

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏ ԵՎ ԲԱՆԿԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Ե Մ Բ Ա Գ Բ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ն Ե Դ Ե Վ

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մաջոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ֆեր-Պանինյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Ахоян, И. А. Варданян, С. А. Варманян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Меркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕФИНОВ

Д. Г. ПАРОНИКЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1985

Изучено совместное окисление уксусного альдегида и олефина. Показано, что добавки C_2H_4 и C_3H_6 тормозят реакцию окисления CH_3CHO . Тормозящее действие олефина объяснено его воздействием на поверхность реактора и стадию гетерогенного разветвления цепей.

Рис. 5, библиографические ссылки 11.

Среди исследований влияния добавок различных соединений на реакцию окисления уксусного альдегида особого внимания заслуживают работы по совместному окислению альдегидов и олефинов. Добавление олефинов к реакции окисления альдегидов приводит к ингибированию процесса, с одной стороны, и к образованию оксидов олефинов, с другой.

В работах [1—3] с целью выяснения механизма влияния добавок олефинов на реакцию окисления уксусного альдегида было изучено их совместное окисление. Констатирован факт, что олефины замедляют реакцию окисления CH_3CHO , и единственный продукт в присутствии олефинов—оксид олефина. Авторы [1] пришли к выводу, что ингибирование добавками углеводородов, при окислении которых образуются олефины, и олефинов связано с тем, что активные центры реакции—радикалы CH_3CO_2 реагируют с олефинами, образуя малоактивные радикалы.

В работе [2] авторы рассмотрели три возможных механизма ингибирования и пришли к заключению, что ингибирование, как и в [1], связано с замесой активных центров реакции—радикалов CH_3CO_2 малоактивным промежуточным комплексным радикалом.

В ходе изучения влияния добавок этилена и пропилена на стабилизированное пламя пропана было обнаружено [4], что в их присутствии концентрация пероксидных радикалов в зоне пламени падает, причем уменьшение концентрации радикалов больше в случае добавок этилена. Эффект был приписан реакции $RO_2 + \text{олефин} \rightarrow \text{оксид олефина} + RO$, и была определена константа скорости этой реакции.

Выяснению механизма эпоксицирования особое внимание уделено в работе [3]. Так, при низкотемпературном (473K) совместном окислении уксусного альдегида и пропилена найдено, что основным эпоксицирующим агентом являются пероксильные радикалы CH_3CO_2 и лишь 8—16% оксида пропилена образуется при взаимодействии пероксиуксусной кислоты с пропиленом. Отмечено, что скорость сопряженного окис-

ления CH_3CHO и C_3H_6 , а также состав продуктов реакции сильно зависят от состояния поверхности реакционного сосуда. Известно, что при газофазном низкотемпературном окислении уксусного альдегида стадии иницирования [5] и разветвления [6] цепей происходят на поверхности, причем разветвление обусловлено гетерогенным радикальным распадом $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. В связи с этим возник вопрос, не участвует ли поверхность в процессе ингибирования газофазного окисления CH_3CHO добавками олефинов и не связано ли ингибирование с воздействием олефина на состояние поверхности реакционного сосуда, а через нее и на скорость гетерогенного разветвления цепей. Не исключено, что в ингибировании важную роль может играть этот фактор. Что касается фактора замены активных радикалов CH_3CO_3 малоактивными, то, как известно, константы скорости реакций радикалов RCO_3 с альдегидами примерно на два порядка больше констант скорости реакции тех же радикалов с этиленом [7]. На основании этих данных можно ожидать, что второй фактор несущественен.

Целью настоящей работы было изучение кинетики газофазного окисления уксусного альдегида в присутствии добавок этилена и пропилена, а также выяснение возможности гетерогенного характера этого процесса на уровне реакций свободных радикалов.

Практическая ценность этих исследований определяется возможностью поиска новых путей получения ценных продуктов—оксидов олефинов и пероксинуксусной кислоты при сопряженном газофазном окислении альдегида и олефина.

