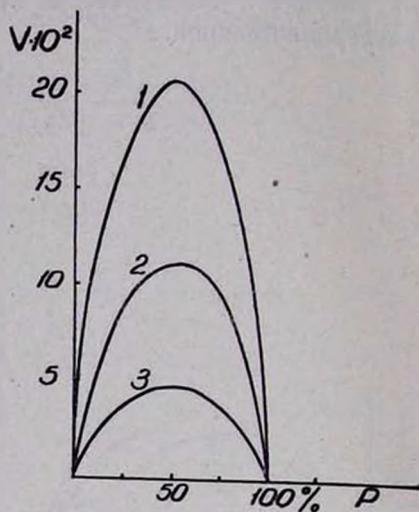


Рис. 6. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от процента превращения мономера в полимер для различных концентраций мономера при 70°C и $I_0 = 0,01$ моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

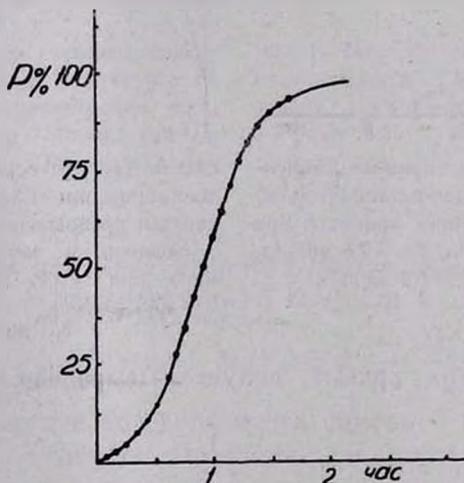


Рис. 7. Сравнительные кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана — — — теоретическая ● экспериментальная.

1,3-ԴԻՕՔՍՈՒԱՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Դ. Մ. ԶԻԼ-ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Վ

Տրված է 1,3-դիօքսոլանի պոլիմերացման տարրական ակտերի մեխանիզմը՝ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ որպես հարուցիչի ներկալուծվածքի նկատի ունենալով առաջացած պոլիմերի կատալիտիկ ազդեցությունը:

Արտածված են փորձնական փաստերին բավարարող կինետիկական հավասարումներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Կիլ-Գեւորգյան, Ա. Կ. Բոնեցկայա, Շ. Մ. Տկւրատով, Մ. Շ. Ենիկոլոպյան, Կոստանտնուպոլիսի Կիմիայի ինստիտուտի Գիտությունների ակադեմիայի թանգրանտ, 9, 1363 (1967).
2. Գ. Մ. Կիլ-Գեւորգյան, Ա. Կ. Բոնեցկայա, Շ. Մ. Տկւրատով, ԺՖԽ, 39, 1794 (1965).
3. Մ. Օկադա, Կ. Կամաշիտա, Կ. Իսիի, Makromol. Chem., 80, 196 (1964); Կ. Հինե, Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, 1956, p. 244; Բ. Տալոմա, Ա. Կանապերս, Acta Chem. Scand., 15, 871 (1961); Տ. Կոօփեր, Մ. Կ. Ֆրազեր, Վ. Կերրարդ, J. Chem. Soc., 1961, 5545; Վ. Կոօփեր, Վ. Կերրարդ, Makromol., Chem., 62, 1 (1963); Օ. Կեդեր, Arkiv. Kemi, 6, 523 (1954).

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

VIII. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ Pd—Ag/C КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ Pd и Ag

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Исследована активность смешанных адсорбированных на угле Pd—Ag катализаторов в зависимости от последовательности адсорбции палладия и серебра. Показано, что активность катализаторов зависит от порядка нанесения на поверхность угля палладия и серебра. Установлено, что при нанесении на уголь сначала Ag, затем Pd активность катализаторов, по мере увеличения содержания серебра, как и в случае совместной адсорбции Pd и Ag, сначала остается постоянной, затем возрастает и, достигая максимума, снижается. Обнаружено, что при нанесении на уголь сначала Pd, затем серебра у катализаторов с большим содержанием палладия по мере увеличения содержания серебра активность сначала снижается, затем возрастает достигает некоторого небольшого максимума, после чего снижается. При малых же содержаниях палладия добавление серебра монотонно снижает активность катализатора.

Предположено, что наблюдаемые явления связаны с различием скоростей осаждения солей палладия и серебра в зависимости от их концентрации в растворе. Сделана попытка объяснить ход изменения активности катализаторов от состава. Показано, что значительную роль в формировании этих катализаторов и их активности играет род носителя (SiO₂, C и т. д.).

В предыдущей работе [1] были изложены результаты изучения адсорбированных на поверхности активированного угля Pd—Ag катализаторов. Палладий и серебро наносились на поверхность угля совместной адсорбцией их солей. Количество палладия на угле сохранялось постоянным, а серебра — менялось. Активность катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола.

Цель настоящей работы — выяснить влияние серебра на активность Pd/C катализаторов при изменении способа приготовления Pd—Ag/C катализаторов, например, путем последовательного нанесения Pd и Ag на уголь в одном случае сначала Pd, затем Ag, в другом — наоборот, что помогло бы уточнить влияние носителя.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились так, как и в [1], по способу, подробно описанному в [2]. Сначала адсорбировался один компонент (Pd или Ag в виде соли), который восстанавливался в токе водорода в тече-

ние 3 часов при температуре 250°C ; затем адсорбировался другой компонент, который также восстанавливался (за исключением катализаторов нятой серии, где палладий адсорбировался на Ag/C без предварительного восстановления серебра).

Активность катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола в тех же условиях, что и в предыдущей работе [1].

Катализаторы, полученные путем последовательного нанесения сначала Ag, а затем Pd. Катализаторы четвертой серии, полученные адсорбцией и восстановлением сначала соли серебра, а затем палладия, пронумерованные №№ 30—37 и содержащие 0,2%

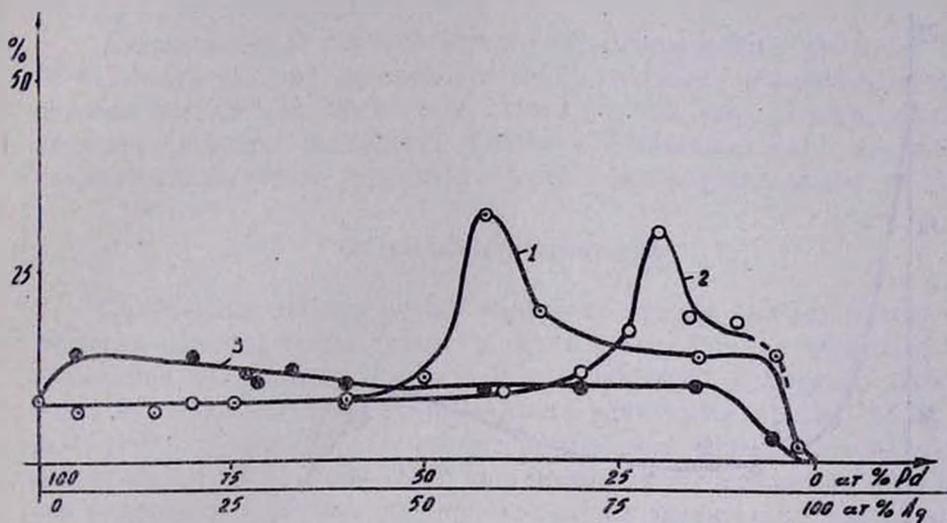


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/C катализаторов 1—0,2 вес. % Pd; адсорбция совместная. 2—0,2 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия и последовательное восстановление. 3—0,2 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия и совместное восстановление.

Pd от веса угля и переменные количества серебра, обнаруживали активность, аналогичную совместно адсорбированным Pd—Ag/C катализаторам [1]. При этом, как и в случае совместно адсорбированных Pd—Ag/C катализаторов, при постоянстве содержания палладия на поверхности угля, по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов сначала не меняется, затем возрастает и, достигая максимума, снижается. На рисунке 1 (кривая 1) показана зависимость активности совместно осажденных Pd—Ag/C катализаторов от содержания серебра (при постоянном количестве Pd—0,2% от веса угля). Кривая 2 представляет аналогичную зависимость для случая последовательной адсорбции и восстановления сначала серебра, а затем палладия. Как видно из этих кривых, при последовательной адсорбции и восстановлении сначала Ag, затем Pd получается аналогичный результат, что и при совместной адсорбции их, только максимум и вся

кривая активности сдвигаются правее. Такой сдвиг активности напоминает поведение приготовленных этим же способом Pd—Ag/SiO₂ катализаторов [3], но с той разницей, что в данном случае на кривых „активность-состав“ максимумам активности предшествует горизонтальная площадка.

Катализаторы пятой серии, пронумерованные от № 38 до № 48, получены при адсорбции сначала соли серебра, затем палладия, аналогично катализаторам четвертой серии, но с той разницей, что после нанесения на уголь соли серебра катализаторы не подвергались восстановлению как обычно, а лишь высушивались. Затем на них

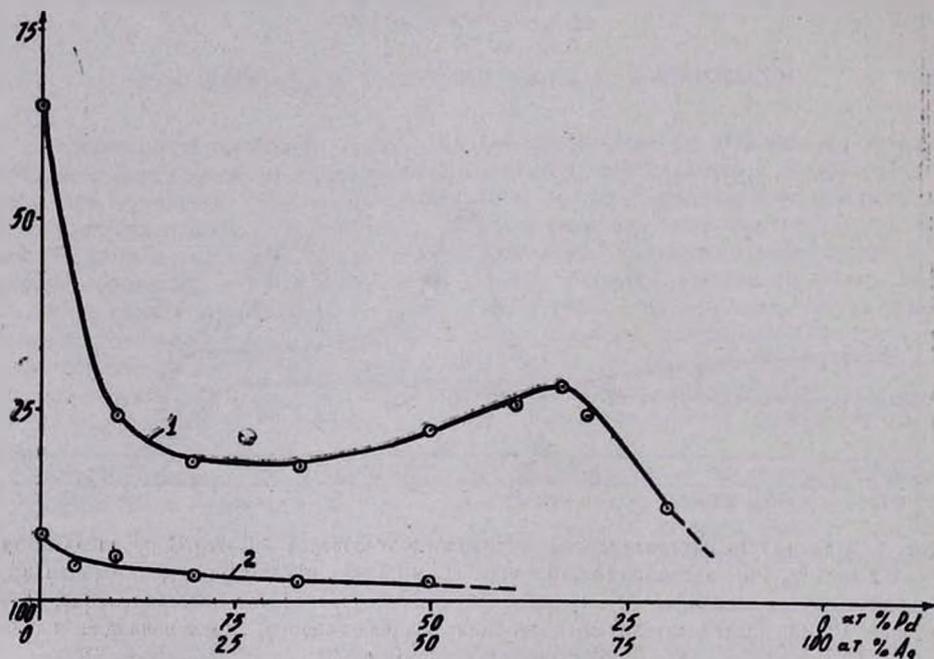


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/C катализаторов. 1 — 1,0 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра. 2 — 0,2% вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра.

наносилась соль палладия и только после этого производилось восстановление. В этом случае по мере увеличения содержания серебра изменение активности катализаторов происходит иначе, чем при последовательном нанесении солей серебра и палладия с предварительным их восстановлением. Как видно из кривой 3, после незначительной активации (при малых содержаниях серебра) активность катализаторов снижается и затем остается постоянной (примерно равной активности соответствующего Pd/C катализатора). Лишь при очень больших содержаниях серебра (90,0 ат. % и больше) активность снижается до нуля.

Катализаторы, приготовленные последовательным нанесением сначала Pd, затем Ag. Катализаторы шестой серии, пронумерованные от № 49 до № 56 и содержащие 1,0% Pd от веса угля, получены при адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем серебра. Изменение активности этих катализаторов по мере увеличения содержания серебра показано кривой 1 на рисунке 2. Как видно из кривой, начальные порции серебра сначала резко, а затем медленно снижают активность катализаторов (до атомного соотношения Pd:Ag=2:1), после чего активность медленно и незначительно повышается и, достигая максимума при соотношении атомов Pd:Ag=1:2, снижается.

Катализаторы седьмой серии, пронумерованные от № 57 до № 61, получены при последовательной адсорбции и восстановлении сначала Pd (0,2% от веса угля), затем Ag. По мере увеличения содержания серебра активность указанных катализаторов, медленно снижаясь, практически стремится к нулю (см. кривую 2 на рисунке 2).

Обсуждение результатов

Полученные данные можно объяснить исходя из способа приготовления катализаторов, атомного соотношения Pd:Ag, абсолютного количества палладия на носителе и рода носителя. Сравнение характеров изменения активностей Pd—Ag катализаторов на SiO₂ [2, 3] и на С ([1] и данная работа) прежде всего показывает, что характер изменения активности Pd—Ag/C катализаторов от соотношения Pd:Ag при различных способах их приготовления значительно отличается от соответствующих данных для Pd—Ag/SiO₂ катализаторов. Так как в обоих случаях степени заполнения поверхности SiO₂ и С палладием и серебром существенно не отличаются, различие в активностях необходимо приписать различию в природе носителей — их химическому составу и структуре поверхностей.

Проще всего представить, что каталитически активная поверхность не сплошная. Так как степень заполнения поверхности SiO₂ и С палладием и серебром ничтожна, то атомы палладия и серебра могут располагаться на поверхности носителя в отдельности или в виде „пятен“, состоящих из различного числа атомов Pd+Ag, расположенных самым различным образом, например, атомы палладия преимущественно в нижних слоях, а атомы серебра на поверхности или наоборот, атомы Pd и Ag в виде перемежающихся слоев и т. д. В зависимости от этого и образуются каталитически активные места, структуру которых точно представить трудно. Активность катализатора будет зависеть от числа каталитически активных мест (от величины активной поверхности) и их характера и способности адсорбировать реагирующие вещества и десорбировать продукты реакции.

Как показали данные по изучению кинетики гидрирования бензола на Pd—Ag/SiO₂ [2] и на Pd—Ag/C катализаторах (кинетику

реакции на них будет посвящена отдельная статья) энергия активации реакции практически не зависит от общего соотношения атомов Pd : Ag. Трудно представить, что независимо от исходного соотношения атомов Pd : Ag образующиеся активные места имеют одинаковый состав и структуру. Вернее всего, что активные места имеют и различный состав и различные структуры. Активным компонентом в указанных катализаторах является палладий. Ответственными за каталитический акт являются неспаренные *d*-электроны палладия. Спаривание *s*-электронов Ag с *d*-электронами Pd приводит к уменьшению числа *d*-электронов, но каталитический акт все же совершается за счет остающихся неспаренных *d*-электронов палладия. В этом случае энергия активации может остаться постоянной. Такая мысль уже высказывалась Вертом и Мосевичем при изучении Pd—Ag/C катализаторов для реакции распада муравьиной кислоты [4], Вертом и Твердовским—при изучении металлических Pd—Ag катализаторов в случае реакций гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [5] и разложения гипофосфита натрия [6]. Полученные нами данные также могут быть объяснены, исходя из этой концепции и могут служить ее подтверждением.

Что касается возможности образования „пятен“, а следовательно и активных мест той или иной структуры, состоящих из того или иного числа атомов Pd и Ag, то это должно зависеть от относительных скоростей адсорбции исходных солей палладия и серебра, что в свою очередь должно зависеть от абсолютных концентраций растворов солей Pd и Ag и их соотношения и сродства к носителям—адсорбентам (SiO_2 и C). При изменении концентраций исходных солей палладия и серебра, или при последовательном их нанесении на носитель, или в зависимости от рода носителей могут образоваться разные по составу и структуре активные места.

Исходя из вышесказанного можно конкретнее представить механизм образования катализаторов различных составов. Установлено, что при последовательном нанесении сначала палладия, затем серебра на поверхность как SiO_2 , так и угля, небольшие количества серебра подавляют активность катализаторов. При совместном нанесении палладия и серебра при сравнительно больших количествах палладия (1,0% от веса носителя) малые порции серебра также подавляют активность катализатора. Можно полагать, что при больших количествах палладия и больших соотношениях атомов Pd : Ag сначала преимущественно адсорбируется соль палладия, а поверх этой соли—соль серебра; таким образом получается картина, аналогичная последовательному нанесению сначала палладия, затем серебра и серебро подавляет активность катализатора. В случае малых содержаний палладия (0,2% от веса угля) разница в скоростях адсорбции солей палладия и серебра сглаживается и, наоборот, скорость адсорбции соли серебра относительно растёт. Таким образом, в нижнем слое оказывается преимущественно серебро, а поверх серебра—палладий. При

последовательном нанесении сначала серебра, затем палладия катализаторы получаются активными и по мере увеличения количества серебра активность катализаторов после горизонтальной площадки растёт, достигает максимума и затем снижается (кривая 2 на рисунке 1). При совместном нанесении палладия и серебра (кривая 1 на рисунке 1) наблюдается аналогичная картина. Это должно означать, что по мере увеличения количества серебра преимущественно адсорбируется последнее и палладий оказывается в верхних слоях над серебром; при этом получают активные катализаторы. При значительном количестве серебра адсорбция последнего происходит продолжительно и серебро начинает покрывать палладий; тогда активность катализатора начинает уменьшаться; отсюда и появление максимума активности.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса,
кафедра общей и неорганической химии

Поступило 23 III 1967

ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

VIII. Pd—Ag/C ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ՝
ԿԱԽՎԱԾ Pd ԵՎ Ag ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՀԱՋՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ա. Հ. ԱԼՁՈՒՋՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻՎՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հետադրույթած է ածխի վրա ադսորբույթած խառը Pd—Ag կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված պալադիումի և արծաթի ադսորբման հաջորդականությունից: Ցույց է տրված, որ Pd—Ag/C ադսորբցիոն կատալիզատորների ակտիվությունը կախված է ածխի մակերեսին պալադիումի և արծաթի նստեցման հաջորդականությունից: Հաստատված է, որ ածխի վրա նախ Ag, ապա Pd նստեցնելիս կատալիզատորների ակտիվությունը (պալադիումը հաստատուն՝ կրողի կշռի քանակի 0,20%-ի չափով) արծաթի քանակի ավելացման հետ, ինչպես և Pd-ի և Ag-ի համատեղ ադսորբման դեպքում, նախ մնում է հաստատուն, ապա աճում է և հասնելով առավելագույնի, նվազում է: Ածխի վրա նախ Pd, ապա Ag նստեցնելիս (պալադիումի մեծ պարունակությամբ՝ կրողի կշռի 10%-ի չափով) կատալիզատորի մեջ արծաթի քանակի մեծացման զուգընթաց, նրա ակտիվությունը նախ նվազում է, ապա աճելով հասնում է որոշ, ոչ մեծ առավելագույնի, որից հետո ընկնում է: Պալադիումի փոքր պարունակությունների դեպքում (0,20% ըստ կրողի կշռի) արծաթի ավելացումը համաչափորեն իջեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը:

Ենթադրվում է, որ դիտված երևույթները կապված են պալադիումի և արծաթի աղերի նստեցման արագությունների տարբերության հետ՝ կախված

լուծույթներում նրանց կոնցենտրացիայից: Այդ տեսանկյունով փորձ է արվում բացատրել կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման ընթացքը՝ կախված նրանց բաղադրության փոփոխումից:

Ցույց է տրված, որ կրողի տեսակը (SiO_2 , C և այլն) նշանակալի դեր է խաղում այդ կատալիզատորների ձևավորման և ակտիվության գործում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мавтикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. A. A. Алчуджан, М. А. Мавтикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
3. A. A. Алчуджан, М. А. Мавтикян, ЖФХ, 33, 1691 (1959).
4. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Тр. ГИПХ, 49, 244 (1962).
5. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Тр. ГИПХ, 46, 199 (1960).
6. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Тр. ГИПХ, 46, 257 (1960).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОВАРКИ СТЕКЛА

К. А. КОСТАНЯН

Показано значение величины и температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол для технологии электроварки. Показано, что для стекол качественным показателем саморазрегулирующей способности может служить также и производная $\frac{d\rho}{dT}$. Предложены уравнения для расчета $\frac{d\rho}{dT}$ стекол.

Обычные промышленные стекла при температурах их варки и освещения (в среднем 1350—1450°C) обладают удельной электропроводностью около 0,1—0,5 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое значение удельной электропроводности расплавленных стекол, как отмечает Пейшес [1], сыграло немаловажную роль в ускорении внедрения электроварки в производство стекла, т. к. создается возможность с помощью обычных промышленных трансформаторов подавать в ванну печи необходимое для процесса варки количество электроэнергии с применением напряжения порядка 127—220 вольт*.

При проектировании стекловаренных электрических печей удельная электропроводность расплавленного стекла является одним из важнейших параметров. Она входит в формулу для определения межэлектродного сопротивления. Последнее связано с удельной электропроводностью среды (расплавленного стекла) следующей формулой

$$R_0 = \frac{C}{z} \quad \text{или} \quad R_0 = \rho \cdot C. \quad (1)$$

Эта формула является универсальной и применяется для определения сопротивления электролитов вообще. Если печь рассматривать как некоторый сосуд, наполненный электролитом и снабженный электродами, то „С“—постоянная (при измерении удельной электропроводности—постоянная ячейки) зависит только от геометрии печи (ячейки)—от формы, величины и расположения электродов, и не зависит от свойств электролита и силы тока. Формула (1) дает не только форму зависимости между сопротивлением печи и удельным сопротивлением (удельной электропроводностью) стекломассы, но и устанавливает зависимость точности расчета сопротивления печи от точности определения удельного сопротивления. Чем точнее определено удельное сопротивление расплавленного стекла — ρ , тем точнее расчетное значение межэлектродного сопротивления. Однако в определении межэлектродного сопротивления печи участие удельного сопротивления не ограничивается вышеотмеченным. Во многих случаях удельная электропроводность расплавленного стекла служит для оп-

* В практике электроварки в настоящее время иногда приходится иметь дело с гораздо большими напряжениями (до 600 в.), что диктуется значением удельной электропроводности варящегося стекла и конструктивными особенностями самой печи.

ределения постоянной печи σ_c . Дело в том, что аналитические методы определения σ_c , исходя из геометрических размеров печи, известны лишь для простейших случаев. Так, например, для ванны прямоугольной формы с пристенными электродами σ_c можно определить по формуле Степаненко—Лурье:

$$\sigma_c = 0,6 \left[\frac{L}{2r_n} + \frac{1}{d_n} \left(L_0 + \sum_{k=1}^n L_k \right) \right], \quad (2)$$

где L , L_0 и L_k учитывают форму электродов, расстояние электродов от дна печи, поверхности стекломассы, влияние соседних стен и электродов [2]. В случае одной пары стержневых электродов σ_c можно определить по формуле Бореля-младшего [3]

$$\sigma_c = \frac{\ln \frac{d_p - r_c}{r_c} + \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 + \left[\frac{d_p}{2(h_r + r_c + h_1)} \right]^2 \right\}}{l_p \left[\arctg \frac{2(2h_r + r_c + h_1)}{d_p} + \arctg \frac{2(h_1 + r_c)}{d_p} \right]}. \quad (3)$$

Формула (3) справедлива только для определенных соотношений между отдельными конструктивными элементами печи. Для более сложных случаев конфигурации печи и расположения электродов нет соответствующих формул для расчета σ_c , и трудно представить существование формул для расчета σ_c при любой геометрии печи и электродов. Ввиду этого для определения σ_c для сравнительно сложного случая геометрии печи возникает необходимость моделирования печи. Одним из основных параметров физического подобия при электрическом моделировании с целью определения межэлектродного сопротивления является отношение удельных электропроводностей электролита модели и расплавленной стекломассы $\frac{\sigma_{\text{вл.}}}{\sigma_{\text{р. ст.}}}$.