Эксперименты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении (88 КПа) в пирексовом реакторе ($l=20$ см, $d=4$ см), обработанном реакцией, при $T=463\text{K}$. Содержание CH_3CHO в смеси составляло 10%. Концентрации этилена и пропилена варьировались до 13 и 7%, соответственно. Методика эксперимента подобна описанной в [6], добавлен лишь ввод для подачи олефинов. Методы анализа продуктов реакции: CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, CO_2 подобны описанным в [8], C_2H_4 , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ анализировались хроматографически на «Рогарак Т» ($T=403\text{K}$, $l=3$ м, $d=4$ мм) в пламенно-ионизационном режиме детектирования. Режим реакции выбирался таким, чтобы исключить расходование олефинов в отсутствие CH_3CHO .

Кинетика окисления CH_3CHO была изучена в отсутствие и в присутствии добавок олефинов. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (кр. 1), накопления разветвляющего агента $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (2) и ведущих активных центров (3) в отсутствие добавок олефинов представлены на рис. 1. Закономерности процесса подобны полученным в литературе [8], а также нами в [4]. Добавление олефинов (C_2H_4 или C_3H_6) в реагирующую смесь приводит к торможению реакции. В продуктах реакции обнаруживаются оксиды олефинов и гидропероксид, количество которого в присутствии олефинов возрастает по сравнению с реакцией окисления альдегида. При рассмотрении кинетических кривых расходования CH_3CHO в присутствии добавок этилена (рис. 2) или пропилена (рис. 3) видно, что торможение проявляется в уменьшении скорости реакции. Одни и тот же расход альдегида с повышением концентрации

олефина достигается при больших τ (время пребывания реагирующей смеси в реакторе). Тормозящее действие пропилена сильнее этилена и наблюдается уже при $[C_3H_6]_0=1,8\%$, в то время как у этилена — при $[C_2H_4]_0=4\%$.

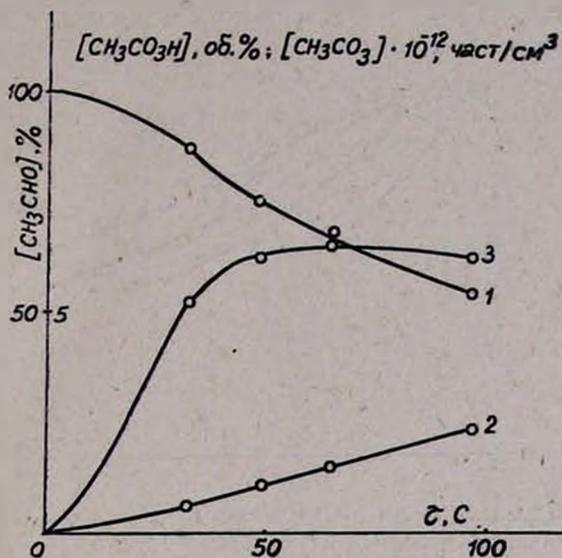


Рис. 1. Кинетические кривые расходования уксусного альдегида (1), накопления CH_3CO_3H (2) и радикалов CH_3CO_3 (3) при $[CH_3CHO]_0=10$ об. %. $T=453$ К.

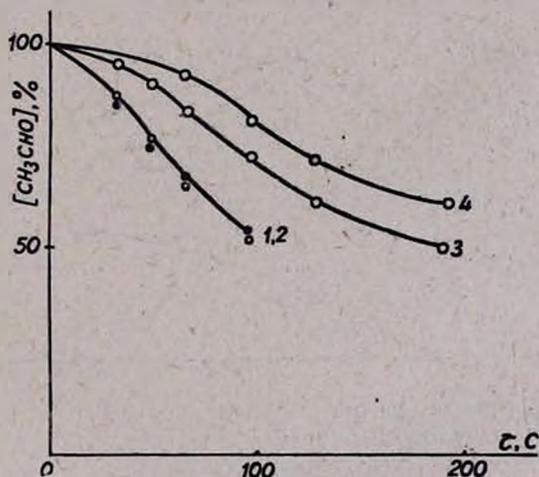


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (%) в отсутствие — \circ (1) и в присутствии C_2H_4 — \bullet (1) при $[C_2H_4]_0=4$ (2), 9 (3) и 13 (4) об. %, $[CH_3CHO]_0=10$ об. %, $T=463$ К.