Немногочисленные работы по моделированию стекловаренных электрических печей с целью определения межэлектродных сопротивлений сведены к моделированию электрического поля в предполагаемой конструкции печи с помощью холодного электролита, без учета наличия температурного градиента в стекломассе печи [4]. Так как величина этого градиента в электрических печах, в особенности между электродами, небольшая, то при таком моделировании с удовлетворительной для практики точностью можно получить действительное значение межэлектродного сопротивления в электропечах.

Большой практический интерес представляет контроль температуры стекломассы по межэлектродному сопротивлению при эксплуатации стекловаренных электрических печей. Этот способ контроля температуры с успехом был применен при эксплуатации почти всех опытных и опытно-промышленных печей, испытанных в ЕрНИИХИМе и на Ереванском электроламповом заводе (ЕЭЛЗ) [3].

Сочетанием полученных моделированием печи данных по межэлектродному сопротивлению и кривой температурной зависимости удельной электропроводности расплавленного стекла можно определить температуру во многих частях печи, где непосредственное измерение ее связано с затруднениями. Этот способ контроля температуры, предложенный Мелик-Ахназаряном [4], особенно важен при работе с глубинными печами. Опыт работы печи № 5 ЕрНИИХИМа [3] показал, что с помощью моделирования электропечей с холодными электролитами можно с точностью до 5% определить межэлектродное сопротивление [4].

Однако значение удельной электропроводности расплавленных стекол для технологии электроварки не ограничивается вышеотмеченным. Одним из важных факторов при выборе электрооборудования, типа конструкции печи, а также при эксплуатации электропечи

является температурная зависимость электропроводности стекла, определяющая его так называемую саморазрегулирующую способность. Последняя выражается в нарастающем повышении (или понижении) мощности печи при заданном межэлектродном напряжении вследствие снижения (или повышения) сопротивления стекломассы, если подаваемая в печь первоначальная мощность на некоторую величину отличается от номинальной мощности. Для иллюстрации влияния температурного хода проводимости стекломассы на изменение мощности печи рассмотрим электрическую стекловаренную печь при холостом ходе, т. е. при прекращении выработки и загрузки новых порций шихты. При таком режиме электрическая мощность печи — W_0 расходуется на покрытие теплопотерь — $\frac{dQ}{d\tau}$, т. е.

$$-\frac{dQ}{d\tau} = W_0 = \frac{V_0^2}{R_s}, \quad (4)$$

где V_0 — межэлектродное напряжение и R_s — сопротивление при нормальном режиме печи. Рассмотрим случай, когда по какой нибудь причине (отключение, авария или отклонение от нормального режима) нарушено равновесие (4). При этом происходит некоторое охлаждение стекломассы (принимая, что в рассматриваемом случае $\frac{dQ}{d\tau} = \text{const}$). При восстановлении первоначального значения межэлектродного напряжения V_0 мощность печи будет отличаться от нормальной вследствие повышения сопротивления стекломассы

$$W = \frac{V_0^2}{R'_s} < W_0, \quad (5)$$

где R'_s — межэлектродное сопротивление. Разность $W_0 - W$ с течением времени будет изменяться в зависимости от температурной функции межэлектродного сопротивления. Учитывая уравнение (1), можно написать

$$W = \frac{V_0^2}{C^a} x. \quad (6)$$

Уравнение (6) говорит о непосредственной связи между проводимостью стекломассы и мощностью печи, или

$$\frac{dW}{dT} = \frac{V_0^2}{C^a} \frac{dx}{dT}. \quad (7)$$

Уравнение (7) более наглядно показывает связь между саморазрегулирующей способностью расплава и температурной зависимостью его электропроводности. Для полноты и ясности рассмотрим три случая температурной зависимости электропроводности расплава и влияние

этой зависимости на мощность печи: в первом $\frac{dx}{dT} < 0$, во втором

$\frac{dx}{dT} = 0$ и в третьем $\frac{dx}{dT} > 0$. В первом случае снижение темпера-

туры печи приводит к увеличению проводимости, что согласно уравнению (6) приводит к увеличению мощности печи — W . Увеличение мощности в свою очередь вызовет повышение температуры и, следовательно, снижение электропроводности и этот процесс будет происходить до установления равновесия, когда $W = W_0 = -\frac{dQ}{dx}$. Таким

образом, расплав, характеризующийся отрицательным коэффициентом $\frac{dx}{dT} < 0$, будет оказывать саморазрегулирующее влияние на мощность печи.

Нетрудно заметить, что во втором случае, когда температурный коэффициент электропроводности равен нулю, снижение температуры не будет вызывать изменения мощности печи.

В третьем случае ($\frac{dx}{dT} > 0$) снижение температуры ведет к снижению проводимости стекломассы и, следовательно, согласно (6)—понижению мощности печи W . Так как в рассматриваемом нами случае теплотери приняты постоянными и равными первоначальной мощности печи при холостом ходе, то разность $W_0 - W$ будет положительной и будет носить нарастающий характер. Скорость увеличения этой разности, т. е. скорость снижения мощности печи, при прочих постоянных условиях будет зависеть от величины $\frac{dx}{dT}$: чем она больше, тем быстрее происходит снижение мощности печи. Таким образом, расплав, характеризующийся положительным температурным коэффициентом, оказывает саморазрегулирующее влияние на мощность печи.

Критерием саморазрегулирующей способности стекол по Борелю служит угол между осью абсцисс и касательной к кривой температура — удельное сопротивление, проведенной при данной температуре — α_{cr} [5]. Графический способ определения α_{cr} , предложенный Борелем, требует обязательного соблюдения определенного масштаба кривой температура—удельное сопротивление. Более рациональным следует признать аналитический способ определения α_{cr} , зная, что

$$\alpha_{cr} = \arctg \frac{d\rho}{dT} \quad (8)$$

Величину $\frac{d\rho}{dT}$ можно определить исходя из температурной зависимости удельного сопротивления расплавленного стекла, которая,

как известно, дается рядом уравнений [6], [7]. Если исходить из уравнения простой экспоненты

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

или (9)

$$\rho = \frac{1}{A'} e^{\frac{B'}{T}},$$

где

$$B = B' \lg e \quad \text{и} \quad A' = 10^4,$$

то

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{B'}{A'} \frac{1}{T^2} e^{\frac{B'}{T}} \quad (10)$$

или

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{2,3B}{T^2} \rho. \quad (11)$$

Для нахождения $\frac{d\rho}{dT}$ можно исходить и из других формул температурной зависимости электропроводности. Например, если исходить из формулы Евстропьева

$$\lg x = a - \frac{b}{T}, \quad (12)$$

то тогда

$$\frac{d\rho}{dT} = -\frac{4,6b}{T^2} \rho. \quad (13)$$

Следует отметить, что принятый Борелем „критерий“ саморазрегулирующей способности— $\alpha_{ст}$ является чисто качественным. С этой точки зрения более удобным необходимо признать не $\alpha_{ст}$, а $\frac{d\rho}{dT}$, которая также характеризует саморазрегулирующую способность стекла. В последнем случае также можно исходить из отношения $\frac{d\rho}{dT} \Big| \frac{d\rho_{ст}}{dT}$, как это предлагает Борель для углов $\alpha_{ст}$ и $\alpha_{ст}$, т. е. $\frac{\alpha_{ст}}{\alpha_{ст}}$.

Нетрудно заметить, что в случае применения уравнения (11) отношение $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$ будет

$$\frac{d\rho}{d\rho_{ст}} = \frac{B}{B_{ст}} \frac{\rho}{\rho_{ст}}, \quad (14)$$

где B , $B_{ст}$, ρ и $\rho_{ст}$ — соответственно коэффициенты уравнения (9) и значения удельных сопротивлений исследуемого и эталонного стекол.

Если в уравнение (14) подставить значение $B_{\text{эТ}}$, определенное исходя из данных Бореля по температурной зависимости удельного сопротивления эталонного стекла, то получим

$$\frac{d\rho}{d\rho_{\text{эТ}}} = \frac{B}{2889,7} \frac{\rho}{\rho_{\text{эТ}}}. \quad (15)$$

$\rho_{\text{эТ}}$ можно определить из уравнения

$$\lg \rho_{\text{эТ}} = -1,207 + \frac{2889,7}{T}. \quad (16)$$

Значения постоянных этого уравнения рассчитаны нами на основании данных Бореля.

Недавно Андрусечко [8] предложил „новый критерий“ саморазрегулирующей способности стекол

$$\frac{d\rho}{\rho dT} \quad \text{или} \quad \frac{\rho'}{\rho}.$$

Проверку этого критерия лучше всего производить с помощью стекол, характеристику электроварки которых мы имеем. В таблице приведены значения $\frac{d\rho}{dT}$, $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{эТ}}}$, $\frac{\rho'}{\rho}$, $\frac{d\rho}{d\rho_{\text{эТ}}}$ для трех стекол С89-1

Таблица

Стекла	R ₂ O		Р ₁₃₀₀ Ом·см	$-\frac{d\rho}{dT}$	$\frac{\alpha}{\alpha_{\text{эТ}}}$	$\frac{d\rho}{d\rho_{\text{эТ}}}$	$-\frac{\rho'}{\rho}$
	Na ₂ O	K ₂ O					
С89-1	16,1	1,0	3,9	0,012	1,0	1,0	0,0030
С49-1	8,7	—	14,2	0,040	3,5	3,3	0,0028
Бесщелочное	0,5	—	15,2	1,050	69,0	86,2	0,0069
Эталонное	15,0	—	4,3	0,012	1,0	1,0	0,0028

(электроколбочное стекло № 2), С49-1 (3С—5Na) и бесщелочного стекла. Исходя из опыта их варки на протяжении ряда лет в ЕрНИИХИМ, эти стекла по саморазрегулирующей способности можно качественно характеризовать следующим образом: стекло С89-1—нормальная, стекло С49-1—значительная, стекло бесщелочное—очень сильная. Такую характеристику можно дать этим стеклам, исходя из кривых температурной зависимости их удельного сопротивления, приведенных на рисунке. Из данных таблицы видно, что показатели $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{эТ}}}$ и $\frac{d\rho}{d\rho_{\text{эТ}}}$ по своим величинам качественно правильно характеризуют саморазрегулирующую способность стекол. Одновременно, как это видно из данных таблицы, показатель $\frac{\rho'}{\rho}$ не дает качественного соответствия с саморазрегулирующей способностью стекол. Так,

например, исходя из полученных данных (см. таблицу) по $\frac{\rho'}{\rho}$ стекла С88-1 и С49-1 должны иметь одинаковую саморазрегулирующую способность, что не соответствует наблюдаемому на практике.

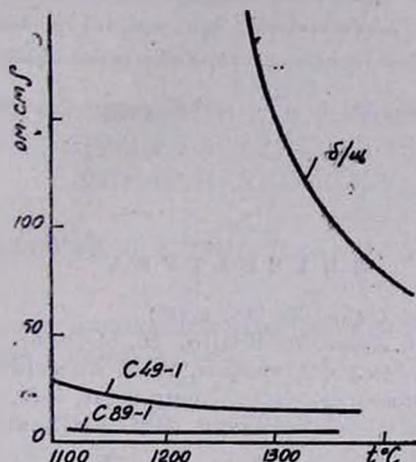


Рис. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол С89-1, С49-1 и бесщелочного алюмоборосиликатного.

Таким образом, вышеизложенное показывает, что выдвигаемый нами показатель $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$ качественно соответствует предлагаемому Борелем соотношению $\frac{\alpha}{\alpha_{ст}}$; при этом дается уравнение для аналитического определения величины $\frac{d\rho}{d\rho_{ст}}$, исходя из температурной зависимости электропроводности расплавленных стекол.

Ереванский научно-исследовательский институт химии Министерства химической промышленности СССР

Поступило 26 I 1967

ՀԱՎԱՍՏ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ԱՊԱԿՈՒ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Հարված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը որոշիչ դեր է կատարում էլեկտրահաղման վառարանների նախաքծման և շահագործման ժա-

մանակ: Ապակիների $\frac{d\alpha}{dT}$ ֆակտորը դրական է և այդ հանգամանքը պայմանավորում է նրանց «ինքնապակարգավորումը»: Վերջինս կայանում է վառարանի հզորության հարաճուն փոփոխությունում, երբ տրված էլեկտրական հզորությունն անվանական հզորությունից տարբեր է: Ճույց է տրված, որ որպես «ինքնապակարգավորման» որակական ցուցանիշ α -ի հետ մեկտեղ կարելի է ոգտագործել և $\frac{d\varphi}{dT}$ ածանցյալը: Վերջինի համար արտածված է բանաձև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Peysnes, J. Soc. Glass. Techn., 32, 399, (1948).
2. М. Г. Степаненко, В. М. Лурье, Тр. ВНИИС, 36, 51 (1956).
3. М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. А. Костянян, С. О. Налчаджян, Е. А. Ерзнкян, Электроварка стекла, Армгосиздат, 1962, Ереван.
4. А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. М. Татевосян, Изв. АН АрмССР (техн. науки), 12, 47 (1959).
5. E. Borel, J. Soc. Glass. Techn., 34, 238 (1950).
6. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1956, Москва.
7. К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 471 (1966).
8. A. Andrusieczko, Szkio i ceramika, 16, 209 (1965).

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Е. Н. АТАНАСЯН, Е. В. ТУМАНОВА и О. А. ЧАЛТЫҚЯН

Исследовано влияние природы некоторых растворителей и их бинарных смесей на скорость растворения поливинилацетата.

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние температуры и молекулярного веса на скорость растворения поливинилацетата (ПВА) в метаноле, метилацетате и этилацетате.

Представлялось интересным изучить влияние более широкого ряда растворителей и их бинарных смесей на скорость растворения ПВА.

В этой области в литературе данных не имеется.

Были исследованы скорости растворения ПВА в восьми растворителях и их бинарных смесях. Известно, что скорость растворения полимеров в основном определяется скоростью проникновения молекул растворителя в фазу полимера. Скорость же проникновения, при прочих равных условиях, зависит от размера частиц растворителя и его вязкости. Естественно было ожидать, что в жидкостях с большим внутренним трением скорость растворения должна быть значительно меньше.

Скорость растворения ПВА определялась по изменению показателя преломления раствора во времени с помощью интерферометра ИТР-2 при температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}$. Для растворения были взяты фракции ПВА, молекулярный вес которых определялся вискозиметрически в метаноле и рассчитывался по формуле: $[\eta] = 3,14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6}$. Растворители тщательно очищались согласно прописи [2]. Подробное описание методики определения скорости растворения ПВА приведено в работе [1].

Проведенные опыты показали, что по мере увеличения вязкости растворителя скорость растворения фракции ПВА с молекулярным весом 158100 уменьшается, что видно из данных таблицы 1.

Таблица 1

Растворитель	Вязкость в сп-х при 20° (η)	Скорость растворения в единицах изменения показателя преломления в минуту (W)
Ацетон	0,322	196,0
Метилацетат	0,362 при 25°	188,3
Этилацетат	0,454	144,0
Пропилацетат	0,585	72,5
Метанол	0,598	68,0
Бутилацетат	0,734	47,5
Амилацетат	0,924	20,7
Этанол	1,215	4,0

Определения скорости растворения ПВА в бинарных смесях растворителей показали, что в смесях типа спирт—сложный эфир, скорость растворения не аддитивна: при определенной доле эфира в смеси кривая проходит через максимум (см. рис. 1а и 2а). Интересно,

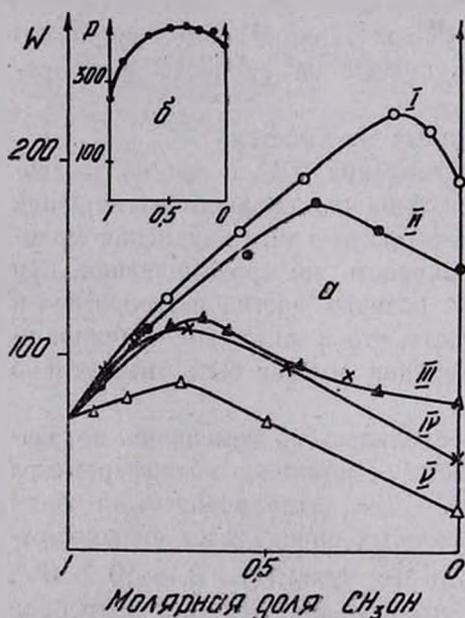


Рис. 1а. Скорость растворения ПВА ($M=158100$) при 20°C для систем: метанол—метилацетат (I), метанол—этилацетат (II), метанол—пропилацетат (III), метанол—бутилацетат (IV) и метанол—амилацетат (V). б—Давление пара двойной жидкой системы метанол—метилацетат при 39,76°C.

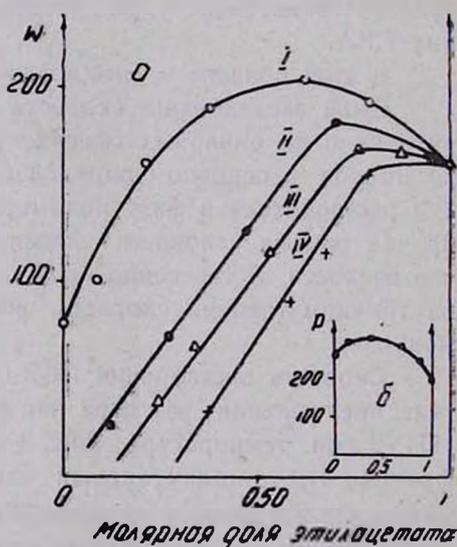


Рис 2а. Скорость растворения ПВА ($M=113900$) при 20°C для систем: метанол—этилацетат (I), этанол—этилацетат (II), *n*-пропанол—этилацетат (III), *n*-бутанол—этилацетат (IV). б—Давление пара двойной жидкой системы метанол—этилацетат при 39,76°C.

что аналогичные отклонения от аддитивности наблюдаются также в давлениях паров тех же пар жидкостей в зависимости от состава

смеси (положительное отклонение от закона Рауля) (рис. 1б, 2б) [3]. Наибольшая скорость растворения ПВА в исследованных нами парах спирт—сложные эфиры наблюдается в смеси метанол—метилацетат и падает при переходе от метилацетата к амилацетату (рис. 1а). Точки, соответствующие максимальной скорости растворения, лежат на одной прямой и при переходе от метилацетата к амилацетату перемещаются в сторону спирта. В случае смесей спирты—этилацетат максимумы кривых также лежат на одной прямой (рис. 2а), но при переходе от метанола к нормальному бутанолу максимумы смещаются в сторону сложного эфира.

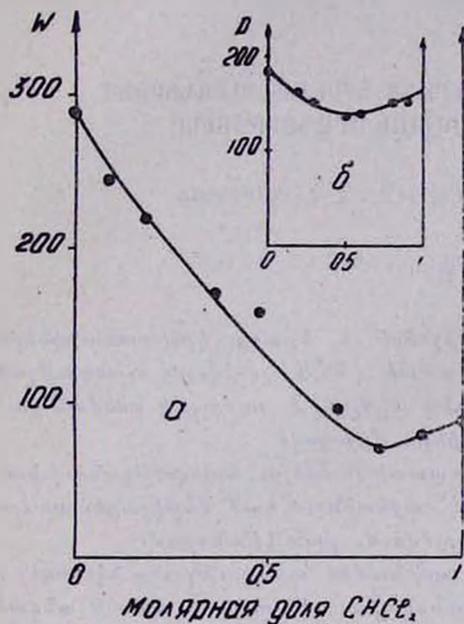


Рис. 3. Кривые зависимости скорости растворения ПВА с $M=113900$ (а) и давления пара (б) от состава для бинарной системы ацетон—хлороформ при 20°C .

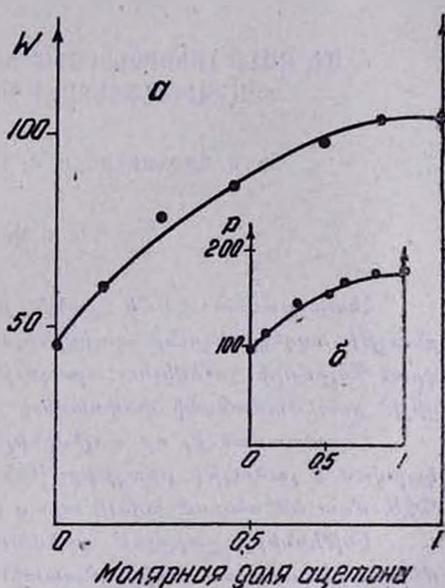


Рис. 4. Кривые зависимости скорости растворения ПВА с $M=185600$ (а) и давления пара (б) от состава для бинарной системы метанол—ацетон при 20°C .

Естественно было ожидать, что в смесях двух жидкостей с отрицательным отклонением от закона Рауля скорость растворения полимера также проявит отрицательное отклонение от аддитивности. Из литературных данных [4] следует, что примером такой бинарной системы может служить смесь хлороформа (А) и ацетона (В) (рис. 3б). Согласно Долезалеку [5], в рассматриваемой системе образуются сложные молекулы типа АВ. Действительно, кривая скорости растворения в зависимости от состава смеси, полученная нами для фракции ПВА с молекулярным весом 113900, также проходит через минимум (рис. 3а).

Были измерены скорости растворения в смесях метанол—ацетон и этанол—ацетон. Эти растворы характеризуются тем, что они прояв-

ляют малое положительное отклонение от закона Рауля (без экстремума). Кривые зависимости скорости растворения от состава смеси и в этом случае вполне соответствуют кривым упругости пара над растворами различного состава (см. рис. 4а и 4б).

Таким образом, нами установлено, что для всех трех типов бинарных смешивающихся растворителей диаграммы скорость растворения ПВА—состав смеси соответствуют диаграммам упругость пара—состав бинарной смеси растворителей.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 30 V 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԵՐԿԽԱՆՈՆՈՒՐՂՆԵՐՈՒՄ
ՊՈԼԻԻԼԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Ն. ԱՔԱՆԱՍՅԱՆ, Ե. Վ. ՅՈՒՄԱՆՈՎԱ և Ն. Չ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է մի քանի լուծիչների և նրանց երկխառնուրդների բնույթի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի (ՊՎԱ) լուծվելու արագության վրա: Պոլիմերի լուծվելու արագությունը որոշվել է լուծույթի բեկման ցուցիչի՝ ըստ ժամանակի փոփոխվելը չափելու միջոցով:

Հաստատված է, որ պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունը խիստ կախված է լուծույթի բնույթից: Օրինակ՝ ացետոնում կամ մեթիլացետատում ՊՎԱ մոտ 50 անգամ ավելի արագ է լուծվում, քան էթանոլում:

Էսթերների շարքում լուծվելու ամենամեծ արագությունը նկատվել է մեթիլացետատում. ամիլացետատին անցնելիս այն ընկել է մոտ 9 անգամ (աղյուսակ 1):

Սպիրտ-էսթերներ և էսթեր-սպիրտներ երկխառնուրդներում ՊՎԱ լուծվելու արագությունը խառնուրդի բաղադրության հետ աղիտիվորեն չի փոփոխվում և խառնուրդում էսթերի որոշակի բաժնի դեպքում դիտվում է պոլիմերի լուծվելու առավելագույն արագություն (նկ. 1ա, 2ա):

Ացետոն-ջրաֆորմ խառնուրդներում ջրաֆորմի մոլային բաժնի մեծացման հետ ՊՎԱ լուծվելու արագության կորագիծն անցնում է նվազագույնով, այսինքն ցուցաբերում է բացասական շեղում աղիտիվությունից (նկ. 3ա), իսկ մեթանոլ-ացետոն և էթանոլ-ացետոն խառնուրդներում՝ փոքր դրական շեղում աղիտիվությունից, առանց էքստրեմումի (նկ. 4ա): Միաժամանակ հաստատված է, որ ՊՎԱ-ի լուծվելու արագություն-լուծույթի բաղադրություն կախման կորագծերը բոլոր չորս տիպի խառնուրդների դեպքում լրիվ համապատասխանում են նույն լուծիչների երկխառնուրդների գոլորշիների ճնշում-խառնուրդի բաղադրություն կախման դիագրամներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 19, 396 (1966).
2. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.
3. *C. Bredig, R. Bayer*, Z. Phys. Chem., 130, 15 (1927).
4. *J. Lawidzki*, Z. Phys. Chem., 35, 129 (1900).
5. *F. Dolezalek*, Z. Phys. Chem., 64, 728 (1908); 71, 191 (1910).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
 ВАНАДИЯ (V), И ВОЛЬФРАМА (VI) В СРЕДЕ СОЛЯНОКИСЛЫХ
 РАСТВОРОВ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН и М. М. АТУРЯН

Изучено поведение ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама методом восходящей тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия. В качестве растворителя применялась смесь некоторых алифатических одноатомных спиртов с концентрированной соляной кислотой. Показано, что добавление соляной кислоты к метиловому, этиловому, пропиловому и изопропиловому спиртам повышает R_f всех ионов, но в разной степени. Максимальное значение R_f для этих ионов наблюдается при отношении 1:3. Для этилового пропилового и изопропилового спиртов наблюдается дифференциация лишь при наличии 10 мл кислоты. В этих условиях можно отделить рений от молибдена и ванадия, но не молибден от ванадия как в отсутствии, так и в присутствии соляной кислоты, так как пятна ионов частично перекрываются.