Селективность по CH_3CO_3H при добавлении C_2H_4 возрастает, а при добавлении C_3H_6 падает по сравнению с селективностью по CH_3CO_3H при окислении CH_3CHO в отсутствие добавок олефинов.

На рис. 4 и 5 представлены кинетические кривые расходования CH_3CHO (1), накопления CH_3CO_3H (2) и пероксильных радикалов (3)

при $[C_2H_4]_0=9$ и $[C_3H_6]_0=5,5\%$, соответственно. Процесс по-прежнему протекает с автоускорением, с образованием заметных количеств CH_3CO_3H .

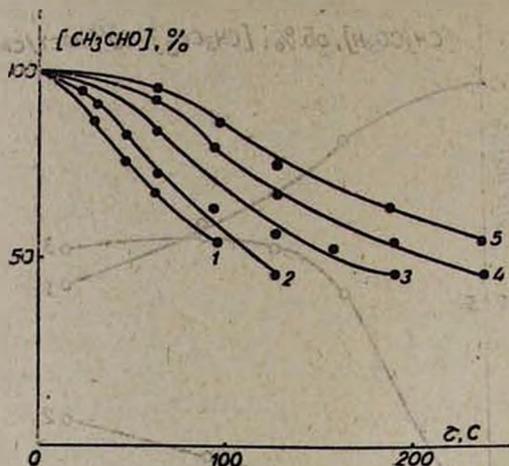


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (%) в отсутствие (1) и в присутствии C_3H_6 при $[C_3H_6]_0=1,8$ (2), 3,9 (3), 5,5 (4) и 7 об. % (5), $[CH_3CHO]_0=10$ об. %, $T=463$ К.

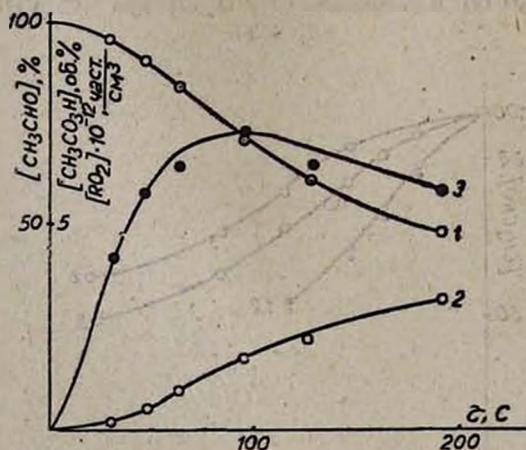


Рис. 4. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (1), накопления CH_3CO_3H (2) и пероксильных радикалов (4) при $[CH_3CHO]_0=10$ об. %, $[C_2H_4]_0=9$ об. %, $T=463$ К.

В опытах с добавками этилена обнаружена интересная особенность, касающаяся кинетических кривых накопления радикалов. Уменьшение скорости расходования альдегида сопровождается увеличением максимальной концентрации пероксидных радикалов. Детальными исследованиями установлено, что количество ведущих активных центров газофазного низкотемпературного окисления CH_3CHO —радикалов $CHCO_3$ при изменении различных параметров коррелирует с величиной скорости расходования альдегида [8, 9]. Наблюдаемое несоответствие скорости расходования CH_3CHO и количества пероксильных радикалов в

наших опытах говорит о том, что в ходе процесса сопряженного окисления уксусного альдегида и этилена накапливаемые в узле вымораживания радикалы являются суммой радикалов CH_3CO_3 и пероксильных радикалов другого типа. Пероксильными радикалами другого типа могут быть малоактивные радикалы, которые образуются при взаимодействии радикалов CH_3CO_3 с этиленом. Однако тот факт, что W_{max} практически достигается одновременно с максимальной концентрацией пероксильных радикалов, говорит о том, что вклад пероксильных радикалов, отличных от радикалов CH_3CO_3 , в сумме радикалов небольшой.