Применяемые методы разделения и идентификации редких элементов на тонких слоях носителей основаны на использовании некоторых комплексообразующих лигандов в сочетании с органическими растворителями и различными кислотами.

Разработаны методы разделения U (VI), Mo (VI) и других элементов путем хроматографирования на пластинках, покрытых силикагелем с гипсом, при применении в качестве растворителя подкисленного раствора комплексообразующего лиганда триизооктиламина с этиловым эфиром и этилацетатом [1a]. В растворах этилового эфира, находящихся в равновесии с 1 М раствором серной кислоты, смесь молибдена и урана разделяется очень легко, а в среде 5 М HNO_3 достигается селективное отделение молибдена от многих катионов [16]. Микроколичества ванадия, молибдена и вольфрама были также разделены в системах, содержащих спирт с комплексообразующим лигандом 3% H_2O_2 в присутствии азотной кислоты [2].

Ранее нами была исследована [3] применимость некоторых безводных и водно-смешанных одноатомных спиртов для разделения и идентификации рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации водородных ионов на дифференцирующее действие растворов спиртов в условиях отсутствия комплексообразующего лиганда.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с 0,5 мм слоем мелкого порошка продажной окиси алюминия для хроматографии, активностью не менее второй степени. Окись алюминия наносили на пластинку в виде незакрепленного слоя.

На стартовой линии, на расстоянии 2 см с одного конца пластинки с помощью микрошприца наносили 4—5 мкг ионов отдельных элементов, а также смеси пар, близких по свойствам $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{VO}_3^- - \text{WO}_4^{2-}$. Слой погружали в систему растворителей спирт—концентрированная соляная кислота и после перемещения растворителя на 10 см от старта, пластинка высушивалась, проявлялась и определялись R_f указанных ионов.

С целью выявления новых, более чувствительных проявителей, нами было испытано несколько веществ, в том числе водные растворы сульфида натрия, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого, уксуснокислые растворы иодида калия, диэтилтиокарбамата натрия, малахитовой зелени, а также раствор тиосалициловой кислоты в присутствии 20% солянокислого раствора хлористого олова. Универсальными свойствами обладают растворы красной кровяной соли, малахитовой зелени и кристаллического фиолетового. При применении последних двух реактивов по причине их собственной окраски на слое видны только следы ионов на окрашенном фоне. Лучшим из опробованных проявителей является красная кровяная соль; пластинки сначала опрыскиваются 20%-ным солянокислым раствором хлористого олова, а затем 10%-ным водным раствором красной кровяной соли.

Полученные результаты и их обсуждение

Для исследования влияния водородных ионов на разделяемость элементов, которая зависит от формы пятна и величины R_f , нами были поставлены опыты с применением в качестве растворителей смесей спиртов с концентрированной соляной кислотой с переменными соотношениями. Полученные данные представлены в виде графиков на рисунках 1—4. Из графиков видно, что добавление соляной кислоты к растворам метилового, этилового, пропилового и изопропилового спиртов повышает R_f всех ионов, но в разной степени. При отношении спирт:концентрированная кислота 3:1 резко увеличивается R_f рения, молибдена, ванадия. Максимальное значение для этих элементов наблюдается при отношении 1:3. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты не изменяет R_f указанных элементов. В подкисленных растворах метилового спирта дифференцирующего свойства соляной кислоты недостаточно для количественного разделения рения, молибдена и ванадия, так как при всех соотношениях спирт—кислота ΔR_f указанных элементов меньше 0,15 единиц. Для

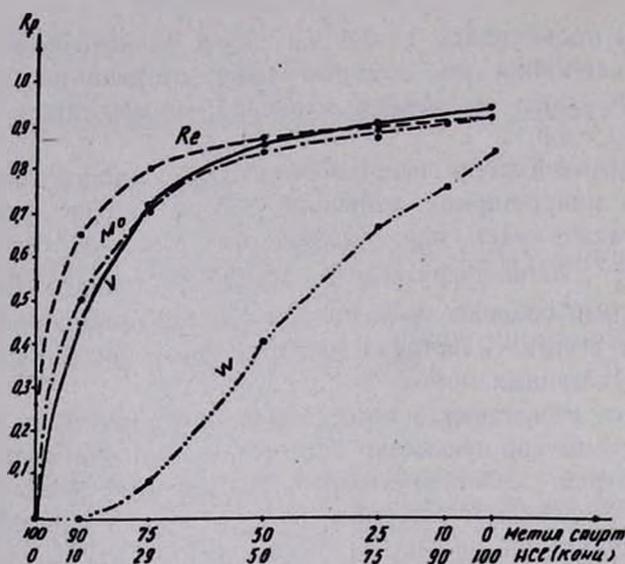


Рис. 1. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя метиловый спирт — HCl (конц.).

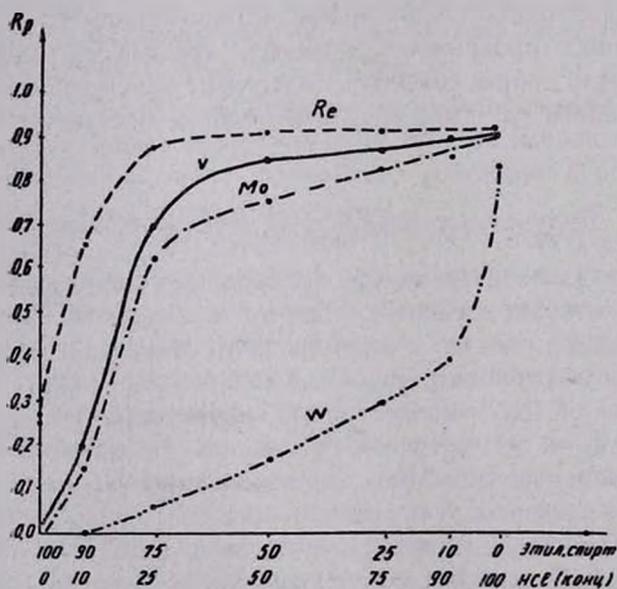


Рис. 2. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя этиловый спирт — HCl (конц.).

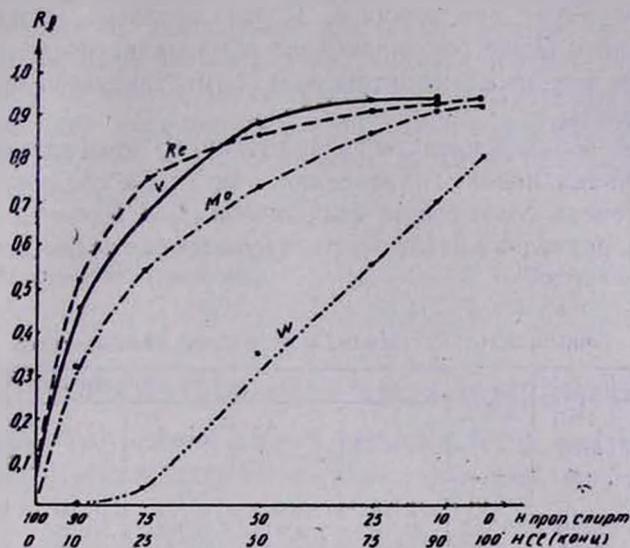


Рис. 3. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя пропиловый спирт — HCl (конц.).

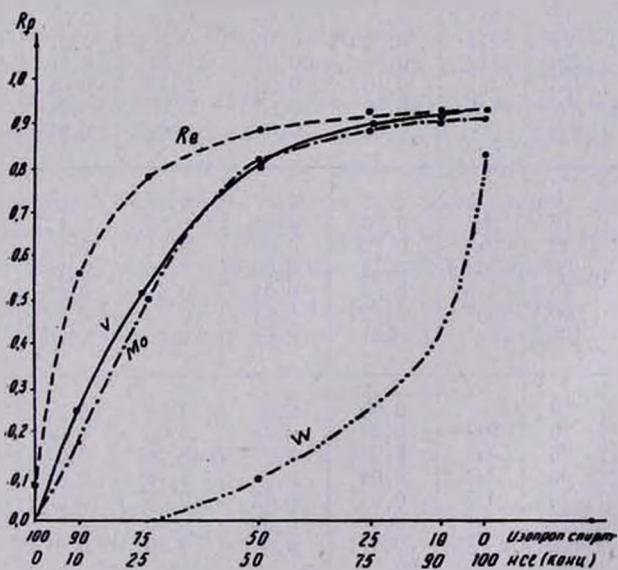


Рис. 4. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама от состава растворителя изо-пропиловый спирт — HCl (конц.).

этилового, пропилового и изопропилового спиртов наблюдается дифференциация лишь при наличии 10 мл кислоты. В этих условиях можно отделить рений от молибдена и ванадия, но не молибден от ванадия. Для перемещения пятна вольфрама требуется больше 25 мл соляной кислоты.

Влияние соляной кислоты на величину R_f этих элементов объясняется действием ионов гидроксония, так как последние по разному изменяют степень сольватации этих ионов. Для большей наглядности в таблице 1 приведена зависимость ΔR_f элементов от состава растворителей.

Зависимость ΔR_f элементов от состава растворителей

Таблица 1

Спирт		Конц. HCl, мл	спирт HCl	ΔR_f элементов					
назва-ние	объем, мл			Re—Mo	Re—V	Re—W	V—Mo	V—W	Mo—W
метилловый	100	0	—	0,26	0,26	0,26	0,00	0,00	0,00
	90	10	9:1	0,15	0,21	0,65	0,06	0,44	0,50
	75	25	3:1	0,10	0,09	0,72	0,01	0,63	0,62
	50	50	1:1	0,03	0,01	0,47	0,02	0,46	0,44
	25	75	1:3	0,02	0,01	0,23	0,03	0,24	0,21
	10	90	1:9	0,01	0,01	0,16	0,00	0,15	0,15
	0	100	—	0,00	0,01	0,09	0,01	0,10	0,09
этиловый	100	0	—	0,28	0,28	0,28	0,00	0,00	0,00
	90	10	9:1	0,51	0,46	0,66	0,05	0,20	0,15
	75	25	3:1	0,25	0,18	0,82	0,07	0,64	0,57
	50	50	1:1	0,16	0,07	0,75	0,09	0,68	0,59
	25	75	1:3	0,10	0,06	0,63	0,04	0,57	0,53
	10	90	1:9	0,06	0,02	0,52	0,04	0,50	0,46
	0	100	—	0,00	0,00	0,09	0,00	0,09	0,09
пропиловый	100	0	—	0,07	0,07	0,07	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,20	0,07	0,52	0,12	0,43	0,32
	75	25	3:1	0,22	0,09	0,71	0,13	0,62	0,49
	50	50	1:1	0,12	0,03	0,50	0,15	0,53	0,38
	25	75	1:3	0,07	0,01	0,37	0,08	0,38	0,30
	10	90	1:9	0,02	0,01	0,24	0,02	0,20	0,22
	0	100	—	0,01	0,01	0,09	0,00	0,10	0,10
изопропиловый	100	0	—	0,08	0,08	0,08	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,38	0,31	0,56	0,07	0,25	0,18
	75	25	3:1	0,28	0,27	0,78	0,01	0,51	0,50
	50	50	1:1	0,04	0,07	0,78	0,03	0,70	0,73
	25	75	1:3	0,02	0,02	0,65	0,04	0,63	0,77
	10	90	1:9	0,02	0,01	0,50	0,01	0,51	0,52
	0	100	—	0,01	0,00	0,10	0,01	0,10	0,09

Как видно из таблицы, в растворах чистых спиртов отделение рения от молибдена и ванадия оказывается возможным только при использовании в качестве растворителя метанола и этанола. Величина $\Delta R_{f_{\text{Re—Mo}}}$ и $\Delta R_{f_{\text{Re—V}}}$ для пропанола и изопропанола меньше 0,1, что недостаточно для разделения, хотя это вполне достаточно для их

обнаружения. За исключением метанола отделяемость рения от молибдена, ванадия и вольфрама происходит лучше в присутствии 10 мл, а иногда даже 25 мл соляной кислоты в 100 мл смеси.

Практически невозможным оказалось в изучаемых нами системах растворителей количественное разделение молибдена и ванадия, как в отсутствии, так и в присутствии кислоты, так как зоны ионов частично перекрываются.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 2 VIII 1966

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՍ

II. ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI)
ՐԱԺԱՆՈՒՄՆ ՈՒ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄԸ ՄԳԻՐՏԵՆԻ ԱՂԱՔՔՎԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով ալլոմինիումի չամրացված շերտի վրա ուսումնասիրված է ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի վարքը: Որպես լուծիչ կիրառված են մի քանի ալիֆատիկ միատոմ սպիրտների և խիտ աղաթթվի խառնուրդները: Հաստատվել է, որ աղաթթվի ավելացումը մեթիլալին, էթիլալին, պրոպիլալին և իզոպրոպիլալին սպիրտներին մեծացնում է ուսումնասիրվող իոնների R_f , սակայն տարբեր շափով: R_f -ի առավելագույն արժեքը դիտվել է այդ խառնուրդի 1:3 հարաբերության դեպքում: Էթիլալին, պրոպիլալին, իզոպրոպիլալին սպիրտների համար R_f -ի արժեքների դիֆերենցիացիա է նկատվում միայն 10 մլ թթվի առկայության դեպքում: Այս պայմաններում կարելի է բաժանել ռենիումը մոլիբդենից և վանադիումից, բայց ոչ մոլիբդենը վանադիումից, քանի որ վերջինի իոնների բծերը մասամբ ծածկում են իրար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Markl, F. Hecht, Mikrochim. Acta. № 5—6, a) 889 6) 970 (1963).
2. Wu, Meng-Yen, J. Lanchow Univ., № 1, 67 (1965). ԲՋՄ 1966, № 12, 561.
3. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, (1967).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.316.4

ПРЕВРАЩЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ
 ЦИГЛЕРА—НАТТА

Г. А. ЧУХАДЖЯН и Т. Ш. МИГРАНЯН

Приведены данные о превращениях винил- и изопропенилацетиленов на катализаторе, состоящем из $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$. Основным продуктом полимеризации винилацетиленов является смесь 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов: однако, в зависимости от условий полимеризации, реакцию можно направлять в сторону образования линейного полимера.

Понижение температуры до $-10^\circ C$ благоприятно сказывается на выходе циклического тримера винилацетиленов. Найдена зависимость между условиями полимеризации и направленностью реакции. Полимеризация изопропенилацетиленов протекает в основном в сторону образования изомерных триизопропенилбензолов.

Известно, что ацетилен и его производные способны полимеризоваться на катализаторах Циглера-Натта, давая, как линейные полимеры, так и тримеры циклической структуры [1]. Однако связь между условиями полимеризации и направленностью реакции в сторону образования одной из полимерных форм до сих пор не установлена.

В предыдущей работе нами на примере полимеризации ацетиленов на катализаторе $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$ была предпринята попытка найти корреляцию между условиями реакции и выходом бензола и поливинилена [2].

Согласно литературным данным, винилацетилен, в отличие от ацетиленов, проявляет ярко выраженную тенденцию к циклической тримеризации [3]. На образование полимера винилацетиленов, наряду с тримером, в литературе нет указания: поэтому закрепилось представление, что винилацетилен на катализаторах Циглера-Натта способен только к циклической полимеризации.

Подробное изучение полимеризации винилацетиленов на катализаторе $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$ показало, что доминирующим, действительно, является процесс тримеризации, однако в определенных условиях течение реакции в сторону образования поливинилацетиленов становится заметным.

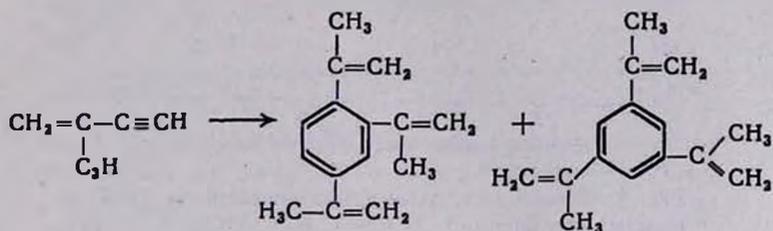
Сказанное выше побудило нас детально изучить полимеризацию винилацетиленов, преследуя цель найти связь между условиями полимеризации и выходом полимерных форм винилацетиленов. Кроме того, при подборе структур, могущих дать полупроводниковые полимеры, наше внимание привлек тример винилацетиленов—тривинилбензол.

Трехмерная структура его полимера после сшивки углеродными мостиками, не превышающими цепь сопряжения, должна была при-

вести к плотной пространственной сетке углеродных связей, имеющей максимальную концентрацию легко возбуждаемых π -электронов и большую стабильность носителей тока.

Как было показано в сообщении [4], окисленный, а затем пиролизированный политривинилбензол, действительно, оказался органическим полупроводником с весьма хорошими показателями проводимости. Поэтому, одновременно мы преследовали цель — подобрать оптимальные условия получения тривинилбензола, поскольку рекомендованная в литературе методика [3] плохо воспроизводима*.

С переходом от винилацетилена к изопропенилацетилену тримеризация протекает вяло. Основным продуктом реакции является смесь 1,2,4- и 1,3,5-триизопропенилбензолов.



Образование полимера в этом случае не наблюдается.

В первой серии опытов изучалась зависимость выхода тривинилбензола от состава циглеровского катализатора, поскольку известно, что соотношение компонентов катализатора оказывает решающее влияние на течение процесса. Соотношение Al/Ti варьировалось в широком интервале — от 1:1 до 10:1. Опыты проводились при температуре -10°C и прерывались после четырех часов перемешивания. При варьировании соотношения Al/Ti количество TiCl_4 оставалось постоянным (равным 0,0037 моля на моль винилацетилена) и менялось количество триизобутилалюминия. Как видно из рисунка 1, оптимальным для получения тривинилбензола является соотношение $\text{Al/Ti}=3,25$; выше и ниже этого соотношения выход тривинилбензола резко снижается. Выход же твердого линейного полимера при этой температуре независимо от соотношения Al/Ti (от 1:1 до 10:1) очень незначителен и составляет 2—4% от веса винилацетилена.

На рисунке 2 приведены данные по зависимости выхода тривинилбензола от продолжительности опыта. После четырехчасового, до проверенного 20-часового перемешивания, выход тривинилбензола практически не меняется. Оптимальное количество катализатора, как и в случае полимеризации ацетилена, довольно высокое и составляет в среднем от 6 до 8 весовых процентов в пересчете на винилацетилен. Выход тривинилбензола (при температуре -10° и соотношении

* Все наши попытки воспроизвести методику тримеризации винилацетилена описанную Гувером [3], были безуспешными. Выход тривинилбензола (в толуоле) не превышал 15%.

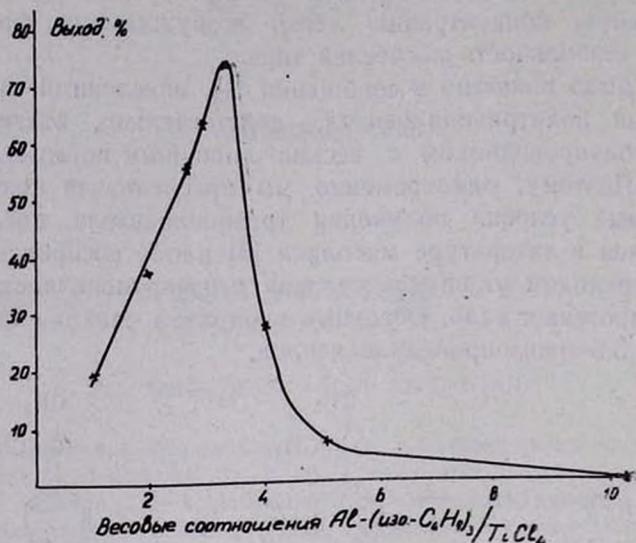


Рис. 1. Зависимость выхода тривинилбензола (ТВБ) от весовых соотношений $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$; $T = -10^\circ C$, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых от винилацетилена.

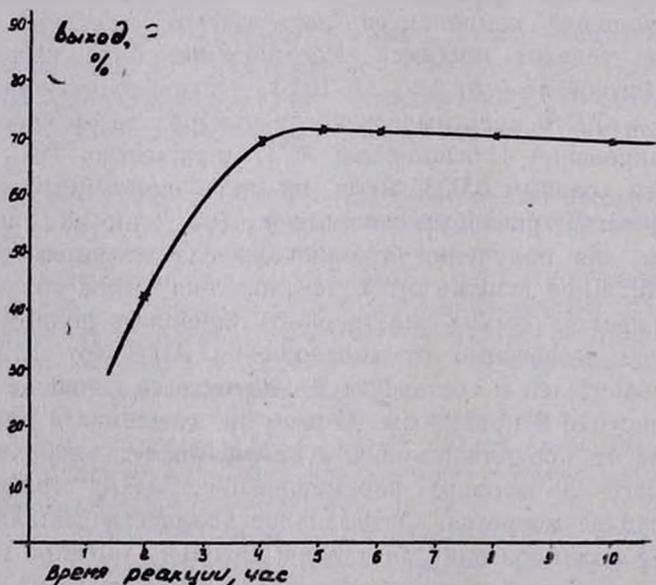


Рис. 2. Влияние времени полимеризации на выход тривинилбензола: весовое соотношение $Al/Ti = 3,25$, $T = -10^\circ C$, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.

$Al/Ti = 3,25$) растет от 8,5 до 75% с увеличением количества катализатора от 2-х до 8% весовых, соответственно.

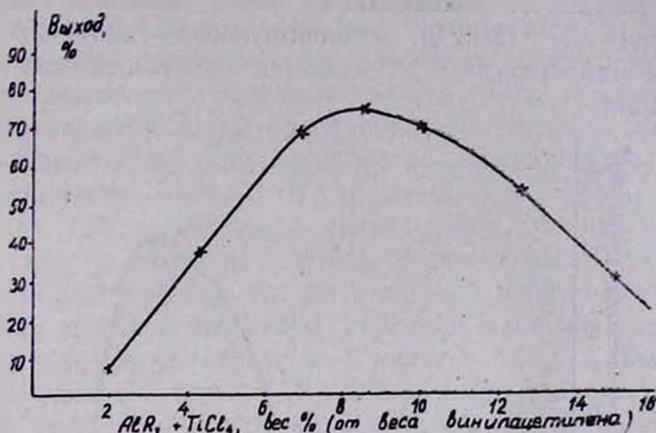


Рис. 3. Зависимость выхода тривинилбензола от количества катализатора; $Al/Ti = 3,25$, $T = -10^{\circ}C$, растворитель — *n*-гептан, время реакции — 4 часа.