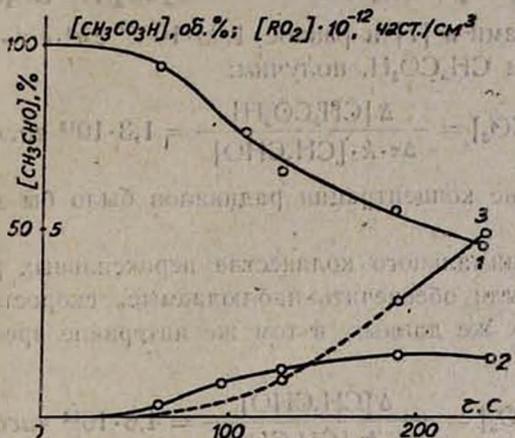


Рис. 5. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (1), накопления $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (2) и пероксильных радикалов (3), при $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 10 \text{ об.}\%$, $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 5,5 \text{ об.}\%$, $T = 463 \text{ К}$.

В ходе опытов установлено, что при сопряженном окислении CH_3CHO и C_2H_4 , как было отмечено, селективность по $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ по сравнению с реакцией окисления CH_3CHO возрастает. Единственный путь повышения селективности при одинаковой степени расходования CH_3CHO в условиях понижения концентрации радикалов CH_3CO_3 — это уменьшение скорости гетерогенного распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Возможное уменьшение скорости гетерогенного распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в присутствии добавок олефина естественно связать с воздействием как олефина, так и продуктов его окисления на состояние поверхности реакционного сосуда. Это влияние может сказаться и на радикальном выходе при распаде $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, уменьшая его. Следствием этого является уменьшение скорости гетерогенного разветвления цепей.

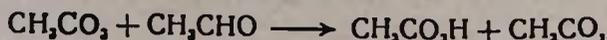
При изучении окисления CH_3CHO в присутствии добавок C_3H_6 установлено, что максимальные концентрации пероксильных радикалов с увеличением концентрации олефина уменьшаются и достигаются позже, чем максимальные скорости расходования альдегида. Эта картина отличается от имеющей место в случае добавок этилена. В интервале Δt (τ — время пребывания реагирующей смеси в реакторе), соответствующем максимальным скоростям расходования CH_3CHO , концентрация пероксильных радикалов, по крайней мере, ниже предела чувствительности метода регистрации. Оценим максимальные количества перок-

сильных радикалов, которые могут обеспечить наблюдаемые количества $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ из кинетических кривых, представленных на рис. 5. При $T=463\text{ K}$ в интервале времени

$$\Delta\tau = \tau_{120} - \tau_{100} = 20\text{ с}, \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = 10,6 \cdot 10^{17}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{\Delta\tau} = 1,42 \cdot 10^{15}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Зная значение константы скорости реакции



определенное нами в [7] и равное $1,00 \cdot 10^{-16}\text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{част}^{-1}$, пренебрегая распадом $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, получим:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2] = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{\Delta\tau \cdot k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]} = 1,3 \cdot 10^{13}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$$

Это значение концентрации радикалов было бы доступно измерению.

Оценка минимального количества пероксильных радикалов, которые должны были обеспечить наблюдаемые скорости расходования CH_3CHO из тех же данных, в том же интервале времени ($\Delta\tau=20\text{ с}$) дает:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2] = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta\tau \cdot k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]} = 4,6 \cdot 10^{13}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3},$$

где $\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta\tau} = 4,96 \cdot 10^{15}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

Из этих расчетов следует, что концентрация пероксильных радикалов, с участием которых возможно было бы гомогенное расходование CH_3CHO , довольно значительна и легко могла быть определена в опыте. Установленное в эксперименте отсутствие пероксильных радикалов в этом диапазоне $\Delta\tau$ однозначно говорит о том, что наблюдаемый расход альдегида происходит не гомогенно. Единственный путь его расхода—гетерогенный—на поверхности реакционного сосуда. Возможность гетерогенного расходования альдегида с участием пероксильных радикалов показана на примере окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [10, 11] в реакторе с развитой поверхностью, обработанной тем или иным веществом. При окислении CH_3CHO в присутствии добавок пропилена количество образовавшегося оксида пропилена $\sim 10^{16}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Он обнаруживается и тогда, когда концентрация регистрируемых нами радикалов ниже предела чувствительности метода анализа.

Расчет количества оксида пропилена, образовавшегося за счет реакции пропилена с радикалами CH_3CO_2 , которые должны были бы обеспечить гомогенное расходование CH_3CHO с учетом значения константы скорости реакции, полученного в [7], дает величину, меньшую количества оксида, образовавшегося в эксперименте. Эти результаты являются ясным свидетельством гетерогенного образования оксида пропилена.

В ходе опытов исследовалось также влияние олефинов на радикальный выход при гетерогенном распаде пероксиуксусной кислоты. Показано, что концентрация пероксильных радикалов в газовой фазе при

добавлении этилена становится ниже чувствительности метода регистрации при $[C_2H_4]_0=10\%$. В случае же добавок пропилена они не обнаруживаются уже при $[C_3H_6]_0=3\%$, подобно тому, что наблюдается при сопряженном окислении CH_3CHO и соответствующего олефина. При этом образуются соответственно оксиды этилена и пропилена. Количество образовавшегося оксида пропилена ($1,08 \cdot 10^{15}$ част·см⁻³), как и следовало ожидать, больше количества оксида этилена ($3,76 \cdot 10^{14}$ част·см⁻³) при одинаковых концентрациях ($\sim 3\%$) добавок олефинов.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что тормозящее действие добавок олефина на реакцию окисления искусственного альдегида не связано с заменой активных центров реакции—радикалов CH_3CO_2 малоактивными. Результаты говорят о воздействии олефина на поверхность реакционного сосуда, а отсюда—на стадию гетерогенного разветвления цепей.

ԳԱՏԱԿԱԼԻԳԵԶԻԴԻ ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Դ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է բացախալոգիզիդի գազաֆազ օքսիդացումը օլեֆինների ներկայությամբ 463 K չեքմաստիճանում: Էթիլենի և պրոպիլենի արգելակող ազդեցությունը բացատրված է նրանց ազդեցությամբ ունակցիոն անոթի մակերևույթի և շղթայի հետերոգեն ճյուղավորման փուլի վրա:

GAS PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE IN THE PRESENCE OF OLEFINS

D. G. PARONIKIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of acetaldehyde in the presence of olefines at a temperature of 463°K has been studied. The hindering effect of ethylene and propylene is explained by their action on the surface of the reaction vessel and on the stage of the heterogeneous chain branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Small N. J. H., Ubbelohde A. R. — J. Chem. Soc., 1953, p. 637.
2. Waddington D. I., Ray D. J. M. — XIII Simposium (Inter.) on Combustion, 1971, p. 261.
3. Саядян Р. А., Гукасян П. С. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
4. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантошян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
5. Griffiths I. F., Skirrow G., Tipper C. F. H. — Oxid. and Comb. Reviews, N. Y. Elsevier Sci. Publ., 1968, vol. 3, p. 47.
6. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 153.
7. Пароникян Д. Г., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физ., 1982, № 10, с. 1356.
8. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 2, с. 394.
9. Налбандян А. Б. — В сб: Проблемы химической кинетики. М., Наука, 1979, с. 267.
10. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 3, с. 611.
11. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 993.

КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ
СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ И ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВI. АКТИВАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
ХЛОРИСТЫМ АММОНИЕМ

Л. Е. САРКИСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 VII 1985

Исследованы процессы, происходящие при нагревании оксидов Fe_2O_3 , NiO, CoO, CuO, Cu_2O и MoO_3 в смеси с NH_4Cl . Показано, что взаимодействие оксидов с хлористым аммонием и продуктами его разложения сопровождается гетерогенными реакциями на границе фаз с образованием хлоридных соединений, претерпевающих впоследствии различные физико-химические превращения.

Рис. 3, библиографические ссылки 15.

Методом синтеза сложных оксидов и последующего их восстановления можно получить достаточно однородные по структуре и однородные по составу порошковые $Fe-Ni$, $Fe-Ni-Co$, $Fe-Ni-Mo$, $Fe-Ni-Co-Cu$ сплавы с особыми магнитными, теплофизическими и другими свойствами [1—6]. При этом в качестве исходных материалов использовали оксиды Fe_2O_3 , NiO, CoO, CuO и MoO_3 квалификаций «ч. д. а.» и «ч.». С целью активации процесса синтеза и обеспечения полноты протекания реакций в оксидные шихты добавляли 3—4% NH_4Cl , который способствует хлорированию оксидов и переводению их в более активное состояние. В результате исходные компоненты быстро реагируют с образованием сложных оксидов на основе феррита никеля и твердых растворов типа $Ni_x Me_y Fe_{3-x-y} O_{4\pm 1}$, где $Me = Co, Cu, Mo$.

В данной работе приводятся результаты исследований процессов взаимодействия оксидов железа, никеля, кобальта, молибдена и меди с хлористым аммонием и продуктами его разложения в процессе нагрева в интервале 20—1100°.

Методика исследований. Кинетику и механизм взаимодействия оксидов и их смесей с газообразными продуктами разложения хлористого аммония изучали методом термографического и термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D (ВНР) при непрерывном нагревании в открытых (типа А), закрытых (Б) и квази-изобарных (В) платиновых тиглях. Смеси готовили сухим смешиванием. Содержание NH_4Cl во всех опытах составляло 4% от массы оксидов. Нагрев осуществляли со скоростью 7,5 °С/мин. Эталонном служил прокаленный при 1200° оксид алюминия. С целью исключения влияния разнородности всех оксидов брали с практически одинаковыми значениями удельной поверхности (2,5—4,2 м²/г). Оксид железа в исходном состоянии представлял собой α -модификацию с содержанием около 1% $\gamma-Fe_2O_3$. Нестехиометричность используемого NiO составляла 1,015 по кислороду. Оксид меди содержал около 32% Cu_2O .

Удельную поверхность исходных оксидов и синтезированных продуктов измеряли электродинамическим методом [7]. Качественный газовый анализ проводили по стандартным методикам [8]. Для определения фазового состава промежуточных и конечных продуктов реакции, а также степени ферритизации были использованы методы химического, рентгенофазового и магнитного анализов. Химический фазовый анализ основан на способности оксидов и их соединений растворяться в кислотах с различными скоростями [9]. При определении трехвалентного никеля пользовались методикой, описанной в [10]. Содержание двухвалентного железа определяли стандартным диметилглиоксиматным методом. Рентгенофазовый анализ производили по дифрактограммам, снятым в медном и кобальтовом $K\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2. Магнитный анализ образцов осуществляли путем измерения удельной намагниченности порошков на предварительно отградуированном баллистическом магнитометре (метод Штеблейна [11]), позволяющем без вскрытия тигля обнаружить появление ферромагнитной фазы, начиная от 0,1% по массе.

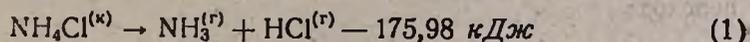
Термодинамические исследования производили по данным [12, 13].