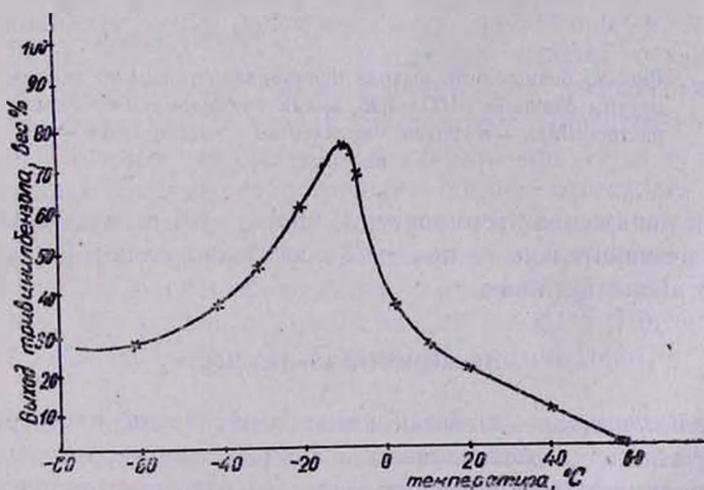


Рис. 4. Зависимость выхода тривинилбензола от температуры реакции; $Al/Ti = 3,25$, время циклотримеризации — 4 часа, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.

Весьма важное значение имело выяснение зависимости выхода полимерных форм винилацетилена от температуры. Она изучалась в интервале температур от $+60$ до -78° . Как видно из рисунка 4, с повышением температуры от -10° до $+60^{\circ}$ для упомянутого соотношения Al/Ti выход тривинилбензола резко снижается и при $+60^{\circ}$ практически равен нулю. С понижением температуры ниже -10° выход тривинилбензола также падает и при -78° составляет 25%.

Температурная зависимость выхода линейного полимера винилацетилена отличается от таковой для циклического тримера. Как видно из рисунка 5, максимальный выход полимера получается при температуре $+30^{\circ}$ (21,3%), а минимальный — при -10° (2%), в то время как температура -10° является наилучшей для циклической тримеризации.

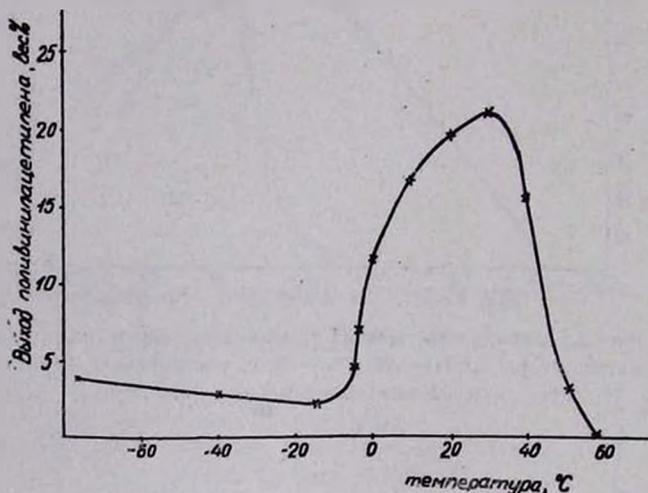


Рис. 5. Зависимость выхода поливинилацетилена от температуры реакций; $A1/T1=3,25$, время полимеризации—4 часа, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.

При понижении температуры ниже -10° выход полимера возрастает незначительно и при -78° составляет лишь 3,7% от пропущенного винилацетилена.

Экспериментальная часть

Растворители — *n*-гептан и толуол обрабатывались серной кислотой, промывались разбавленной щелочью, многократно водой и высушивались над хлористым кальцием. Высокая чистота растворителей обеспечивалась двукратной ректификацией над натрием и пропусканьем через активированную окись алюминия.

Винилацетилен очищался пропусканьем через щелочной раствор пирогаллола, 20%-ный едкий натр и высушивался, проходя через колонки с $CaCl_2$, $CaSO_4$ и P_2O_5 .

Изопропенилацетилен получался из диметилэтинилкарбинола [5], промывался водой, сушился над хлористым кальцием, ректифицировался, выдерживался над молекулярными ситами 5 Å и снова ректифицировался.

Компоненты катализатора—триизобутилалюминий и четыреххлористый титан применялись в виде разбавленных растворов в *n*-геп-

тане; концентрации их составляли 0,38 г/мл и 0,365 г/мл, соответственно. Кинетические данные сняты методом, подробно описанным ниже.

Полимеризация винилацетилена проводилась в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, конец которого был соединен со змеевиком, охлажденным до -60° , термометром, мешалкой и доходящей до дна газоприводящей трубкой. Перед началом опыта реакционная колба многократно эвакуировалась (последовательно заполняясь гелием) и нагревалась в течение примерно 30 минут при 150° в атмосфере гелия. Затем, не прекращая тока инертного газа, температура постепенно понижалась до 50° , вливалась 1/3 часть растворителя (из расчета 0,4 л *n*-гептана на моль винилацетилена) и при интенсивном перемешивании медленно прибавлялись $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и через 3—5 минут — TiCl_4 . Каталитический комплекс нагревался в течение 30—40 минут при температуре $40\text{--}50^\circ$ (выше этой температуры активность катализатора резко снижается). После приготовления и активации катализатора к смеси, при интенсивном перемешивании, добавлялось остальное количество растворителя. Винилацетилен подавался со скоростью 2 мл/мин; после введения всего количества перемешивание продолжалось еще 5 часов. Реакционная смесь обрабатывалась подкисленным метанолом (5 мл HCl на 100 мл CH_3OH). Выпавший желтый осадок полимера после фильтрования трижды промывался разбавленной (5%) HCl для освобождения от следов катализатора, многократно водой и метанолом. Полимер высушивался в вакууме при 40° и взвешивался. Из фильтрата в вакууме водоструйного насоса отгонялась основная часть метанола и растворителя. К остатку добавлялся стабилизатор (неозон-D) и отгонялся тример винилацетилена в виде неразделимой смеси 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, в которой 1,2,4-изомер составляет 95—96% [3]; т. кип. $82\text{--}84^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,6054; d_4^{20} 0,9361, 0,9364. Найдено %: С 92,23, Н 7,71, 7,73. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$. Вычислено %: С 92,26, Н 7,74.

Методика полимеризации, описанная выше, при соблюдении всех мер предосторожности, необходимых при работе с циглеровскими катализаторами, обеспечивает хорошую воспроизводимость опытов,

Полимеризация изопропенилацетилена. В колбу, подготовленную как в предыдущем опыте, взято 3,15 мл (50%-го в эфире) $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 75 мл *n*-гептана и добавлено 0,2 мл TiCl_4 в 50 мл *n*-гептана. После образования комплекса при -10° , -15° в течение 1,5 часа пропущено 37 г совершенно чистого и сухого изопропенилацетилена. Перемешивание при -10° , -15° продолжено 6 часов; реакционная смесь оставлена на ночь. Катализатор был разложен раствором 0,4 г фенил- β -нафтиламина в 25 мл метанола. Отфильтрованная реакционная масса была подвергнута перегонке. Получено 17 г 1,2,4-триизопропенилбензола с т. кип. $103\text{--}104^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,5645, d_4^{20} 0,9246. Найдено %: С 90,00, 89,47, Н 10,73, 11,00. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$. Вычис-

лено %: С 89,28, Н 10,72 и 2 г низкокипящего изомера — 1,3,5-три-изопропенилбензола с т. к. 97—98/5 мм, n_D^{20} 1,550.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимеров

Поступило 27 VII 1966

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ
ՑԻԳԼԵՐ-ՆԱՏՏԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Թ. Շ. ՄԻԶՐԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

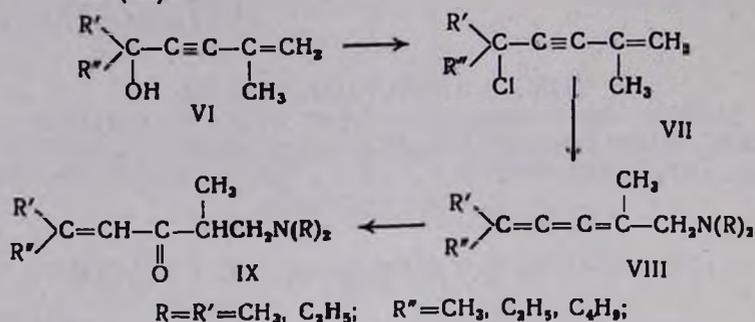
Ուսումնասիրել ենք վինիլացետիլենային միացությունների փոխարկումները $Al(i\text{-}C_3H_7)_3-TiCl_4$ կատալիզատորի վրա: Վինիլացետիլենի պոլիմերացման հիմնական պրոդուկտը հանդիսանում է 1,2,4- և 1,3,5-տրիվինիլբենզոլների խառնուրդը: Սակայն, կախված փորձի պայմաններից, ռեակցիան կարելի է ուղղել գծային պոլիմերի գոյացման ուղղութիւնով: Ջերմաստիճանի իջեցումը մինչև -10° նպաստում է վինիլացետիլենի ցիկլիկ տրիմերի առաջացմանը: Հաստատված է պոլիմերացման պայմանների և ռեակցիայի ուղղութիւնի միջև եղած կապը:

Իզոպրոպենիլացետիլենի պոլիմերացումը հիմնականում ընթանում է իզոմերային տրիիզոպրոպենիլբենզոլների գոյացման ուղղութիւնով:

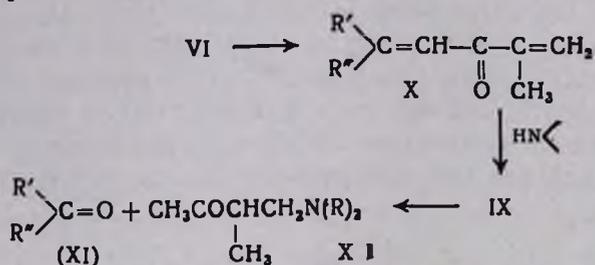
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Angew. Chem.*, 68, 685 (1957); B. Franzus, P. J. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1514 (1959); W. Herwing, W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2913 (1958); B. O. Peйxcфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, 32, 653 (1962).
2. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, *Арм. хим. ж.*, 19, 953 (1966).
3. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. Handy, *J. Org. Chem.*, 26, 2234 (1961).
4. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Т. Ш. Миграция, Л. Г. Мелконян, *Арм. хим. ж.*, 20, 606 (1967).
5. J. C. Traynard, *Bull. soc. chim. France*, 1962, 19.

смеси хлоридов с аминами на кипящей водяной бане. Нам не удалось выделить образующиеся кумуленовые амины (VII), так как последние в условиях опыта гидратируются с образованием ненасыщенных β -аминокетонов (IX).



Аминокетоны (IX) были получены также встречным синтезом. Известным способом [3] синтезированы дивинилкетоны (X) и присоединением вторичных аминов к последним, получены β -аминокетоны (IX).



Установлено, что при проведении реакции на кипящей водяной бане образовавшиеся β -аминокетоны (IX) целиком расщепляются на кетон (XI) и метил- β -диалкиламинокетоны (XII). По всей вероятности то же имеет место и в случае взаимодействия амина с хлоридами (VII), хотя в этом случае нам не удалось идентифицировать аминокетоны (XII), чем и объясняется снижение выходов аминокетонов (IX).

Аминокетоны (IX), полученные обоими методами, оказались идентичными. Однако, температуры плавления их пикратов (IX, $R=R'=\text{CH}_3$) не совпадают. Изучение ИК спектров показало, что аминокетоны (IX, $R=R'=\text{CH}_3$; рис. 1 А, В), независимо от способов их получения* характеризуются частотой карбонильной группы при 1690 см^{-1} , и сопряженной двойной связи при 1610 см^{-1} , а в случае аминокетона (IX, $R=R'=\text{CH}_3$, $R''=\text{C}_4\text{H}_9$; рис. 2А, В) карбонильной группы при $1690, 1710 \text{ см}^{-1}$ и сопряженной двойной связи при 1620 см^{-1} . Для полной идентификации этих аминокетонов мы воспользовались методом газо-жидкостной хроматографии. Кривые, полученные с помощью газо-жидкостной хроматографии, показали их полную идентичность (рис. 3 и 4). Пики А, А¹ относятся к дивинил-

* Спектры А относятся к аминокетонам (IX), полученным из хлоридов (VII), а В — из дивинилкетонов (X).

кетонам (X, $R=R'=R''=CH_3$; $R=R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$); а В и В¹ к аминокетонам (IX, $R=R'=R''=CH_3$; $R=R'=CH_3$; $R''=C_4H_9$). Появление дивинилкетонов (X) объясняется отщеплением аминогруппы от аминокетонов (IX) при введении их в хроматографическую колонку при 120—130°. Была проведена также хроматографическая идентификация указанных дивинилкетонов (X) и аминокетонов (IX), выделенных обратно из пикратов.

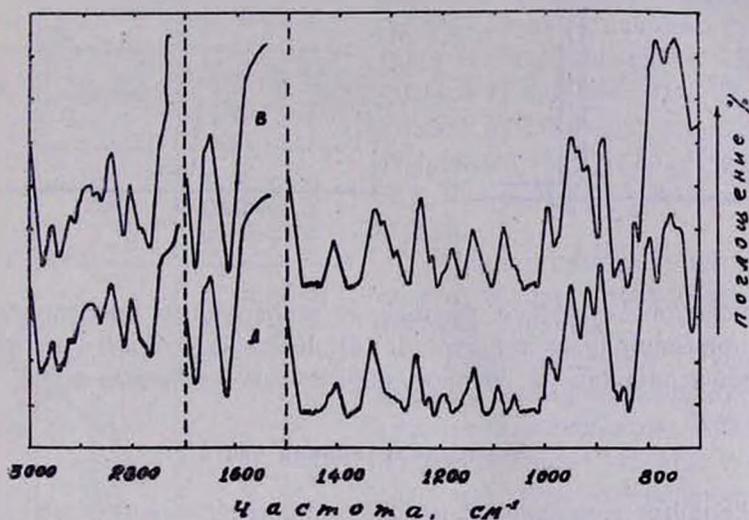


Рис. 1.

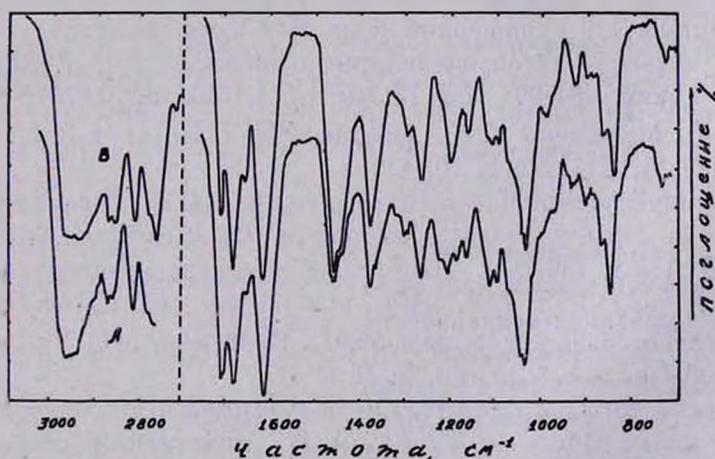


Рис. 2.

При окислении аминокетона (IX, $R=R'=R''=CH_3$), полученного взаимодействием диметилизопропенилэтинилхлорметана с диметиламином выделили ацетон.

Однако пока нам не понятна причина несовпадения температур плавления пикратов.

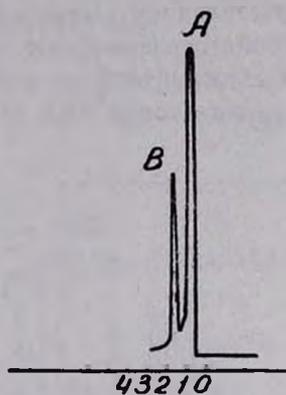


Рис. 3.

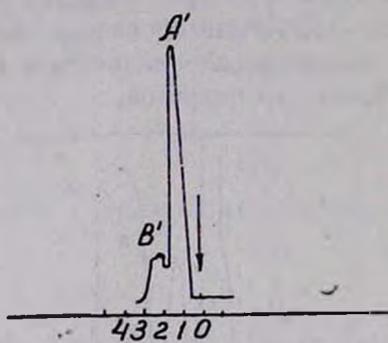


Рис. 4.

Хроматографическое разделение проводилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [4]. Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН.

Экспериментальная часть

Исходные винилацетиленовые хлориды получены известным способом [5]. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

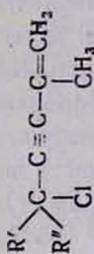
Метилбутилизопропенилэтинилкарбинол. Известным способом [6] из 65 г метилбутилкетона и 89 г изопропенилацетилен в присутствии 120 г порошкообразного едкого кали получено 94 г (87,1%) метилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI, $R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_4\text{H}_9$), т. кип. $98-99^\circ$ при 13 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8701; M_{RD} найдено 53,61, вычислено 52,05. Найдено %: С 79,14; Н 10,71. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: С 79,52; Н 10,84.

Этилбутилизопропенилэтинилкарбинол. Аналогично вышеописанному из 134,8 г этилбутилкетона и 100 г изопропенилацетилен получено 138 г (86,8%) этилбутилвинилэтинилкарбинола (VI, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{C}_4\text{H}_9$), т. кип. 106° при 11 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8665; M_{RD} найдено 58,38, вычислено 56,67. Найдено %: С 79,91; Н 11,34; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

Взаимодействие диметиламина с диметилизопропенилэтинилхлорметаном. Смесь 28,5 г (0,2 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана, 22,5 г (0,5 моля) диметиламина и 3,6 г (0,2 моля) воды нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 часов. После удаления избытка диметиламина реакционная смесь подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после удаления эфира, остаток перегнан в вакууме; полу-

Таблица 1

R'	R''	Исходные вещества		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ на Cl в %	
		карбинол в %	хлористый водород в %						найден	вычисл.	найден	вычисл.
CH ₃	CH ₃	74,4	35,0	63,0	47—48/10	C ₈ H ₁₁ Cl	1,4780	0,9158	—	—	—	—
CH ₃	C ₂ H ₅	75,0	28,0	68,2	56—58/10	C ₉ H ₁₃ Cl	1,4770	0,9097	48,61	46,16	23,94	24,23
CH ₃	C ₄ H ₉	30,0	5,3	63,1	85—86/10	C ₁₁ H ₁₇ Cl	1,4782	0,9017	57,94	55,40	18,73	19,07
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	50,0	10,0	68,1	92/10	C ₁₃ H ₁₉ Cl	1,4850	0,9005	63,17	60,01	17,13	17,88



чено обратно 4,1 г исходного диметилизопропенилэтинилхлорметана. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме: получено 8 г (27,6%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она (IX, R=R'=R''=CH₃), т. кип. 93° при 10 мм: n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8875; MR_D найдено 52,4, вычислено 51,86. Найдено %: N 8,27. C₁₀H₁₉ON. Вычислено %: N 8,29.

Пикрат плавится при 120° (из спирта) и дает депрессию с пикриновой кислотой.

Взаимодействие диметил-амин с метилэтилизопропенилэтинилхлорметаном. Аналогично вышеописанному из 31,2 г (0,2 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана и 22,5 г (0,5 моля) диметиламина в присутствии 3,6 г (0,2 моля) воды получено 7,8 г (24,5%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гептен-3-она (IX, R=R'=CH₃, R''=C₂H₅), т. кип. 82—85° при 5 мм: n_D^{20} 1,4669; d_4^{20} 0,8764. MR_D найдено 57,93, вычислено 56,14. Найдено %: N 7,83. C₁₁H₂₁ON. Вычислено %: N 7,65.

Из нейтральных продуктов получено обратно 4,5 г метилэтилизопропенилэтинилхлорметана.

Взаимодействие диметил-амин с метилбутилизопропенилэтинилхлорметаном. Из 18,5 г (0,1 моля) метилбутилизопропенилэтинилхлорметана и 11,3 г (0,25 моля) диметиламина в присутствии 1,8 г (0,1 моля) воды ана-

логичным образом получено 6,5 г (34,8%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-нонен-3-она (IX, $R=R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$), т. кип. 118—120° при 10 мм; n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 0,8643; MR найдено 67,67, вычислено 65,72. Найдено %: N 7,02, $C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,63. Т. пл. пикрата 112—113° (из спирта).

Из нейтральных продуктов получено обратно 5,4 г метилбутилизопропенилэтинилхлорметана.

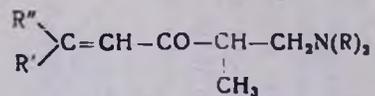
Взаимодействие диметиламина с этилбутилизопропенилэтинилхлорметаном. Аналогичным образом из 9,9 г (0,05 моля) этилбутилизопропенилэтинилхлорметана и 5,7 г (0,125 моля) диметиламина в присутствии 0,9 г (0,05 моля) воды выделено 4,5 г (45%) 1-диметиламино-2-метил-5-этил-4-нонен-3-она (IX, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $R''=C_4H_9$), т. кип. 144° при 10 мм; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,8631; MR_D найдено 71,78, вычислено 70,34. Найдено %: N 6,34. $C_{14}H_{27}ON$. Вычислено %: N 6,22.

Изомеризация метилбутилизопропенилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещено 20 г метилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI, $R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$), 2 г сернокислой ртути, 0,5 г серной кислоты, 5 мл воды и 60 мл метанола. Смесь нагревалась при 50—60° в течение 6 часов. Затем основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме при температуре бани 50°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт раствором соды, водой, высушен сульфатом магния и после удаления эфира, остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г (65%) 2,5-диметил-1,4-нонадиен-3-она (X, $R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$), т. кип. 74—75° при 10 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8670; MR_D найдено 53,31; вычислено 52,07. Найдено %: C 78,95, H 10,90; $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: C 79,51; H 10,84.

Изомеризация этилбутилизопропенилэтинилкарбинола. Аналогично вышеописанному из 20 г этилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI, $R'=C_2H_5$, $R''=C_4H_9$) в присутствии 2 г сернокислой ртути, 0,5 г серной кислоты, 5 мл воды и 60 мл метанола выделено 15 г (75%) 2-метил-5-этил-1,4-нонадиен-3-она (X, $R'=C_2H_5$, $R''=C_4H_9$), т. кип. 105—106° при 11 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8654; MR_D найдено 57,92, вычислено 56,69. Найдено %: C 79,65; H 10,95. $C_{12}H_{20}O$. Вычислено %: C 80,00; H 11,11.

Взаимодействие диметиламина с 2,5-диметил-2,5-гексадиен-4-оном. а) Смесь 5 г 2,5-диметил-2,5-гексадиен-3-она (X, $R'=R''=CH_3$) и 25 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась в закрытой ампуле на водяной бане при 95° в течение 6 часов. Затем реакционная смесь (после удаления избытка диметиламина) подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после удаления эфира в остатке ничего не обнаружено. Водный слой органических оснований высален поташом, экстрагиро-

Таблица 2



R	R'	R''	Исходные вещества		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на N, в %		Т. пл. пикрата в °С
			кетон в г	амин водный р-р в мл						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	5	25% 25 мл	47,0	84—87/7	C ₁₀ H ₁₉ ON	1,4618	—	—	—	8,27	8,29	104
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	5	25% 25 мл	46,7	78—80/5	C ₁₁ H ₂₁ ON	1,4610	—	—	—	7,89	7,65	79—80*
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	5	50% 16 мл	49,1	88—89/5	C ₁₂ H ₂₃ ON	1,4640	0,8750	62,12	61,10	7,05	6,76	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	5	50% 16 мл	52,1	94—95/4	C ₁₃ H ₂₅ ON	1,4610	0,8689	66,10	65,72	6,67	6,63	—
CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	3	25% 30 мл	31,5	120—122/12	C ₁₃ H ₂₅ ON	1,4640	—	—	—	6,51	6,63	—
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	5	25% 50 мл	41,6	128—130/11	C ₁₄ H ₂₇ ON	1,4605	—	—	—	7,89	6,22	—
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	3	40% 20 мл	34,8	134—135/10	C ₁₅ H ₂₉ ON	1,4630	0,8599	72,05	70,34	6,30	6,22	—
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	5	40% 25 мл	45,7	134—135/6,5*	C ₁₆ H ₃₁ ON	1,4612	0,8584	80,90	79,57	5,40	5,53	—

* Пикраты следующих соединений не выделяются.

ван эфиром и высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме: получено 2,7 г (67,0%) 1-диметиламино-2-метилбутан-3-она (XII), т. кип. 58—60° при 14 мм; n_D^{20} 1,4270. Найдено %: N 10,85. $C_7H_{15}ON$. Вычислено %: N 11,20; т. пл. пикрата 122 [8].

б) Смесь 5 г 2,5-диметил-2,5-гексадиен-3-она (X, $R'=R''=CH_3$) и 25 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 1,5 часов при 50°. После аналогичной обработки выделено 3,2 г (47,0%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она (IX, $R=R'=R''=CH_3$), т. кип. 84—87° при 7 мм; n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 0,8875. Найдено %: N 8,27. $C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: N 8,29. Пикрат плавится при 104° (из спирта).

Остальные аминокетоны получены аналогичным образом, константы их приведены в таблице 2.

Окисление 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она. 8 г аминокетона (IX, $R=R'=R''=CH_3$) смешано с 50 мл воды и при перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 1,5 часов к ней прибавлено 15 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась 3 часа при комнатной температуре. Перекись марганца была отфильтрована, трехкратно промыта горячей водой (по 20 мл) и после многократной перегонки из головки было выделено 1,5 г динитрофенилгидразона ацетона. Т. пл. 125—126°; не дает депрессии с известным образцом.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 X 1966

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

ԼXXX. ԱՑԵՏԻԼԵՆ-ԱԼԼԵՆ-ԿՈՒՄՈՒՆԵՏԱՏՐՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՈՒՄ
ԴԻԱԿԻԼԻՉՈՎՐՈՊԵՆԻԼՔԵՆԻԼՔԼՈՐԻՂՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐԸ ԱՄՈՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԻՒՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒՐԱՐՅԱՆ և Շ. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա մ ֆ ո ֆ ու լ մ

Մեր լաբորատորիայի աշխատակիցները առաջներում ցույց էին տվել, որ դիակիլիլիդինիլացետիլենային քլորիդներում քլորը ամինով տեղակալելիս տեղի է ունենում ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորում, ացետիլենային, ալլենային և կումուլենային ամինների գոյացումով:

Ներկա հաղորդումը նվիրված է այդ վերախմբավորման ուսուցիչի ուսումնասիրմանը դիակիլիլիդոպրոպենիլացետիլենային քլորիդներում (VII) քլորը ամինով տեղակալելիս: Պարզված է, որ ի տարբերություն դիակիլիլիդինիլացետիլենային քլորիդների, (I), դիակիլիլիդոպրոպենիլային քլորիդները

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ АМИНОКИСЛОТ

II. СИНТЕЗ α' -ЗАМЕЩЕННЫХ α -АМИНОПИМЕЛИНОВЫХ КИСЛОТ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Исследованы два метода синтеза неизвестных ранее α' -замещенных α -аминопимелиновых кислот. Первый метод состоит в конденсации фталимида калия с диэтиловыми эфирами α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот. При этом получены в индивидуальном виде диэтиловые эфиры α -фталимидо-, α -фталимидо- α' -этил- и α -фталимидо- α' -бутилпимелиновых кислот. Гидролизом последних бромистоводородной кислотой и обработкой анилином выделены α -аминопимелиновая, α -амино- α' -этилпимелиновая и α -амино- α' -бутилпимелиновая кислоты. Второй метод состоит в аммонолизе диэтиловых эфиров α -хлор- и α -хлор- α' -этилпимелиновых кислот спиртовым аммиаком.

Синтез замещенных высших α -аминодикарбоновых кислот до сих пор остается неисследованным.

В последние годы Несмеяновым, Фрейдлиной и сотрудниками, на основе легкодоступных тетраглоралканов, получаемых реакцией теломеризации этилена и четыреххлористого углерода, разработаны синтезы некоторых α -аминодикарбоновых кислот [1]. Ими получены α -аминоглутаровая, α -аминоадипиновая, α -аминопимелиновая и α -аминопробковая кислоты. Первые две аминокислоты получены аммонолизом, соответствующих диэтиловых эфиров α -хлордикарбоновых кислот в автоклавах, а α -аминопимелиновая и α -аминопробковая кислоты получены таким же способом из α -хлордикарбоновых кислот. Во всех примерах аминокислоты были выделены при помощи катионита КУ-2.

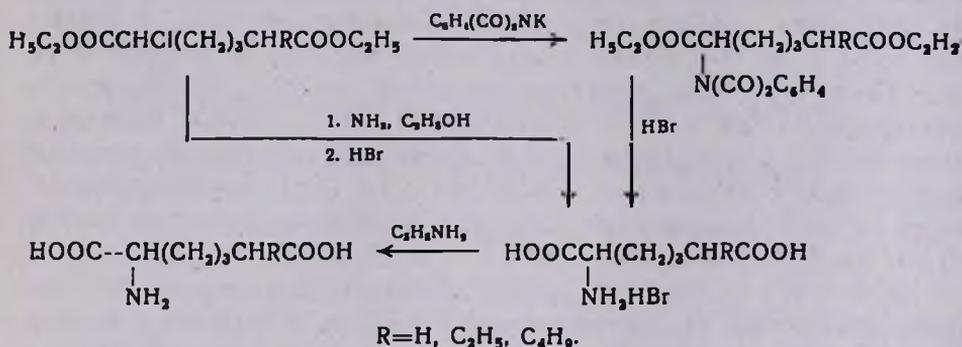
В настоящей работе мы изучили пути синтеза замещенных α -аминопимелиновых кислот, исходя из ранее полученных диэтиловых эфиров α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот [2]. Исследованы как аммонолиз эфиров указанных кислот, так и фталимидный метод перехода к аминокислотам. Аммонолиз диэтиловых эфиров α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот, проводили длительным нагреванием в закрытых ампулах, с избытком спиртового аммиака; после гидролиза (HBr-кислотой) продуктов реакции и дальнейшей обработкой анилина получены аминокислоты с 45—55%-ными выходами.

Взаимодействие фталимида калия с диэтиловыми эфирами α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот в среде диметилформаида протекает очень гладко и удается с хорошими выходами получить соответствующие фталимидные производные, очень хорошо перегоняющиеся без разложения. В этой реакции нужно обратить внимание на чистоту растворителя — диметилформаида: пренебрежение к очистке приводит к значительному падению выхода фталимидного производного и увеличивается образование фталимида. Следует отметить, что не удается полностью избежать образования фталимида. Вероятно, это связано с некоторой степени также и с частичной реакцией отщепления хлористого водорода под действием фталимида калия.

Диэтиловые эфиры α' -замещенных α -фталимидопимелиновых кислот—жидкости с желтоватым оттенком, растворимые в большинстве органических растворителей. Их гидролиз осуществляли длительным нагреванием (10—20 часов) с концентрированной бромистоводородной кислотой. Во всех случаях по количеству выпавшей фталевой кислоты можно судить о выходе аминокислот. Для полного выделения фталевой кислоты целесообразно раствор выпарить до половины объема, затем охладить и отфильтровать. Следует обратить внимание на полноту гидролиза фталимидных производных, так как при неполном гидролизе затрудняется, а иногда и не удается выделение аминокислоты.

Бромгидраты не выделены в чистом виде, а обработкой анилином превращены в α' -замещенные α -аминопимелиновые кислоты. Следует избегать избытка анилина, так как аминокислоты в нем растворимы.

Проведенные реакции можно выразить следующей схемой:



Выходы во всех стадиях высокие. Замещенные α -аминопимелиновые кислоты—белые кристаллические вещества, в обычных условиях нерастворимые в воде и спирте.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир α -фталимидопимелиновой кислоты. Смесь 12,5 г диэтилового эфира α -хлорпимелиновой кислоты, 9,25 г фталимида калия и 30 мл диметилформаида нагревают в течение 10 часов. После охлаждения отфильтровывают хлористый калий, отгоняют растворитель в вакууме, остаток растворяют в эфире, отфильтровывают фталимид и промывают несколько раз эфиром. После удаления эфира перегоняют в вакууме. Выход диэтилового эфира α -фталимидопимелиновой кислоты 10,02 г (85%), т. кип. 226—228/6 мм; n_D^{20} 1,5154, d_4^{20} 1,1843, M_{RD} найдено 91,96, вычислено 91,45. Найдено %: С 63,45; Н 6,42; N 3,89. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_6$. Вычислено %: С 63,15; Н 6,37; N 3,87.

Диэтиловый эфир α -фталимидо- α' -этилпимелиновой кислоты. Аналогично из смеси 9,7 г диэтилового эфира α -хлор- α' -этилпимелиновой кислоты, 6,4 г фталимида калия и 40 мл диметилформаида.

получают 11,2 г (83,8%) диэтилового эфира α -фталимида- α' -этилпимелиновой кислоты с т. кип. 206—208°/2 мм; n_D^{20} 1,5094, d_4^{20} 1,1482, M_{RD} найдено 100,21, вычислено 100,69. Найдено %: С 64,82; Н 6,98; N 3,52. $C_{21}H_{27}NO_6$. Вычислено %: С 64,78, Н 6,94; N 3,59.

Диэтиловый эфир α -фталимида- α' -бутилпимелиновой кислоты. Из 9,2 г диэтилового эфира α -хлор- α' -бутилпимелиновой кислоты и 5,5 г фталимида калия в 30 мл диметилформамида получено 9,7 г (72,5%) диэтилового эфира α -фталимида- α' -бутилпимелиновой кислоты с т. кип. 215—218°/3 мм, n_D^{20} 1,5106, d_4^{20} 1,1298. M_{RD} найдено 110,45, вычислено 109,93. Найдено %: С 66,22; Н 6,52; N 3,41. $C_{22}H_{27}NO_6$. Вычислено %: С 66,18; Н 6,47; N 3,55.

α -Аминопимелиновая кислота. А. Смесь 10 г диэтилового эфира α -хлорпимелиновой кислоты и 50 мл абсолютного спирта, насыщенную аммиаком, нагревают 6 дней в закрытой ампуле при температуре 70—80°, упаривают на водяной бане до половины первоначального объема смеси, охлаждают и отсасывают хлористый аммоний. Из фильтрата выпаривают спирт, промывают эфиром, а остаток нагревают с 40 мл бромистоводородной кислоты в течение 5 часов. После удаления бромистоводородной кислоты, сухой остаток растворяют в 3 мл воды и обрабатывают 2,5 г анилина. Выпавшую аминокислоту отфильтровывают и промывают спиртом до удаления брома (проба Бейльштейна). Получают 3,5 г (52,4%) α -аминопимелиновой кислоты с т. пл. 219—221° (из воды). Литературные данные [1]—т. пл. 220—222°.

В. К 10,0 г диэтилового эфира α -фталимидопимелиновой кислоты прибавляют 50 мл бромистоводородной кислоты и нагревают до полного растворения (5 часов), упаривают до половины первоначального объема, охлаждают до -5° и отфильтровывают фталевую кислоту. Фильтрат выпаривают, осадок промывают эфиром и получают 7,7 г бромгидрата аминокислоты. Последний растворяют в 5 мл воды, прибавляют 3,0 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 10 мл спирта и охлаждают до -5° ; при этой температуре; оставляют несколько часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом до удаления бром-ионов. Выход α -аминопимелиновой кислоты 4,1 г (85,2%), т. пл. 221—222°. Температура плавления смешанной пробы с образцом, полученным по способу А депрессии не дала.

α -Амино- α' -этилпимелиновая кислота. А. Смесь 10,2 г диэтилового эфира α -фталимида- α' -этилпимелиновой кислоты и 50 мл бромистоводородной кислоты нагревают 6 часов, охлаждают, насыщают бромистым водородом и снова нагревают до исчезновения маслянистого слоя. После обработки, аналогично предыдущему опыту получают 7,5 г бромгидрата аминокислоты. К нему прибавляют 3 мл воды и 2,1 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 10 мл спирта и охлаждают до -5° . При этой температуре

оставляют несколько часов. Аминокислота промывается спиртом до отрицательной реакции на галоген. Выход α -амино- α' -этилпимелиновой кислоты 4,5 г (84,8%), т. пл. 210—211° (вода). Найдено %: С 53,28; Н 8,39; N 6,92, $C_9H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 53,20; Н 8,37; N 6,89.

Б. Реакция аммонолиза и обработка продуктов проведены, как в А. Из 15,0 г диэтилового эфира α -хлор- α' -этилпимелиновой кислоты получено 4,4 г (42,5%) α -амино- α' -этилпимелиновой кислоты с т. пл. 208—210° (из воды),

α -Амино- α' -бутилпимелиновая кислота. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 7,6 г диэтилового эфира α -фталимидо- α' -бутилпимелиновой кислоты получено 3,3 г (77,7%) α -амино- α' -бутилпимелиновой кислоты с т. пл. 204—205° (из воды). Найдено %: С 57,25; Н 9,16; N 6,15. $C_{11}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 57,14; Н 9,09; N 6,06.

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 15 IX 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. α' -Ցեղակալված α -ԱՄԻՆԱԳԻՄԵԼԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՐԸ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

α' -Ցեղակալված α -քլորպիմելինաթթուների դիէթիլէսթերները դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ռեակցիայի մեջ են մտցվել կալիումի ֆթալիմիդի հետ և բարձր ելքով ստացված ֆթալիմիդային ածանցյալները հիդրոլիզվել են բրոմըրածնական թթվով, իսկ բրոմհիդրատներից ամինաթթուներն անջատվել են անիլինով մշակելով:

α -Քլոր- և α -քլոր- α' -էթիլպիմելինաթթուների դիէթիլէսթերների օրինակի վրա ցույց է տրված, որ ամոնիակի սպիրտային լուծույթով ամոնոլիզի միջոցով ստացված α' -տեղակալված α -ամինապիմելինաթթուների ելքերը ցածր են՝ համեմատած ֆթալիմիդային եղանակով ստացվողի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

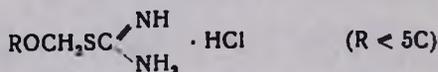
1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 826.
2. Г. М. Шахназарян, А. А. Воекнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967).

СИНТЕЗ ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ S-АЛКОКСИМЕТИЛИЗОТИУРОНИЯ

Р. С. ГЮЛИ-КЕВХЯН, О. С. ШАХБАЗЯН и Л. Д. ТОНОЯН

Реакцией хлорметилалкиловых эфиров (полученных хлорметилированием спиртов) с тиомочевинной синтезированы соответствующие хлоргидраты S-алкоксиметилизотиурония. Показано, что полученные соединения, содержащие в алкильном радикале более пяти атомов углерода, намного устойчивее низших членов того же ряда. Некоторые из синтезированных солей обладают гипотензивной активностью.

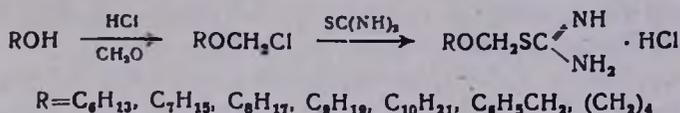
В литературе описан ряд хлоргидратов изотиурониев, содержащих оксиметильную группу, общей формулы [1]



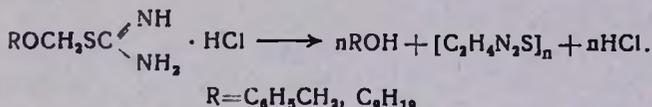
Некоторые из них биологически активны [2]. Однако эти соединения неустойчивы, что затрудняет их изучение. При стоянии они подвергаются постепенному разложению, которое ускоряется в водных растворах и при нагревании. Оно сопровождается реакцией полимеризации образующихся продуктов [1]. При этом выделяются спирт, полимер метилентиомочевины и хлористый водород. В той же работе имеется вывод, что по мере утяжеления алкильного радикала соединения скорость его разложения заметно снижается.

Имея в виду такое свойство описанных солей, мы получили новые соединения такого же ряда, содержащие в радикале более пяти атомов углерода (C₆—C₁₀). Исходными веществами для их синтеза служили соответствующие первичные нормального строения спирты алифатического ряда. С целью же введения в изотиурониевое соединение ароматического радикала, был использован бензиловый спирт. В другом случае, исходя из бутандиола-1,4 получили соединение с двумя оксиметилизотиурониевыми группами. Нужно отметить, что за исключением двух последних солей, остальные довольно устойчивы при стоянии, но разлагаются в водных и спиртовых растворах. Все синтезированные соединения белые, кристаллические вещества с определенными температурами плавления.

Синтез изотиурониевых соединений осуществлялся в две стадии. В первой — в результате хлорметилирования исходного спирта получали соответствующий хлорметилалкиловый эфир. Во второй стадии, выделенный эфир вводился во взаимодействие с тиомочевинной, в среде абсолютного ацетона.



На примерах хлоргидратов нонилокси- и бензилоксиметилизотиуруниев показано, что при нагревании водных растворов полученных соединений также имеет место реакция полимеризации. При этом были выделены соответствующие спирты и полимер метилентиомочевины.



Предварительные испытания полученных соединений, проведенные Довлатяном и сотрудниками в Центральной лаборатории радиобиологии и экспериментальной терапии Ереванского медицинского института, показали, что некоторые из них проявляют гипотензивную активность, мало токсичны и действие их продолжительное, особенно на сердечно-сосудистую систему. Более эффективно действие дихлоргидрата 1,4-ди-(оксиметилизотиуруний)-тетраметилена, что, возможно, объясняется присутствием в соединении двух оксиметилизотиуруниевых групп.

Подробно о биологическом действии полученных соединений будет опубликовано отдельно.

Экспериментальная часть

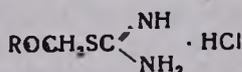
Для получения необходимых хлорметилалкиловых эфиров спирты — гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый, бензиловый и бутандиол-1,4 подвергнуты хлорметилированию [3]. Реакция осуществлялась пропусканием хлористого водорода через смесь исходного спирта с 35%-ным формалином до полного насыщения, при перемешивании и охлаждении смеси льдом. Сырой продукт, выделявшийся слоем, отделялся, промывался водой, высушивался, разгонялся в вакууме и отбиралась фракция соответствующего хлорметилалкилового эфира.

Хлоргидрат гексоксиметилизотиуруния. К раствору 19 г (0,25 моля) тиомочевины в 500 мл абсолютного ацетона в один прием, при энергичном перемешивании, прибавлено 37,6 г (0,25 моля) хлорметилгексилового эфира. Тут же осела белая, блестящая кристаллическая масса, которая была отсосана, промыта абсолютным эфиром и высушена на воздухе; т. пл. 106—107°. Получено 49,5 г (87,6%) хлоргидрата гексоксиметилизотиуруния (см. табл.).

Хлоргидрат бензилоксиметилизотиуруния. К раствору 11 г (0,14 моля) тиомочевины в 300 мл абсолютного ацетона, в тех же условиях, прибавлено 22,5 г (0,14 моля) хлорметилбензилового эфира. Вылавшие тут же, кристаллы отсосаны, промыты абсолютным эфиром

и высушены на воздухе; т. пл. 111—112°. Получено 27,3 г (81,7%) хлоргидрата бензилоксиметилизотиурония (см. табл.).

Дихлоргидрат 1,4-ди-(оксиметилизотиуроний)-тетраметилена. К раствору 2,8 г (0,037 моля) тиомочевины в 100 мл абсолютного ацетона прибавлено, как описано выше, 34 г (0,018 моля) 1,4-дихлорметоксипутана. Выпавшая кристаллическая масса, после отсасывания и промывания абсолютным эфиром, высушена на воздухе; т. пл. 80—82°. Получено 5,4 г (88,5%) дихлоргидрата 1,4-ди-(оксиметилизотиуроний)-тетраметилена (см. табл.).



R =	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	S в %		N в %	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
C ₆ H ₁₃	87,6	106—107	C ₈ H ₁₉ ON ₂ SCl	14,40	14,13	12,53	12,36
C ₇ H ₁₅	81,4	110—112	C ₉ H ₂₁ ON ₂ SCl	13,56	13,30	11,75	11,64
C ₈ H ₁₇	85,0	115—116	C ₁₀ H ₂₃ ON ₂ SCl	12,40	12,57	10,82	11,00
C ₉ H ₁₉	88,1	118—120	C ₁₁ H ₂₅ ON ₂ SCl	12,21	11,92	10,56	10,43
C ₁₀ H ₂₁	82,4	125—126	C ₁₂ H ₂₇ ON ₂ SCl	11,00	11,33	9,90	9,91
C ₆ H ₅ -CH ₂	81,7	111—112	C ₈ H ₁₃ ON ₂ SCl	14,04	13,76	12,34	12,04
(CH ₂) ₄	88,5	80—82	C ₈ H ₂₀ O ₂ N ₄ S ₂ Cl ₂	—	—	16,27	16,52

Разложение хлоргидрата бензилоксиметилизотиурония. 15 г (0,064 моля) вещества в 200 мл воды нагревалось на водяной бане до тех пор, пока не выпал полностью осадок (полимер метилентиомочевины). На следующий день осадок отсосан, промыт эфиром (для извлечения бензилового спирта) и высушен; т. пл. 199° (по лит. данным т. пл. 200° [4]).

Выделено 5,5 г (96,5%) полимера метилентиомочевины. Фильтрат, имевший кислую реакцию, экстрагирован эфиром, экстракт высушен и удален эфир. Из остатка получено 6 г (87,1%) бензилового спирта с т. кип. 197°/680 мм; n_D^{20} 1,5406; т. пл. α -нафтилуретана 134,5° (по лит. данным т. кип. 205°/760 мм; n_D^{20} 1,5405; т. пл. α -нафтилуретана 134,5°).

Разложение хлоргидрата нонилоксиметилизотиурония. 15 г (0,056 моля) соли в 250 мл воды разложено в тех же условиях. После обработки реакционной смеси получено 4,8 г (96%) полимера метилентиомочевины с т. пл. 199° и 6,8 г (85%) нонилового спирта: т. кип. 208°/680 мм; n_D^{20} 1,4480 (лит. данные: т. кип. 213°/760 мм; n_D^{20} 1,4470)..

Центральная лаборатория радиобиологии

МЗ АрмССР,

отдел экспериментальной терапии

Поступило 27 VII 1966

S-ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼԻԶՈԹԻՈՒՐՈՆԻՈՒՄԻ ՔՈՐՋՐԱՄՆԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ս. ԳՅՈՒԼԻ-ՔԵՎԵՑԱՆ, Օ. Շ. ՇԱՀՐԱԶՅԱՆ և Լ. Դ. ՏՈՆՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թրոմիդանյուլթի հետ քլորմեթիլալիլալին եթերների փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք S-ալկօքսիմեթիլիզոթիուրոնիումի քլորհիդրատների: Եթերների ստացման համար օգտագործել ենք հեքսիլ-, հեպտիլ-, օկտիլ-, նոնիլ-, դեցիլ-, բենզիլ-ալկոհոլների և բուտանդիոլ-1,4-ի քլորմեթիլման ռեակցիան: Յուրջ ենք տվել, որ ի տարբերություն նույն շարքի միացությունների առաջին անդամներից, ալիլալին ռադիկալում ածխածնի ավելի քան հինգ ատոմ պարունակող սինթեզված միացությունները սովորական պայմաններում բավականին կայուն են: Ստացված աղերը ջրային լուծույթներում տաքացնելիս քայքայվում են, որի ընթացքում գոյացած մեթիլենթիոմիզանյութը ենթարկվում է պոլիմերման: Սինթեզված S-ալկօքսիմեթիլիզոթիուրոնիումի քլորհիդրատներից մի քանիսը ցուցաբերում են հիպոթենզիվ ալտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, З. А. Гамбарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 565 (1963).
2. С. Д. Довлатян, Е. С. Мартиросян, В. С. Маркосян, Н. О. Синамян, (в печати).
3. L. Summers, Chem. Rev., 55, 301 (1955).
4. Hemmelmayr, Monatsh., 12, 89 (1891).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.422.1

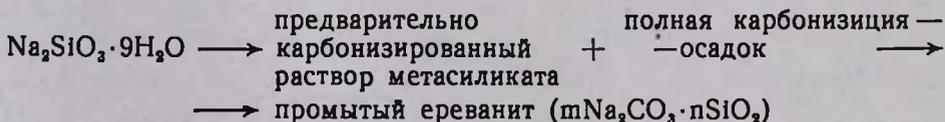
ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ
 ПОЛУЧЕНИИ ЕРЕВАНИТОВ МЕТОДОМ
 ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М. Г. МАНВЕЛЯН, А. В. КАРЯКИН, О. Б. АФРИКЯН и М. В. АХМАНОВА

При изучении состава и строения производственных продуктов метасиликата натрия и ереванита—25 ИК-спектральным методом показаны возможные формы примесей некоторых элементов.