Результаты и их обсуждение

Данные анализов показывают, что оксиды Fe_2O_3 , NiO , CoO , CuO и MoO_3 при нагревании активно взаимодействуют с NH_4Cl и газообразными продуктами его разложения. Об этом свидетельствуют сложный и многоступенчатый характер изменения массы образцов (кр. TG, рис. 1—3), а также появление многочисленных эндо- и экзотермических эффектов на кривых дифференциально-термического анализа (DTA) при различных температурах.

Взаимодействие Fe_2O_3 с газовой фазой происходит в три стадии (рис. 1а). В интервале до 172° фазовый состав смеси остается без изменения (Fe_2O_3 , NH_4Cl). Незначительное изменение массы (0,2%), вероятней всего, обусловлено удалением адсорбированной и кристаллизационной воды из NH_4Cl . Обезвоживание NH_4Cl —процесс эндотермический, завершающийся при 172° .

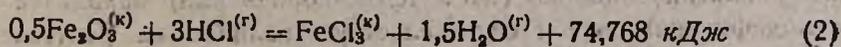
Следующий эндотермический эффект с максимумом при 265° , сопровождающийся интенсивной потерей в массе, отвечает разложению хлористого аммония



и удалению NH_3 из реакционного пространства.

Как показывает рентгенофазовый анализ, в образцах, нагретых выше 260 — 270° , начинают появляться фазы $FeCl_3$ и $FeCl_2$. Закаленная от 420° смесь содержит хлоридную фазу только в виде $FeCl_2$. Удельная поверхность порошка составляет 35 — $40 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следующее за эндотермическим эффектом резкое повышение тепло-содержания образца вызвано экзотермической реакцией хлорирования Fe_2O_3 парами HCl :



Потери массы в интервале 172—310° соответствуют количеству NH_3 , выделившегося по реакции (1) и частично H_2O —по реакции (2).

Во второй стадии процесса масса образца вновь быстро убывает. На кривой DTA появляется новый эндотермический эффект с максимумом при 365°, который, очевидно, обусловлен превращением FeCl_3 в более устойчивое соединение FeCl_2 ($t_{\text{пл}}=677^\circ$):

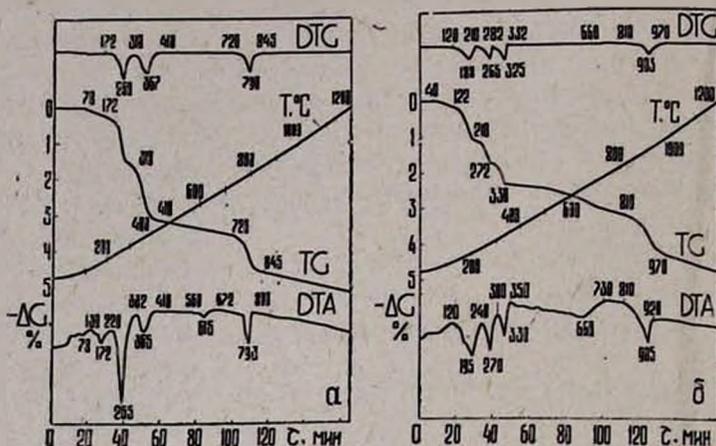
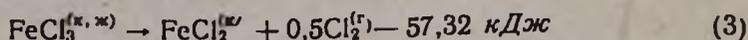


Рис. 1. Термограммы взаимодействия Fe_2O_3 (а) и NiO (б) с NH_4Cl (4% по массе): TG — кривая изменения массы образца; DTC — дифференциальная кривая изменения массы; DTA — кривая дифференциально-термического анализа; $T, ^\circ\text{C}$ — кривая нагрева образца.

Общее изменение массы на позиции 410° в точности соответствует расчетному количеству газов, выделившихся по реакциям (1)—(3), и адсорбированной влаги.