В технологическом цикле переработки девятиводного метасиликата натрия на ереванит ($m\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) или аморфный кремнезем с помощью эмиссионного спектрального анализа была установлена возможность уменьшения содержания микропримесей Mg, Fe, Mn, Ti, Pb, Cu, Al до $10^{-4}\%$ и ниже в конечных продуктах по сравнению с исходным метасиликатом натрия [1]. Кроме того было отмечено, что некоторые элементы (Ti и Al) очень трудно поддаются удалению. Вследствие этого необходимо было для производственных целей установить, в каких соединениях могут находиться примеси в пульпе предварительной карбонизации, в фильтрате и в твердых нерастворимых осадках после полной карбонизации.

Для исследования состава и строения продуктов, получающихся в технологическом цикле, был использован метод ИК-спектроскопии. Исследовались метасиликат натрия [2], предварительно карбонизированный в растворе, нерастворимый осадок, выпадающий при полной карбонизации, и ереванит.



Порошки (в случае растворов, была выделена из них растворимая соль путем выпаривания) исследуемых продуктов для получения спектрограмм спрессовывались с порошком KBr (5 мг образца + 100 мг KBr, давление 6000 кг/см²).

ИК-спектры поглощения образцов регистрировались на приборе UR-10 в области 4000—400 см⁻¹.

Полученные спектры представлены на рисунках 1—3.

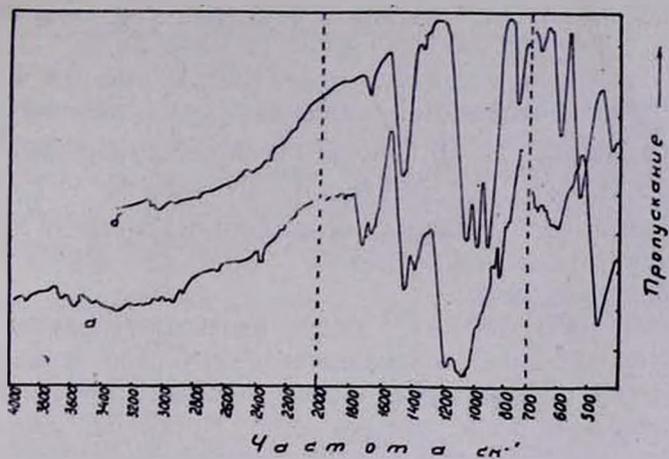


Рис. 1. Спектры метасиликатов натрия: а — девятиводного; б — безводного (прокаленного).

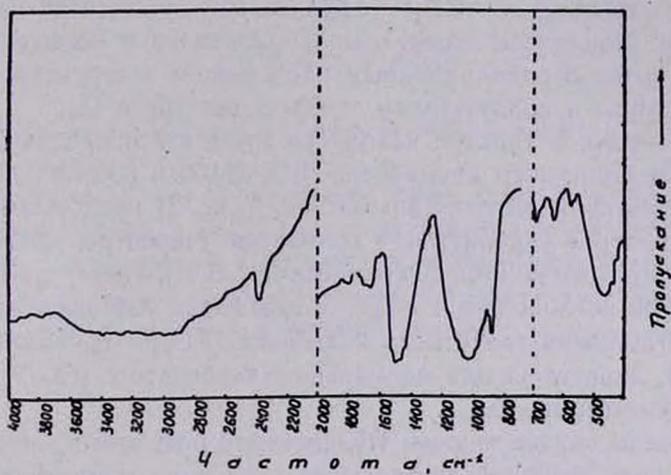


Рис. 2. Спектр нерастворимого осадка.

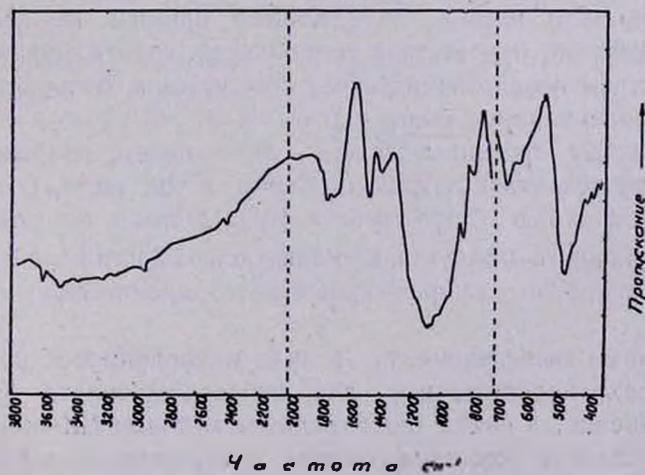


Рис. 3. Спектр ереванита-25.

В ИК-спектре метасиликата натрия (рис. 1) имеются полосы H_2O ($3600-3000\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания ν_{OH} — и 1660 см^{-1} — деформационные колебания δ_{OH}); полосы поглощения карбонат-иона 1750 ($\nu_{C=O}$), 1470 , 1400 ($\nu_{(as)C-O}$), 850 (ν_{OCO}), $700-600\text{ см}^{-1}$ (δ_{OCO}). В области $1200-1000\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания Si—O силикатных групп, в области $500-400\text{ см}^{-1}$ (максимум 470 см^{-1}) — их деформационные колебания.

В области $1500-1400\text{ см}^{-1}$ могут проявляться полосы поглощения OH-групп, связанных с силикатными группами. В рассматриваемом случае они перекрываются более сильным поглощением карбонатных групп. В этой области при симметрии карбонат-иона $\Delta(CO_3)^{2-} D_{3h}$ (симметрия правильного плоского треугольника) должно проявляться одно валентное асимметричное дважды вырожденное колебание C—O (типа E) [3]. Наличие двух полос указывает на более низкую симметрию $(CO_3)^{2-}$ -группы при захвате ее метасиликатом натрия. Понижение симметрии $(CO_3)^{2-}$ -иона и искажение ее может быть вызвано одновременным вхождением в структуру соединения OH-группы и образованием твердых растворов [4].

Кроме того, в спектре исходного продукта проявляются полосы поглощения аморфного кремнезема SiO_2 (1100 и 800 см^{-1}).

ИК-спектры нерастворимого осадка (рис. 2) представляют суперпозицию спектров карбонатов и силикатов (вероятнее всего аморфизированных ортосиликатов и кремнезема). В ИК-спектре имеется широкая полоса поглощения в области валентных колебаний H_2O и OH. Полоса поглощения валентного колебания $(CO_3)^{2-}$ -группы (максимум 1470 см^{-1}), характерна для нормального карбоната с $(CO_3)^{2-}$ -группой, имеющей симметрию D_{3h} .

В данном случае анализ ИК-спектров показывает, что в осадке оказались нерастворимые нормальные карбонаты и аморфизированные ортосиликаты, получающиеся также в спектре прокаленного на воздухе метасиликата натрия, содержащего примесь карбоната натрия (рис. 1). Возможно присутствие гидроокисей, идентификация которых по ИК-спектрам неоднозначна ввиду присутствия больших количеств связанной молекулярной воды.

ИК-спектры ереванита-25 (рис. 3) в целом похожи на спектр исходного метасиликата натрия, особенно в той части, которая относится к поглощению CO_3^{2-} -групп и H_2O . Однако по сравнению со спектром исходного продукта в силикатной области колебания преобладает поглощение аморфизированного кремнезема (1100 , 800 , 470 см^{-1}).

Указанные выше элементы в виде микропримесей присутствуют в количествах, недостаточных для непосредственного определения форм соединений, в каких они находятся, методом ИК-спектроскопии. Однако результаты изучения состава и строения всех участвующих продуктов позволяют сказать, что большинство из указанных микро-

примесей (Mg, Mn и др.) увлекается (в случае неполной карбонизации) в осадок нерастворимыми карбонатами и ортосиликатами. Ti и Al могут оставаться в фильтрате в виде растворимых карбонатов и силикатов. Анионы последних в фильтрате могут быть гидроксिलированными моно- и полимерами ($\text{SiO}_4-n\text{OH}_n$).

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 7 VII 1967

ԻՐԻՎԱՆԻՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ԳՈՅԱՑՈՂ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹՆՐԻ
ՀԵՏԱՂՈՏՈՒՄ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՍԿՈՊԻԱՅՈՎ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Գ. ԿԱՐՏԱԿԻՆ, Հ. Բ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ և Մ. Գ. ԱՆՄԱՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինֆրակարմիր սպեկտրալ մեթոդով ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
և երևանիտ-25-ը:

Մետասիլիկատի մեջ (լուծույթում, մինչև կարբոնացումը) խառնուրդները գտնվում են SiO_3^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} անիոնների, իսկ նստվածքում՝ անլուծելի նորմալ կարբոնատների և ամորֆ օրթոսիլիկատների ձևով:

Զչորացված երևանիտի մեջ հիմնականում նկատվել են կարբոնատին և ամորֆ սիլիկատին պատկանող կլանման շերտեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Карякин, О. Б. Африкян, ЖПС, 6, 772 (1967).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 375 (1964).
3. М. В. Ахмакова, А. В. Карякин, Г. В. Юхневич, Геохимия, 6, 581 (1963).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Сачмян, С. С. Восканян, Э. Б. Огинесян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 303 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА КАФАНСКОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОЛЧЕДАНА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ И АБСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА ВОДОЙ

I. ОБЖИГ КОЛЧЕДАНА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ, ОЧИСТКА И ОХЛАЖДЕНИЕ ОБЖИГОВОГО ГАЗА*

Р. В. ГРИГОРЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследован обжиг кафанского флотационного колчедана с содержанием 28—36% серы в печи кипящего слоя, работающей с отъемом избыточного тепла горения впрыскиванием воды в печь, и доказана возможность интенсивного обжига бедного серой колчедана с получением концентрированного обжигового газа. Установлена критическая температура обжига, возможность регулирования температуры процесса теплоотъемом и определены нормы расхода воды на 1 кг обжигаемого колчедана. Проверен в работе аппарат барботажного типа с провальными тарелками для охлаждения и мокрой очистки обжигового газа, показана высокая интенсивность его работы.

На основе полученных данных рекомендованы режимы работы печей для обжига кафанского колчедана и узла охлаждения и мокрой очистки обжиговых газов.

Обжиг колчедана в печи кипящего слоя. В последние годы широкое применение в отечественной и зарубежной технике получил новый технологический процесс обжига сырья в кипящем слое.

Печи кипящего слоя, создающие большой контакт кислорода с обжигаемым сырьем, значительно интенсифицируют процесс обжига, увеличивают степень использования сырья, дают возможность механизировать и автоматизировать процессы. Метод обжига в кипящем слое был разработан и внедрен в разных странах для обжига медных руд, цинковой обманки [1] и другого серусодержащего сырья [2—5].

В СССР большие заслуги в исследовании процессов обжига принадлежат Гинцветмету [3], НИУИФ-у и ряду заводов (Воскресенский химкомбинат, Шелковский химзавод и др.) [6—7], разработавшим и внедрившим обжиг серного колчедана в сернокислотное производство. Описанные в литературе исследования по обжигу в основном проведены для высококачественного серного сырья (содержание серы 40÷50%); данных по обжигу сырья с низким содержанием серы (11÷35%) весьма мало [8—10].

Малое количество проведенных исследований по обжигу сырья с низким содержанием серы, их недостаточный объем и необходимость исследования нового сырья, послужили основанием для проведения настоящей работы.

* В связи с проводимыми авторами работами по разработке сернистокислотного способа меллиорации содовых солончаков, предпринято настоящее исследование с целью изучения процесса обжига бедного серой Кафанского колчедана.

В процессе обогащения медных руд на Кафанской обогатительной фабрике намечается получение флотационного колчедана с содержанием 28÷36% сульфитной серы отпускной ценой 1,56 рубля за тонну.

Учитывая наличие больших количеств низкоконцентрированных колчеданов, обжиг которых в отечественном сернокислотном производстве пока не применяется, изыскание путей их использования значительно повысит рентабельность обогатительных фабрик, выпускающих некондиционный серный колчедан. Одним из путей использования указанного сырья является сернокислотный способ мелиорации содовых солончаков.

Для исследования процессов обжига колчедана, абсорбции сернистого газа водой и воздействия получаемых растворов сернистой кислоты на содовые солончаки была сооружена полевая установка производительностью 8÷12 тонн/сутки (рис. 1), работающая по следующей технологической схеме: просеянный колчедан (диаметр частиц не более 6 мм) с помощью транспортера через тарельчатый бункер—

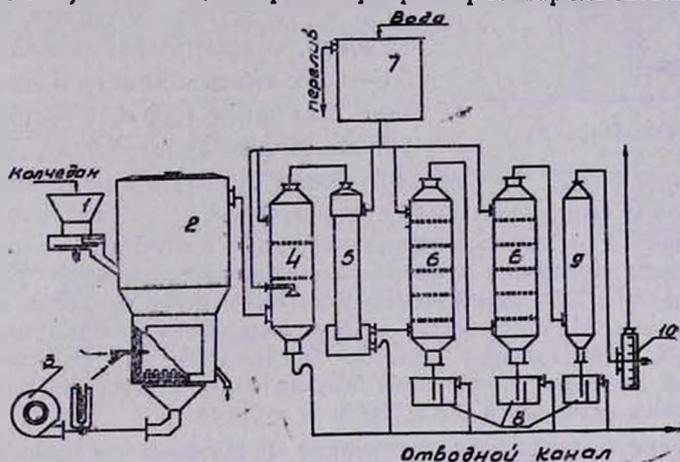


Рис. 1.

питатель с регулируемым ножом (1) поступал в печь (2) кипящего слоя. Воздух, необходимый для обжига и поддержания движения частиц в слое, подавался вентилятором (3) в подрешеточную воздухораспределительную камеру и, пройдя через дутьевые грибки беспровальной решетки печи, приводил в псевдооживленное состояние находящийся на полу слой колчеданно-огарковой смеси. Обжиговые газы, содержащие 12—14% SO_2 , через газоход поступали на очистку от огарковой пыли и охлаждение в горячий охладитель—газопромыватель (4) и аппарат распыливающего типа (АРТ) (5). Охлажденный и очищенный обжиговый газ далее поступал в два последовательно расположенных абсорбера барботажного типа (6) и, пройдя через брызгоотбойник (9), выбрасывался хвостовым вентилятором (10) в атмосферу. Вода для охлаждения и абсорбции газов подавалась в аппараты из напорного бака (7). Полученные растворы сернистой кислоты через гидрозатворы (8) выводились из аппаратов в отводной

канал и, пройдя прямок — отстойник огарка, поступали далее на опытные делянки для исследования процессов мелиорации почв.

Контроль работы установки осуществлялся со щита КИП-а, где были установлены приборы для измерения температуры, давления и расходов в аппаратах системы.

Печь обжига представляла собой полый цилиндр переменного сечения (рис. 2), футерованный изнутри кислото-жароупорным бетоном на кремнефтористой основе. Учи-

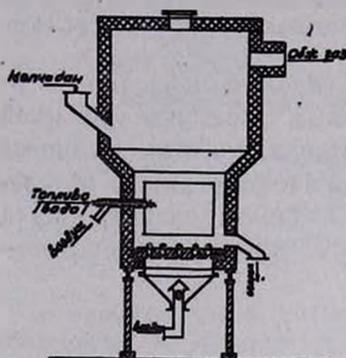


Рис. 2.

тывая недостаточность литературных данных по проектированию печей для обжига бедного серусодержащего сырья, при проектировании опытной печи исходили из опыта работы печей Воскресенского химкомбината. Были приняты следующие исходные данные: скорость воздуха в отверстиях дутьевых грибков — 12 м/сек, скорость газа в зоне обжига — 0,5—0,75 м/сек. Диаметр печи в нижней зоне был равен 1,13 м, в расширенной — 1,8 м, объем печи — 5,9 м³, отношение

V печи/ F пода = 5,9. На 1 м³ пода печи было расположено 36 дутьевых грибков с общим живым сечением 1,85%.

Как известно, обжиг серусодержащего сырья протекает с выделением тепла, излишек которого необходимо отводить из печи для предотвращения резкого повышения температуры. Это практически осуществляют двумя способами: введением в кипящий слой воды [8], и установкой водяных холодильников в кипящем слое [4—7], с последующим использованием тепла для производства пара высокого давления. Второй способ, как более экономичный, получил большее распространение в серно-кислотном производстве как в СССР, так и за рубежом*.

Учитывая, что работа установки в полевых условиях требует от всех узлов простоты и надежности в работе, а также ввиду отсутствия в схеме контактных аппаратов, отъем тепла из печи производили впрыскиванием в печь воды. Расход воды регулировался в зависимости от температуры обжига и содержания серы в обжигаемом колчедане.

Розжиг печи осуществлялся послойным нагреванием находящейся на дутьевой решетке огарко-колчеданной смеси соляровым маслом, впрыскиваемым форсункой в печь. С помощью воздуха подаваемого в форсунку от вентилятора, одновременно осуществлялось вторичное дутье. После достижения температуры 450—480° в печь малыми порциями подавался колчедан до достижения режимной температуры, после чего подача топлива в печь прекращалась, и увеличивался

* Недостатком первого способа является разбавление обжиговых газов водяными парами, мешающими при производстве серной кислоты контактным способом получению концентрированной кислоты. Преимуществом способа является простота работы узла отъема тепла.

расход колчедана. Высота кипящего слоя поддерживалась до 500 мм. Инерционность печи позволяла производить ее пуск после 5—6 часовой остановки без дополнительного розжига.

Анализы газа на содержание SO_2 и SO_3 производились отбором проб из печи и аппаратов методом эвакуированных колб, анализы жидкостей из аппаратов на содержание SO_2 —йодометрическим титрованием. Анализ огарка и колчедана на содержание серы производили взкспрессным методом УНИХИМ-а [13].

Экспериментальные данные

Состав уральского и кафанского флотационных колчеданов представлен в таблице 1, гранулометрический состав колчеданов и содержание серы в фракциях кафанского колчедана — в таблице 2. Из анализа колчедана по фракциям гранулометрического состава видно, что частицы крупнее 1 мм не всегда являются соединениями мелких фракций и содержат инородные включения.

Таблица 1

Наименование сырья	S общ.	Fe	Cu	Mn	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	H ₂ O
Уральский флот. колчедан	41,9	32,1	0,8	—	0,7	4,6	1,19	0,65	18,72	4,6
Кафанский флот. колчедан (исходный)	28,45	30,17	0,96	1,01	0,01	7,9	0,91	1,6	20,5	4,5
Кафанский флот. колчедан (просеянный)	30,7	30,55	0,96	0,99	0,01	7,8	0,89	1,58	19,23	4,6

Таблица 2

Вид колчедана	Размеры частиц, мм								
	более 10	7÷10	5÷7	3÷5	2÷3	1÷2	0,5—1	0,25÷0,5	менее 0,25
Уральский	—	—	1,03	4,1	2,8	4,7	1,25	5,5	79,85
Кафанский (исходный)	4,27 20,17	7,17* 20,17	6,83 23,8	10,6 27,36	8,1 29,76	14,15 28,32	4,42 27,6	10,8 32,64	33,7 32,16
Кафанский (просеянный)	—	—	4,16	11,96	10,45	16,3	4,5	12,7	40,1

* В числителе процентный гранулометрический состав, в знаменателе — содержание серы во фракциях колчедана, %.

Выходы, образующихся при обжиге колчедана, огарка и огарковой пыли, удаляемых из печи через сливной порог и с обжиговыми газами, зависят от исходного содержания серы в колчедане, степени выгорания серы и гранулометрического состава колчедана. Результаты опытов по определению выхода огарка для разных режимов работы печи представлены в таблице 3. Как видно из сравнения дан-

ных таблиц 2 и 3, пылеунос зависит от гранулометрического состава колчедана и уменьшается с увеличением доли крупных частиц и степени обжига колчедана. Для определения однородности состава кипящего слоя при обжиге взяты пробы огарка из печи по высоте слоя пробоотборником для сыпучих материалов (таблица 4).

Таблица 3

Обжигаемое сырье	№№ опытов	Температура обжига, °С	Расход колчедана, кг/час	Содержание серы в огарке, %	Выход огарка, кг/час		Выход огарка, т/т колч.	Содержание серы в колчедане, %	Запыленность обжиг. газа, г/м³	Пылеунос, %
					с обж. газ.	из печи				
Уральский колчедан	1	880	400	0,71	220	60	0,702	41,8	298	79
	2	780	400	1,02	222	59	0,703	41,9	300	79
	3	700	400	2,24	229	57	0,705	42,0	301	80
Кафанский колчедан	1	750	460	1,6	210	143	0,777	30,7	280	60
	2	700	460	3,0	213	145	0,779	30,9	281	60
	3	610	620	4,8	285	203	0,789	30,6	304	62

Таблица 4

Высота слоя, мм	Размер частиц огарка, мм						
	более 5	3—5	2—3	1—2	0,5—1	0,25—0,5	меньше 0,25
0—150	3,04	7,91	6,25	12,65	4,67	12,3	53,2
150—300	2,36	7,2	5,72	10,5	4,16	13,2	56,7
300—450	1,9	5,4	3,7	10,5	4,4	12,3	57,7
свыше 450	0,67	4,9	2,75	9,1	4,7	13,2	62,9

Из данных таблицы следует, что в процессе обжига частицы крупнее 3 мм оседают в нижней зоне, что может вызвать при длительной работе печи нежелательное нарастание слоя крупных частиц и привести к затуханию движения кипящего слоя. В таблице 5 приведены результаты обжига уральского и кафанского колчеданов, в таблице 6 дан тепловой баланс обжига. Из данных таблицы 5 вытекает, что при обжиге кафанского колчедана возможно получение обжиговых газов с высоким содержанием сернистого газа — до 14—15%.

Повышенное содержание серы в огарке объясняется малым, особенно для обжига бедного серусодержащего сырья, объемом печи. Увеличение отношения V печи/ F пода с 6 до 8 и выше позволит увеличить степень обжига и снизить содержание серы в огарке.

На основании таблицы 6 выведены нормы расходов охлаждающей воды, впрыскиваемой в печь, с теплотерями до 23%. Для уральского колчедана она составила 0,12 кг воды/кг пирита, для кафанского — 0,07 кг воды/кг пирита.

Таблица 5

Наименование обжигаемого колчедана	Серя в колчедане, %	Расход колчедана кг/час	Интенсивность обжига, т/м ² сут.	Температура обжига, °С	Получено огарка и пыли, кг/час			Степень выгорания серы, %	Расход сух. возд. м ³ /час	Норма расхода возд. м ³ /т колч.	Скорость газа в печи, м/сек	Избыток кислорода в газе, %	Кол-во водяных паров в газе, м ³ /час	Расход воды на охл. слоя, кг/час	Содержание серы в огарке, %	Концентрация SO ₂ в газе, %
					из охладителя	из печи	всего									
Уральский	41,9	400	10,0	740	223	58	281	96,3	710	1895	0,9	1,12	71	51	2,1	14,8
Кафанский	30,7	460	11,0	720	204	146	350	93,8	685	1570	0,86	1,17	45	30	2,56	14,55

Таблица 6

Наименование обжигаемого колчедана	Приход тепла, ккал/час				Расход тепла, ккал/час				Излишек тепла отводим. водой ккал/час	
	горение колчедана	с вод. парами возд. и колч.	с воздухом	с сухим колчеданом	всего	с обжиг. газом	с огарком и пылью	в окр. среду		всего
Уральский	$4,9 \cdot 10^5$	600	6000	1200	$4,97 \cdot 10^5$	$2,37 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,36 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$
Кафанский	$4,26 \cdot 10^5$	620	5520	1430	$4,33 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^5$	$4,08 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$

В случае обжига в печи с малыми теплотерями (3—5%) для колчеданов с 42% и 30% серы в работе [12] соответственно выведены нормы расхода воды — 0,43 и 0,32 кг воды/кг пирита.

На рисунке 3 представлена зависимость содержания серы в огарке от температуры, полученная при обжиге уральского и кафанского колчеданов (прямая 2) и для сравнения приведены данные работы [9], полученные в печи диаметром 1500 мм при исследовании обжига флотационного колчедана с размером частиц менее 1,3 мм. Из сравнения зависимости видно, что с увеличением частиц исходного колчедана при одной и той же температуре снижается степень обжига.

Проведенное исследование выявило, что при температурах обжига выше 800° кафанский колчедан быстро спекается; при этом резко повышается температура слоя и регулирование процесса становится невозможным. Учитывая нормальный обжиг при температурах 800—880° стандартного уральского колчедана, процесс козлообразования нами объясняется структурным отличием кафанского колчедана, ввиду чего рекомендуется режимная температура обжига 740—750°.

Обжиговые газы покидали печь с содержанием до 14—14,8% SO₂. Учитывая разбавление газов, вследствие образования водяных паров, истинная концентрация SO₂ в газе с учетом коэффициента избытка воздуха 1,12—1,17 (таблица 5) была выше, и составляла

15,3—15,8%. При указанных концентрациях полностью исключалось образование в печи серного ангидрида, трудно улавливаемого в аппаратах и создающего трудности при очистке газа. На рисунке 4 представлена кривая зависимости содержания серного ангидрида от концентрации сернистого в обжиговом газе и для сравнения приведены данные других авторов [6, 14]. Как видно из графика, в нашем исследовании экспериментальные точки в пределах разброса ложатся на описанную кривую при одинаковых концентрациях сернистого газа с несколько пониженным содержанием серного, что, как отмечалось выше, объясняется искажением истинной концентрации в обжиговом газе. Визуальные наблюдения — прозрачный выхлоп — подтверждают данные анализа об отсутствии в выхлопе серного ангидрида.

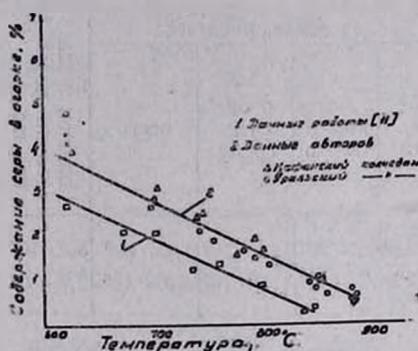


Рис. 3.

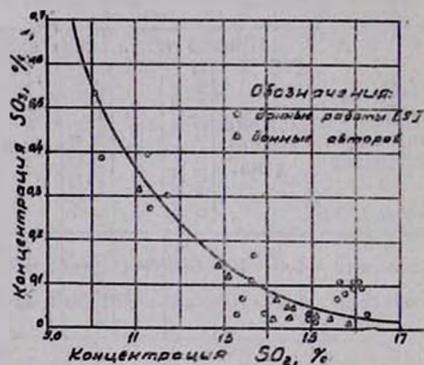


Рис. 4.

Для подтверждения высказанного мнения о малом печном объеме в таблице 7 приведены данные анализа на содержание SO_2 , взятые в разных точках печи и газоходе.

Таблица 1

Место отбора пробы	В зоне обжига	На входе в газоход	На выходе из газохода
Содержание SO_2 в газе, %	8,9—9,3	12,8—13,2	14,1—14,8

Увеличение интенсивности обжига при работе с кафанским колчеданом до 13—14 t/m^2 сутки снизило степень выгорания серы, что объясняется повышением скорости газа в печном объеме, недостаточным временем пребывания частиц колчедана в печи, а также малым печным объемом. С увеличением объема печи и времени пребывания частиц в печи возможен обжиг кафанского колчедана при высокой интенсивности.

Рекомендуемый режим обжига кафанского колчедана: интенсивность обжига — 12—13 t/m^2 сутки, скорость газа в печи — 0,9—1,1 м/сек., отношение V печи/ F пода — 8—9 м, площадь живого се-

чения пода — 1,85—2,0%, скорость воздуха в дутьевых грибах 12,5—13 м/сек., температура обжига — 740—750°, норма расхода воды, впрыскиваемой в печь — 0,08—0,09 кг воды/кг пирита.

Возможность интенсивного обжига кафанского флотационного колчедана позволит использовать это сырье в сернокислотном производстве.

Охлаждение и мокрая очистка обжигового газа. Обжиговые газы из печи с запыленностью 280—300 г/м³ и температурой 740—750° поступали на очистку и охлаждение в горячий охладитель — газопромыватель барботажного типа с двумя сетчатыми провальными тарелками из нержавеющей стали с перфорацией 8—12 и 6—12. Аппарат диаметром 500 мм, высотой 2,5 м и с межтарелочным расстоянием 300 мм футерован изнутри кислото-жароупорным бетоном. Для предварительной очистки газа от огарковой пыли под барботажными тарелками установлен водяной душ. Характеристика работы охладителя приведена в таблице 8. Из таблицы видно, что аппарат обеспечивал высокую степень очистки и охлаждения газа. Роль душа, ввиду малого перепада температуры воды при работе с душем и без него, сводились, в основном, к предварительной очистке газа от огарковой пыли. В таблице представлены также коэффициенты теплопередачи для расчета. При охлаждении газа в аппарате наряду с теплообменом происходил и массообмен с абсорбцией SO₂ водой; вытекающие из охладителя растворы содержали 0,5—0,6% SO₂.

Таблица 8

№ опыта	Площ. сечения аппарата, м ²		Живое сечение тарелки, %		Расход воды, м ³ /час		Плотность орошения, м ³ /м ² час	Скорость газа в аппарате, м/сек	Температура газа, °С		Температура воды, °С		Степень очистки газа, %	Средн. разность температуры, °С	Сопротивление аппарата, мм вод. ст.	Кэффиц. теплопередачи тар., ккал/м ² час °С	Кэффиц. теплопередачи душа, ккал/м ² час °С
	6—12	8—12	на тар.	на душ	вход.	выход.			вход.	выход.							
1	0,2	19,7	33,0	14	4	70	1,85	750	31	15	29	0,98	185	43	2940	—	
2	0,2	19,7	33,0	14	—	70	1,89	750	33	15	30,5	0,97	193	45	2900	2000	

Горячий охладитель описанной конструкции может служить в предлагаемой схеме надежным высокоинтенсивным аппаратом для охлаждения и очистки газа в большом диапазоне нагрузок по газу и жидкости.

Описанные данные сняты при длительной работе установки. В печи обожжено 120 т уральского и 80 т кафанского колчеданов.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 2 VIII 1966

ԵՌԱՑՈՂ ՇԵՐՏԻ ՏԻՊԻ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ ՂԱՓԱՆԻ ՖԼՈՏԱՑԻՈՆ ԿՈՂՉԵԴԱՆԻ
ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԵՎ ՍՏԱՑՎՈՂ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԶՐՈՎ
ԿԼԱՆՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

1. ԵՌԱՑՈՂ ՇԵՐՏՈՒՄ ԿՈՂՉԵԴԱՆԻ ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՍՏԱՑՎՈՂ ԳԱԶԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄՆ ՈՒ ՍԱՌԵՑՈՒՄԸ

Ռ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է Ղափանի հարստացման գործարանում ստացվող ծծմբով աղքատ (28—30%) կոլչեդանի ալրումը հոացող շերտի տիպի վառարանում:

Ծծումբի ալրման պրոցեսում առաջացած շերմուկիունը հեռացնելու նպատակով ալրման գոտի է փչված համապատասխան քանակով ջուր: Որոշված է ալրման վառարանի օպտիմալ ռեժիմը և վառարան մտցվող ջրի ծախսը:

Ցույց է տրված, որ բարբոսաժալին տիպի ապարատն աշխատում է բարձր արտադրողականությամբ և ապահովում է գաղի բարձր աստիճանի մաքրությունը և սառեցումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США, № 2621118, [РЖХиХТ № 7, 24 (1958)].
2. Патент ФРГ, № 926606; [РЖХиХТ. № 7, 25 (1958)].
3. Г. Я. Лейзерович, Бум. пром. № 12, 11 (1955).
4. A. Johansen, Chem. Ind. Techn., 24, 104 (1952).
5. A. Johansen, W. Danz, Chem. Ind. Techn., 29, 563 (1957).
6. А. Малец, Хим. пром., № 1, 54 (1959).
7. А. М. Малец, А. Н. Терновская, Л. Н. Чудов, М. Н. Стуль, Б. С. Розваль, Хим. пром., № 3, 146 (1958).
8. R. Thomas. D. Mac-Askill, Chem. Eng. Progr., 54, № 1, 69 (1955).
9. V. Vanécek, A. Trojan, Brit. Chem. Eng., 8, 556 (1963).
10. P. R. Kvarck, Chem. Eng. and Mining Rev., 51, № 10, 42 (1959).
11. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, ГХИ, Москва, 1956 г.
12. H. Chwalibog, Przemysl. Chem., 36, 319 (1957).
13. Сборник — Методы анализа и контроля производства серной кислоты, ГНТИХП, Москва, 1955 г.
14. В. И. Гладушко, Производство серной кислоты, Техника, Киев, 1966 г.

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

V. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ КАУСТИФИКАЦИИ И СОСТАВ ПОЛУЧАЕМОГО ПРОДУКТА ПРИ КАУСТИФИКАЦИИ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, М. Г. МАНВЕЛЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Изучены скорость каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, состав и свойства полученных осадков в зависимости от температуры процесса и концентрации щелочи в исходном растворе. Данные химического, рентгеноструктурного, термического и кристаллооптического исследований выяснили, что при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов с концентрацией щелочи до 250 г/л Na_2O обожженным доломитом оптимальным условием является 150°C , при экспозиции 1 час. В этих условиях образуется кальций-магниевый гидрометасиликат с предполагаемой формулой $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при температуре выше $150-250^\circ$ (в зависимости от концентрации щелочи в исходном растворе 250—50 г/л) образуется новое соединение натрий-кальций-магниевого гидрометасиликата с предполагаемой формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ранее нами изучался процесс каустификации щелочно-кремнеземистых растворов доломитом [1] и известняком [2], обожженным при разных температурах.

При каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженным известняком [2] повышение температуры процесса ($>100^\circ\text{C}$) и концентрации щелочи исходного раствора значительно сказываются на образовании натрий-кальциевого силиката и на скорости каустификации. Было установлено, что при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженным магнезитом [3] с повышением температуры до 250° натрий-магниевого гидрометасиликата не образуется.

Целью настоящей работы является установление условий получения кальций-магниевого и натрий-кальций-магниевого гидрометасиликатов, а также изучение некоторых их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в температурном интервале $50-250^\circ$. Использовался доломит, обжигавшийся при 900° в течение двух часов состава (%): CaO общ. 53,63; CaO акт. 51,10; MgO общ. 36,20; MgO акт. 31,25; ппп 3,43; $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ 6,70 и растворы со следующей концентрацией (г/л): Na_2O 53,9, SiO_2 49,0; Na_2O 104,6, SiO_2 52,15; Na_2O 150,2, SiO_2 52,5; Na_2O 206,0, SiO_2 51,4; Na_2O 254,9, SiO_2 50,9.

Условия опытов и методика применяемых анализов описаны нами ранее [1].

Скорость каустификации и состав полученного осадка в зависимости от концентрации щелочи в исходном растворе и температуры опыта. Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что в зависимости от концентрации щелочи в исходном растворе скорость каустификации достигает максимума при разных температурах (150—200°), причем с повышением концентрации щелочи в исходном растворе скорость каустификации, а также температура, при которой процесс протекает с максимальной скоростью, снижаются.

Данные анализа осадков показывают, что при постоянных экспозициях и концентрации исходного раствора с повышением температуры процесса содержание Na_2O в непромытом осадке повышается до максимума, достигаемого при той температуре, при которой процесс протекает с максимальной скоростью. В промытом осадке содержание Na_2O повышается прямо пропорционально температуре опыта.

В исследуемых пределах концентрации исходного раствора молярное соотношение $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ в осадке, близкое к единице, по-

лучается в интервале температур от 150 до 200°. Полученные осадки промывались шестикратной репульпацией водой при Ж:Т = 10:1 при 80° и фильтровались после каждой репульпации. Количество Na_2O , извлеченное из осадка каждой промывкой, в зависимости от температуры опыта и концентрации щелочи в исходном растворе, разное. При начальных 4—5 промывках зависимость извлеченного из осадков количества Na_2O от концентрации щелочи в исходном растворе прямо пропорциональна, а при шестой промывке — отмывается от осадков практически в одинаковом количестве, несмотря на то, что в осадках после этого остается совершенно разное количество Na_2O (табл. 1). С повышением температуры опыта количество Na_2O , извлеченное из осадков при промывках, а также влажность осадка до и после промывки сначала повышаются, доходя до максимума, достигаемого при температуре, совпадающей с температурой, обеспечивающей сравнительно интенсивное протекание процесса. С повышением концентрации щелочи в исходном растворе снижается влажность полученного до промывки осадка (62,4—51,5%).

Вышеизложенное можно объяснить, предполагая, что удельная поверхность осадка изменяется в результате изменения концентрации щелочи в исходном растворе и температуры процесса.

Сравнивая данные настоящего исследования с данными, полученными ранее при использовании извести [2], видим, что при одинаковых условиях процентное содержание химически связанной Na_2O получается сравнительно низким. Таким образом, при выдерживании в данных гидротермальных условиях в течение 1 часа натрий-кальций-магниевый гидротетрасиликат образуется, в зависимости от концентрации щелочи, начиная от следующих температур: Na_2O 50 г/л — 250°; 100 г/л — 200°; 150, 200 и 250 г/л — 150°. Оптимальной темпера-

Таблица 1

Скорость каустификации и состав осадка до и после промывки в зависимости от концентрации исходного раствора и температуры опыта

Состав исходного раствора, г/л		Температура опыта °С	Степень каустификации, %	С о с т а в о с а д к а, %																Молярное соотношение			
Na ₂ O общ.	SiO ₂			CaO		MgO		SiO ₂		Na ₂ O		ппп		R ₂ O ₃		CO ₂		влага		сумма		CaO в осадке	
				до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки	до промывки	после промывки
63,6	49,0	100	74,1	23,8	26,8	16,08	18,10	36,60	41,32	11,3	0,15	11,2	12,4	1,0	1,2	0,60	0,50	45,7	58,5	99,98	99,97	1,35	1,35
		150	87,1	20,3	24,45	13,70	16,50	37,78	44,30	14,0	0,21	12,6	13,1	1,0	1,2	0,75	0,80	62,4	54,3	99,38	99,76	1,12	1,15
		200	96,5	19,95	23,38	13,50	15,70	39,36	46,0	11,3	0,33	14,9	13,1	1,0	1,1	0,70	0,60	55,6	59,8	100,01	99,61	1,05	1,05
		250	95,0	20,9	23,45	14,00	15,75	40,08	44,56	10,30	0,65	13,06	14,23	1,0	1,2	0,72	0,75	51,6	53,8	99,34	99,80	1,08	1,09
104,6	52,15	100	77,0	22,05	26,53	14,02	17,22	35,34	41,40	14,14	0,17	12,00	13,00	1,0	1,2	0,70	0,60	45,66	49,30	98,55	99,52	1,26	1,31
		150	90,5	19,67	24,00	13,26	16,10	35,70	43,22	16,85	0,40	13,40	14,30	1,0	1,2	0,90	0,96	50,70	54,04	99,88	99,22	1,14	1,15
		200	94,6	17,86	22,67	12,52	15,70	36,20	44,38	18,50	0,78	13,32	14,85	1,2	1,3	0,80	0,77	57,90	61,80	99,60	99,68	1,05	1,07
		250	92,0	17,15	23,80	11,45	16,00	32,50	44,88	24,00	3,85	13,10	11,56	1,0	1,2	0,80	0,60	62,50	50,85	99,20	99,29	1,09	1,10
150,0	52,5	100	85,5	18,60	24,80	12,54	16,73	33,92	44,90	22,95	0,30	11,17	13,53	1,0	1,1	0,50	0,53	52,30	56,90	100,18	101,36	1,13	1,15
		150	94,3	15,85	22,75	10,60	15,25	31,22	45,00	28,50	1,15	12,37	14,37	1,0	1,1	0,70	0,71	59,50	64,60	99,54	99,62	1,05	1,05
		200	90,8	10,85	23,73	7,25	15,11	20,00	42,94	21,35	2,48	39,58	13,04	1,0	1,2	0,90	0,80	47,20	60,18	100,03	98,50	1,07	1,12
		250	87,5	18,9	22,4	12,75	15,0	35,08	40,22	22,00	9,4	9,98	11,9	1,0	1,0	0,74	0,46	44,20	60,30	99,71	99,92	1,12	1,15
206,0	51,4	100	81,7	16,88	23,77	11,33	16,05	27,12	41,38	32,30	0,38	10,91	14,80	1,0	1,2	0,70	0,67	53,8	53,9	99,54	97,81	1,29	1,17
		150	91,2	15,50	23,08	10,15	15,34	28,12	42,28	33,50	1,25	12,81	15,54	0,98	1,2	0,69	0,62	56,8	67,8	100,98	98,70	1,12	1,12
		200	86,4	17,20	22,10	11,61	14,95	28,58	36,30	22,90	7,95	18,50	17,10	1,0	1,0	0,70	0,59	37,8	60,6	99,79	99,50	1,25	1,27
		250	84,0	17,10	22,4	11,55	15,0	29,9	38,62	25,91	11,90	13,90	11,09	1,0	1,0	1,5	0,54	42,5	59,2	99,36	100,01	1,19	1,20
254,9	50,9	100	80,2	15,36	24,46	10,14	16,59	24,14	39,50	34,70	0,34	13,08	15,27	1,0	1,2	0,68	0,60	51,5	60,9	98,42	97,66	1,3	1,29
		150	81,3	14,47	22,74	9,67	15,34	26,12	41,32	37,00	0,92	12,52	15,33	0,9	1,2	0,65	0,56	51,4	63,8	100,88	96,91	1,15	1,15
		200	80,0	15,85	23,69	10,50	15,74	25,58	36,76	30,80	8,62	16,65	13,73	0,8	1,1	0,57	0,56	44,3	67,2	100,18	99,64	1,28	1,33
		250	79,9	16,1	22,25	10,75	14,90	27,56	36,60	29,70	13,30	14,94	12,01	1,0	1,0	1,2	1,0	41,3	53,3	100,05	100,06	1,21	1,26

турой для получения кальций-магниевого гидрометасиликата из щелочно-кремнеземистых растворов с концентрацией в отмеченном интервале можно считать 150°.

Анализ промытого осадка, полученного из раствора с концентрацией (г/л) $\text{Na}_2\text{O} - 254,9$; $\text{SiO}_2 - 50,9$ при 250° (табл. 1), показывает, что в нем содержатся компоненты в следующих молярных соотношениях: $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1,3 : 1,2 : 2,0 : 0,75 : 2,0$. Учитывая, что за час экспозиции окиси кальция и магния не полностью вступают в реакцию с SiO_2 из-за высокой концентрации щелочи и, кроме того, часть кальций-магниевого гидрометасиликата, по-видимому, не успевает перейти полностью в натрий-кальций-магниевый гидрометасиликат, предполагается, что последний имеет следующий состав: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Физико-химическое исследование продуктов, полученных в разных условиях опытов. С целью выяснения характера связи компонентов в полученном осадке и возможного изменения кристаллической решетки во время промывки (гидролиз) некоторые осадки, полученные в различных условиях, содержащие разные количества Na_2O , до и после промывки подвергались рентгеноструктурному, термическому и кристаллооптическому исследованию; определялись также удельные веса. Результаты рентгеноструктурного исследования, приведенные в таблице 3 показывают, что межплоскостные расстояния первого осадка до и после промывки совпадают. Из этого следует, что кристаллическая решетка во время промывки не изменяется, гидролиз осадка не имеет места, то есть, щелочь полностью (10,3%, табл. 2), находится в осадке в адсорбционном виде. Эти линии совпадают также с межплоскостными расстояниями осадка, полученного из раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} - 65,4$; $\text{SiO}_2 - 40,26$ г/л при 150° при каустификации доломитом, обожженным при 900° [1]. Рентгенограмма второго осадка (полученного из раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} - 150$; $\text{SiO}_2 - 52,5$ г/л при 150°) идентична с рентгенограммой первого осадка.

Таблица 2

Условия опытов и содержание щелочи
в полученных осадках

№ опыта	Концентрация исходного раствора, г/л		Температура опыта, °С	Содержание Na_2O в осадке %	
	Na_2O общ.	SiO_2		до промывки	после промывки
1	53,8	49,0	250	10,3	0,61
2	150,3	52,5	150	—	1,15
3	150,3	52,5	200	—	2,48
4	254,9	50,9	200	30,8	8,62
5	254,9	50,9	250	29,7	13,3

Сравнивая рентенограммы II, III, IV и V осадков с I выясняется, что межплоскостное расстояние самой интенсивной линии первых трех осадков равно $\sim 3,01 \text{ \AA}$, а последних двух — $2,828 \text{ \AA}$. Остальные линии II по V осадков в еще большей степени отличаются от линий I осадка, причем рентенограмма V осадка почти полностью отличается от рентенограммы I осадка.

Таким образом, рентгеновские данные полностью подтверждают данные химического анализа, то есть I осадок является кальций-магниевым гидрометасиликатом, V осадок представляет собой новый продукт, по-видимому, натрий-кальций-магниевый гидросиликат, а остальные осадки являются промежуточными.

В рентгенограммах IV и V осадков межплоскостные расстояния до и после промывки не совсем совпадают. Это — результат частичного гидролиза осадка во время промывки; адсорбционная щелочь отмывалась от осадка меньше, чем за 6 промывок, и после этого начинался гидролиз. Рентгенограммы IV и V осадков идентичны с рентгенограммой натрий-кальциевого гидрометасиликата [2].

Термическому исследованию подвергали промытые осадки с различным содержанием щелочи ($\text{Na}_2\text{O} = 0,2 - 13,3\%$). Во избежание возможного взаимодействия Na_2O с гидрометасиликатом, образцы высушили при низкой температуре (50°) в вакуумной сушилке (0,8 атм.) по возможности в короткий срок (6 час.). Поэтому образцы получились не совсем сухие, а некоторые из них (с высоким содержанием щелочи) — довольно влажные. Термограммы осадков, приведенные на рисунке 1, показывают, что с повышением содержания щелочи в осадке экзотермический эффект, имеющий место в пределах температуры $760 - 790^\circ$, постепенно несколько продвигается в сторону низких температур, теряет свою заостренность (принимает более расплывчатый вид). Второй эндозффект, имеющий место в интервале температур $400 - 450^\circ$, постепенно исчезает, появляется новый, более четкий эндозффект в интервале температур $550 - 600^\circ$. На первых термограммах (рис. 1, кр. 1, 2, 3) видно, что последняя порция кристаллизационной воды выделяется при температурах $700 - 750^\circ$, а на последних термограммах (кр. 5, 6) — при

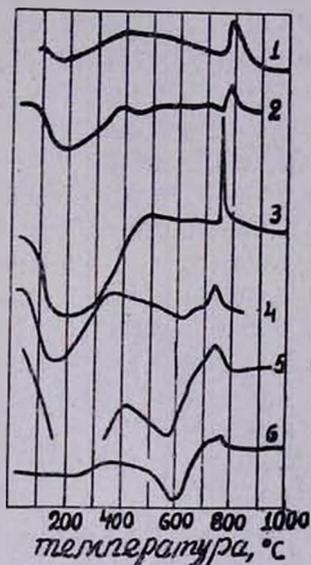


Рис. 1. Термограммы продуктов, полученных каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов обожженным доломитом; условия: 1 — $\text{Na}_2\text{O} - 104,6 \text{ г/л}$, 150° ; 2 — $\text{Na}_2\text{O} - 53,8 \text{ г/л}$, 250° ; 3 — $\text{Na}_2\text{O} - 150,3 \text{ г/л}$, 150° ; 4 — $\text{Na}_2\text{O} - 104,6 \text{ г/л}$, 250° ; 5 — $\text{Na}_2\text{O} - 150,3 \text{ г/л}$, 250° ; 6 — $\text{Na}_2\text{O} - 254,9 \text{ г/л}$, 250° ; (см. табл. 1).

Данные рентгенографического анализа осадков (см. табл. 2)

Номера осадков															
1		2		3		4				5					
до промывки		после промывки		после промывки		после промывки		до промывки		после промывки					
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n				
2	3,6016	2	3,6086	1	3,6339			1	4,7638			1,5	4,6782	1 ш	4,7315
5	3,2682	4	3,2723	3	3,2744	1	3,3049	1	3,7952			2	3,7961	3	0,8073
10	3,0102	1	3,0136	10	3,0170	10	3,0067	3	3,1245	1	3,1522	3	3,1245		
3	2,777	4	2,777	3	2,7671	1	2,7600	10	2,8280	10	2,7913	10	2,8280	10	2,8145
3	2,6061	2	2,6061			1	2,5645	5	2,6874	3	2,6676	4	2,6874	5	2,6986
5	2,3474	4	2,3595			2	2,3355	1	2,5371			1	2,5851		
1	2,2164	1	2,2094	1	2,0795			1	2,3425			3	2,3425		
1	2,0696	2	2,0636	7	1,8229	1	1,8033	1	2,2846			1	2,2940	1	2,2638
1	1,9832			2	1,665			1	2,1946	1	2,1994	2	2,1692	1	2,1597
1	1,9108	1	1,9120	7	1,5364	2	1,5308	1	2,0965					1	2,0744
5	1,8212	5	1,8223	2	1,3998	1	1,2999	5	1,9901	1	1,9832	3	1,9867	3	1,9714
1	1,7357	1	1,7367	1	1,113			5	1,9140	1	1,9108	6	1,9203	2	1,9011
2	1,6682	3	1,6650	1	1,074			5	1,7484	1	1,7407	4	1,7536	3	1,7442
2	1,5357	4	1,5286					3	1,6346	1	1,6280	3	1,6346	2	1,629
1	1,4781	1	1,4788					4	1,6005			2	1,6005		
1	1,4078							4	1,5800			2	1,5800	1	1,5683
2	1,3076	2	1,3056					7	1,4697	1	1,4630	7	1,4697	4	1,4567
1	1,191	1	1,181					1	1,4215			2	1,4184		
1	1,1184	1	1,1158					2	1,3315			1,5	1,3540	2	1,3253
1	1,0789	1	1,0726					1	1,2069			1	1,2088		
1	0,94101	1	0,9411					1	1,1846			2	1,1846		
								1	1,1519			1	1,1535		
								5	1,1375			7	1,1375	2	1,1303
								1	1,1048			3	1,1062		
								3	1,0717	1	1,0723	3	1,0742	2	1,0695
								1	1,0537			3	1,0537		
								1	1,0266			2	1,0276		
								1	0,9898			1	0,99401		
								1	0,9786			1	0,9802	1	0,9761
								1	0,9481			1	0,94184		
								1	0,9165			1	0,9184		
								1	0,9096			1	0,9103		

525—600°. Термограмма осадка с высоким содержанием щелочи (рис. 1 кр. 6) не идентична термограмме натрий-кальциевого гидрометасиликата [2]. Термические исследования подтверждают результаты химического и рентгеноструктурного исследований.

Для выяснения видоизменения кристаллов вследствие промывки и содержания различного количества щелочи после промывки подвергались кристаллооптическому исследованию осадки до ($\text{Na}_2\text{O} = 37,0\%$, рис. 2) и после промывки (рис. 3). То же сделано еще с 4 промытыми осадками с различным содержанием щелочи (Na_2O от 0,4 до 7,02%). Все осадки состоят из хлопьевидных агрегатов. В непромытом осадке эти агрегаты как будто цементированы другим веществом. Каждый осадок на вид однородный. Игольчатые кристаллы, характерные для гидрометасиликата магния, не наблюдаются ни в одном из осадков. Осадок, полученный из раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} - 252,65$; $\text{SiO}_2 - 51,16$ г/л, 250° после промывки ($\text{Na}_2\text{O} = 13,3\%$) на вид опять не отличается от других осадков, но четко отличается от натрий-кальциевого гидрометасиликата [2]. Последний состоит из отдельных крупных коротко-призматических зерен, а агрегаты отсутствуют. Показатель преломления натрий-кальций-магниевый гидрометасиликата $N = 1,549$, причем для гидрометасиликата магния $N = 1,486$ [3], а для натрий-кальций гидрометасиликата $N_g = 1,570$, $N_p = 1,552$ [2].

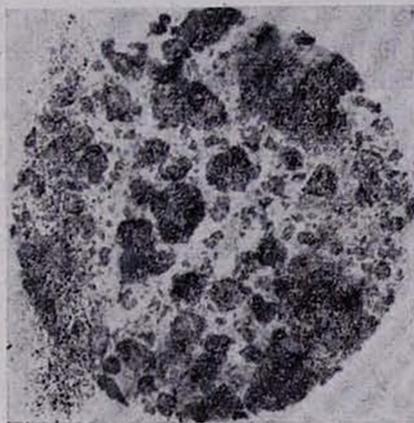


Рис. 2. Непромытый кальций-магниевый гидрометасиликат, полученный при: $\text{Na}_2\text{O} - 254,9$ г/л, 150° ; проходящий свет, $\times 200$.

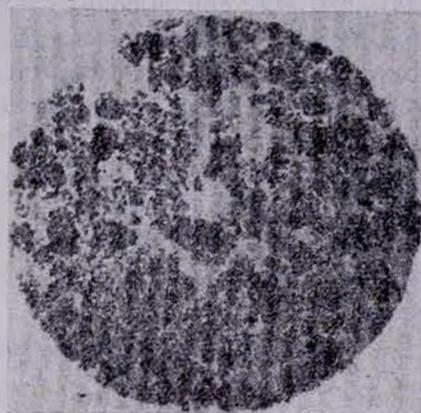


Рис. 3. Кальций-магниевый гидрометасиликат, полученный при: $\text{Na}_2\text{O} - 254,9$ г/л, 150° ; проходящий свет, $\times 200$.

Таким образом, кристаллооптические и термические исследования показывают, что осадки, полученные в различных условиях, и вследствие этого содержащие различные количества щелочи, на вид одинаковы и осадок с высоким содержанием щелочи не состоит из отдельных гидрометасиликатов (натрий-кальциевого и магниевое), а лишь из одного соединения натрий-кальций-магниевое гидрометасиликата.

Определены удельные веса промытых осадков, полученных в различных условиях. Содержание Na_2O в этих осадках находится в

пределах от 0,61 до 13,3⁰%. Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что осадки, содержащие до 3,85⁰% Na₂O, имеют одинаковые удельные веса (разница—в пределах ошибки определения). С повышением содержания Na₂O в осадке от 3,85 до 13,3⁰%, удельный вес возрастает от 2,0837 до 2,5407 г/см³.

Таблица 3

Концентрация исходного раствора, г/л		Температура опыта, °С	Содержание Na ₂ O в осадке после промывки и сушки, %	Удельный вес осадка, г/см ³
Na ₂ O	SiO ₂			
53,8	49,0	250	0,61	2,0884
150,3	52,50	150	1,15	2,0830
104,6	52,15	250	3,85	2,0837
149,6	53,89	250	9,40	2,2220
252,65	51,16	250	13,30	2,5407

Осадки, полученные из концентрированных растворов по Na₂O (200—250 г/л) при высоких температурах (200—250°) (как и натрий-кальциевый гидрометасиликат), сравнительно трудно фильтруются, более пластичны (как пластичная глина) и сравнительно медленно сушатся. Продукты, полученные в других условиях, внешне почти не отличаются от гидрометасиликата кальция — такой же тонкодисперсный белый порошок, а пульпа фильтруется и отмывается от щелочи несколько лучше.

Удельная поверхность кальций-магниевого гидрометасиликата в зависимости от условий опыта изменяется в пределах от 100 до 284 м²/г.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 I 1967

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

ՔՐԻՍՏ ԴՈՒՄՖԵՏՈՎ ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՍՏԱՅՎՈՂ ԱՑՈՒԹԻ ԲԱՉԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Գ. Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուտիֆիկացման արագութիւնը և ստացվող նյութի բաղադրութիւնը՝ կախված պրոցեսի ջերմաստիճանից (100—250°) և ելանյութային լուծույթում հիմքի կոնցենտրացիայից (Na₂O — 50—250 գ/լ)։ Ուսումնասիրվել են նաև տարբեր պայմաններում ստացված նյութերի մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները։

Փորձել ենք պարզել ստացված նյութերում գտնվող բաղադրիչների միջև եղած կապի բնույթը: Քիմիական, ռենտգենաֆազային, ջերմալին և բյուրեղ-օպտիկական ուսումնասիրությունների միջոցով պարզվել է, որ թրծած դոլոմիտով մինչև 250 գ/լ Na_2O պարունակող հիմքասիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացման համար օպտիմալ պայմաններ են հանդիսանում 150°C -ը և 1 ժամ էքսպոզիցիան: Այս պայմաններում առաջանում է կալցիում-մագնեզիումային հիդրոմետասիլիկատ հետևյալ ենթադրյալ բանաձևով՝ $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Փորձի նույն տեղում ղեկարում $150\text{—}250^\circ\text{C}$ -ից բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում (կախված ելանյութային լուծույթում հիմքի կոնցենտրացիայի փոփոխություններից 250—50 գ/լ) առաջանում է նոր միացություն՝ նատրիում-կալցիում-մագնեզիումային հիդրոմետասիլիկատ, որին համապատասխանում է հետևյալ բանաձևը՝ $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 751 (1967).
2. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 454 (1967).
3. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Մանվելյան, *ՋՄԽ*, 39, 266 (1966).
4. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *ՋՄԽ*, 40, 36 (1967).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СИНЕРЕЗИСА ГЕЛЕЙ ИЗ НАИРИТОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Л. С. АЙРИЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. Г. РОМАХИНА и А. А. СОГОМОНЯН

Изучена кинетика синерезиса в воде и в воздухе гелей, полученных из свежих и состарившихся товарных наиритовых латексов. Установлено, что скорость синерезиса в воде меньше скорости этого же процесса в воздухе, но процесс идет полнее с вымыванием водорастворимых веществ и частично эмульгатора, что приводит к улучшению эксплуатационных качеств пленок. Определены количества вымываемых водорастворимых веществ из гелей в процессе синерезиса. Определены количества связанной воды в гелях из наиритов Л-4, Л-7, Л-МФС, Л-12.

Полученные из латексов ионным отложением сырые гели не являются неизменными, конечными структурами.

В них длительное время наблюдаются процессы самопроизвольного сближения глобул, их ориентация с образованием равновесных структур, вызываемая взаимным притяжением молекул и стремлением системы занять термодинамически наиболее выгодное состояние, отвечающее минимуму свободной энергии. На практике эти процессы приводят к сжатию гелей и выделению из них дисперсионной среды, заключенной между глобулами. Синерезис [1] применяется в технологии изготовления латексных изделий для упрочнения и концентрирования гелей перед их дальнейшей обработкой: синерезис в воздухе используется в технологическом процессе изготовления шаров-зондов. В связи с тем, что в настоящее время в латексной технологии применяются 4 вида полихлоропреновых латексов Л-4, Л-7, Л-12, Л-МФС, представляло интерес изучить процесс синерезиса всех этих латексов в воде и в воздухе.

Гели готовили методом ионного отложения. Из них вырезались образцы весом до 0,2 г, взвешивались и часть из них синерезировали в воздухе, часть — в воде ($T = 27^\circ$). За критерий оценки процесса принималось увеличение концентрации сырого геля по каучуку.

На рисунке 1 изображены кинетические кривые начальной стадии процесса синерезиса в воде и в воздухе (для всех испытываемых наиритов). Наличие двух различных участков на кинетических кривых свидетельствует о двух стадиях процесса синерезиса [2]: I — обусловленной резкой усадкой геля за счет возникновения новых контактов каучук-каучук и выпрессовыванием дисперсионной среды, и II — отражающей процесс синерезиса, идущий за счет более тесного сближения уже слипшихся глобул.

Известно, что в процессе ионного отложения часть эмульгатора выводится из системы по реакции:



Эта часть примерно постоянна для всех латексов, следовательно, в сыром геле, в случае наирита Л-4 и Л-12, где эмульгатора больше

будет больше и поверхность, покрытая эмульгатором, т. е. „активная поверхность“. Обозначим ее S_a . Таким образом, сила, препятствующая синерезису также будет больше (см. ниже). Действительно,

$$S_a = \frac{a}{MV} \cdot N_a \cdot S_0,$$

где: N_a — число Авогадро, S_0 — поверхность, занимаемая молекулой мыла на поверхности раздела, a — количество эмульгатора в граммах, M — молекулярный вес эмульгатора, V — объем системы, S_a — активная поверхность.

$$N_a \cdot S_0 = \text{const} (K_s) \quad \frac{a}{MV} = C_s, \quad \text{т. е.} \quad S_a = K_s C_s,$$

В воде процесс описывается одинаковым характером кривых для всех изученных наиритов.

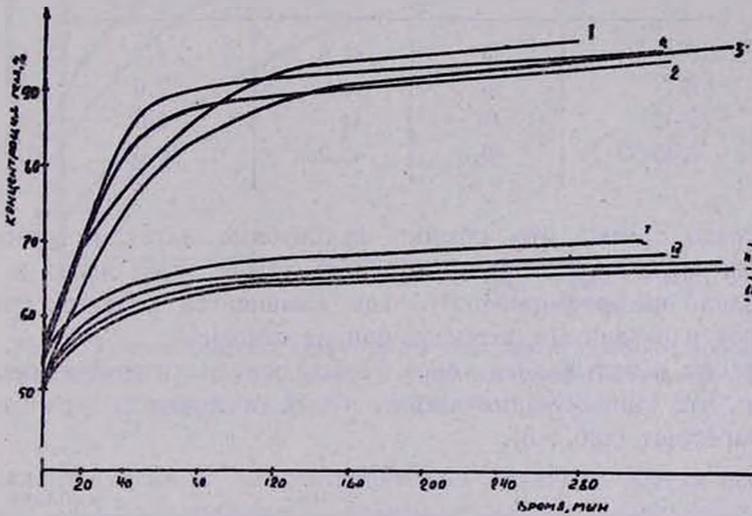


Рис. 1. Кривые кинетики синерезиса сырых гелей в воде и в воздухе. 1 — наирит Л-4 (синерезис в воздухе), 2 — наирит Л-7 (синерезис в воздухе), 3 — наирит Л-12 (синерезис в воздухе), 4 — наирит Л-МФС (синерезис в воздухе). I — наирит Л-4 (синерезис в воде), II — наирит Л-7 (синерезис в воде), III — наирит Л-12 (синерезис в воде), IV — Л-МФС (синерезис в воде).

Равновесие процесса синерезиса достигается в течение длительного времени, очевидно из-за отсутствия в системе броуновского движения глобул (см. табл. 1)

Благодаря преобладающей роли процесса испарения при синерезисе в воздухе выделение воды происходит в этом случае более интенсивно, чем в воде и равновесие наступает значительно раньше. Однако в воде этот процесс идет полнее вследствие вымывания водорастворимых веществ (щелочь, инициатор, частично непрореагировавший с CaCl_2 эмульгатор) (см. табл. 2).

Таблица 1

Тип наирита	Время до наступления равновесия в сутках	
	синерезис в воде	синерезис в воздухе
Л-4	10	4
Л-7	10	4
Л-12	12	3
Л-МФС	10	4

Таблица 2

Тип наирита	Количество вытесняемой дисперсионной среды, в %		Количество водораст. веществ, выделенных с водой
	в воде	в воздухе	
Л-4	45	40,6	4,4
Л-7	46	43	3,0
Л-12	47	44	3,0
Л-МФС	48,3	43,25	5,05

В связи с тем, что обычно наиритовые латексы транспортируются на завод-изготовитель и используются через месяц и более, представляло интерес проверить, как изменяется характер процесса синерезиса у различных латексов при их старении.

Латексы испытывались через месяц после их изготовления. Было выяснено, что концентрация сырых гелей в процессе хранения латекса возрастает (табл. 3).

Таблица 3

Тип наирита	Свежий латекс		Через 1 месяц после изготовления		
	% сухого вещества	концентрация геля, %	% сухого вещества	концентрация геля, %	время наступления равновесия в сутках
Л-4	47	55	47,3	55,6	9
Л-7	42,2	52,8	42,5	56,1	8
Л-12	43,0	50,9	43,0	53,0	10
Л-МФС	40,0	51,7	40,0	52,5	8

Время, в течение которого наступает равновесие, изменяется, но очень незначительно. Кинетические кривые синерезиса гелей имеют одинаковый характер (см. рис. 2). (На рис. представлены кинетические кривые синерезиса только для гелей из наирита Л-12; аналогичные зависимости получены для всех остальных латексов).

Известно [2], что эмульгатор, адсорбированный на поверхности глобул, удерживает адсорбционными и диффузионными силами определенное количество молекул воды из дисперсионной среды. При ионном отложении вода входит в гель частично в виде связанной и в виде свободной (механический захват). Таким образом, концентрация воды в геле (если не принимать во внимание природу полимера) должна быть пропорциональна покрытой эмульгатором поверхности дисперсной фазы. В свете вышеизложенного становится очевидным тот факт, что концентрация сырых гелей по полимеру всегда выше, чем концентрация исходных латексов (табл. 3), а также и то,

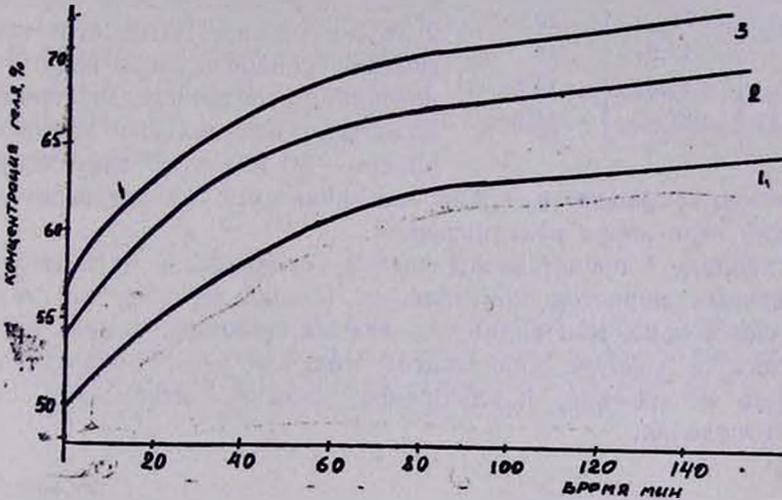


Рис. 2. Кривые кинетики синерезиса в воде для наирита Л-12. 1—Латекс свежий. 2—Латекс после 5 суток теплового старения. 3—Латекс после месяца естественного старения.

что гели, полученные из состарившихся латексов всегда более концентрированы по сравнению с гелями из свежих латексов (табл. 3), так как процесс старения хлоропренового латекса связан с уменьшением количества адсорбированного эмульгатора и сокращением активной поверхности S_a . Старение сопровождается выделением HCl [3], дестабилизирующего эмульгатор по схеме:



Количество мыла уменьшается, глобулы агломерируют, что приводит к сокращению их общей поверхности.

Представляло интерес выяснить, какой процент воды остается связанным в изучаемых гелях [2] и не выделяется в процессе синерезиса. По всей вероятности это количество должно быть пропорционально активной поверхности (S_a). С этой целью синтезируемые образцы после установившегося равновесного состояния высушивались в вакууме. Процент связанной воды определялся по разности весов.

до и после высушивания, отнесенной к начальному весу сырого геля. Данные представлены в таблице 4.

В процессе старения процент связанной воды уменьшается. Разное количество связанной воды в исследованных гелях обусловлено разной величиной активной поверхности, а также природой полимера и хорошо согласуется с данными рецептуры.

Таблица 4

Тип наирита	%о связанной воды в геле, полученном из	
	свежего латекса	после 1 месяца хранения
Л-4	15	10
Л-7	12,9	12
Л-12	16,3	13,5
Л-МФС	21	14,5

Обычно по стандартной технологии изготовления перчаток сырые гели сушат на формах в токе воздуха от 2 до 3-х часов. Нами этот процесс заменен синерезисом в воде. На основании проведенных экспериментов подобрано оптимальное время синерезиса — 30 минут. Таким образом,

значительно сокращается время, затрачиваемое на предварительную обработку геля перед вулканизацией.

В таблице 5 представлены физико-механические показатели вулканизированных перчаток контрольных (сушка на воздухе) и после синерезиса в воде. Как видно из данных таблицы, замена процесса синерезиса в воздухе синерезисом гелей в воде приводит, кроме выигрыша во времени, к улучшению физико-механических свойств готового изделия.

Таблица 5

Тип наирита	Физико-механические показатели образцов			
	из серийных перчаток		из перчаток синерезированных в воде 30 мин. при 30°	
	на разрыв кг/см ² , %о	на раздир. кг/см	на разрыв кг/см ² , %о	на раздир. кг/см
Л-МФС	225—1150	32	235—1150	35

Готовые перчатки выгодно отличаются от изготовленных по серийной технологии также внешним видом. Они имеют более товарный вид (пленка прозрачная) и хорошие эксплуатационные свойства.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 17 VIII 1966

ՆԱԻՐԻՏԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ԺԵԼՆՐԻ ՍԻՆԵՐԵԶԻՍԻ
ՊՐՈՑԵՍՈՒ ՈՐԿԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ս. ԱՅՐԻՑԱՆ, Լ. Գ. ԸՆԴՔՈՆՅԱՆ, Ի. Գ. ԻՈՄԱԿԻՆԱ և Ա. Ա. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է թարմ և ծերացած լատեքսներից ստացված ժելերի սիներեզիսի կինետիկան ջրում և օդում:

Պարզված է, որ սիներեզիսի արագութիւնը ջրում ավելի փոքր է, քան օդում: Սակայն սիներեզիսը ջրում ավելի լիակատար է, քանի որ ջուրն իր հետ տանելով ջրալուծելի նյութերը և մասամբ էմուլգատորը, բարձրացնում է թաղանթի շահագործական հատկութիւնները:

Որոշված է սիներեզիսի պրոցեսում ժելերից անջատված ջրալուծելի նյութերի և Ս-4, Ս-7, Ս-ՄՓՏ, Ս-12 լատեքսներից ստացված ժելերի մեջ կապված ջրի քանակը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Лунатов, Физико-химия коллоидов, Москва, Госхимиздат, 1948 г., стр. 353.
2. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, «Физико-химия процессов образования пленок из дисперсии высокополимеров», Москва—Ленинград, Гизлетпром, 1954 г.
3. D. E. Anderson, P. Kovacic, Ind. Eng. Chem., 47, 171 (1955).