Несомненно, выделившиеся газы вытесняют воздух из реакционного пространства, тем самым снижая парциальное давление кислорода из твердой фазой. В этих условиях начиная от 650—700° Fe_2O_3 постепенно обедняется кислородом, а для соблюдения его электронейтральности некоторые трехвалентные катионы железа должны превращаться в двухвалентные. В результате, очевидно, происходит высокотемпературный переход:



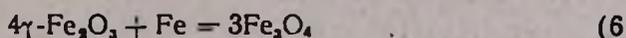
Наиболее полное представление о таком переходе дают данные дополнительных опытов по быстрому обжигу смеси Fe_2O_3 —10% NH_4Cl (выдержка 2—6 мин) в изотермических условиях. Магнитные измерения закаленных от температур 300—1100° образцов показывают, что удельная намагниченность смеси, начиная от 650°, повышается, достигая $30 \cdot 10^{-4} \text{ Тл} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ при 950°, далее вновь снижается. Рентгеноструктурный анализ показал, что оксид железа в образцах с высокой удельной намагниченностью (цвет темно-коричневый) находится в виде γ -модификации, о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах

характерных дифракционных максимумов (2,93; 2,067; 1,601 Å), не вуалируемых линиями α -Fe₂O₃.

Характер изменения кривой DTA на участке 560—672° в свою очередь подтверждает, что образование γ -Fe₂O₃ происходит не скачкообразно, а в интервале температур. Небольшой эндотермический эффект при 793° вызван возгонкой газообразного хлора, выделившегося в результате термического разложения FeCl₃.



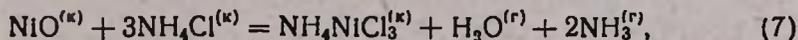
Освободившееся атомарное железо диффундирует в вакансионный γ -Fe₂O₃, превращая его в Fe₃O₄.



Поэтому образцы после охлаждения имели характерный черный цвет магнетита.

Взаимодействие NiO с NH₄Cl имеет более сложный характер (рис. 16). На кривой температурной зависимости изменения массы (TG) отчетливо выделяются четыре стадии процесса. Первая стадия, начиная от 40 до 122°, сопровождается равномерным убыванием массы навески, обусловленным обезвоживанием NH₄Cl. Затем изменение массы постепенно интенсифицируется с проявлением максимума ускорения при 188° (кр. DTG). Затухание ускорения потерь наступает при 210°, что указывает на завершение стадии.

На этой стадии обосновано протекание реакции

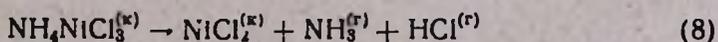


происходящей при избытке NiO. Хлористый аммоний, выступая в роли твердого электролита, при нагревании растворяет NiO с выделением H₂O. При этом, очевидно, происходит обмен 2H⁺ на Ni²⁺.

Замещение водородных катионов более крупными Ni²⁺ приводит к постепенному увеличению параметра кристаллической решетки NH₄Cl, что подтверждается рентгенографически. По мере насыщения катионами Ni²⁺ хлористый аммоний разлагается с образованием комплексного соединения NH₄NiCl₃ и выделением двух молекул NH₃. Последний возгоняется из реакционного пространства. Этому соответствует эндотермический эффект на кривой DTA в интервале 120—240°. Газовый анализ показал, что выделившиеся в конце I стадии газы содержат только NH₃.

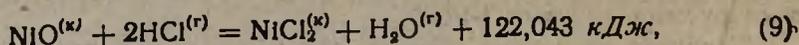
На рентгенограммах образцов, закаленных от 210°, кроме дифракционных линий NiO, наглядно выделяется комплекс линий соединения NH₄NiCl₃ с межплоскостными расстояниями 5,53; 4,05; 2,625; 1,733 Å.

Вторая стадия (210—282°) соответствует термическому разложению комплексного соединения по реакции



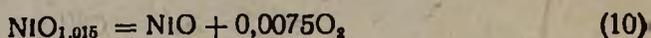
и удалению паров NH₃, что сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 270°.

Пары хлористого водорода вступают во взаимодействие с NiO (III стадия, 282—332°) согласно экзотермической реакции



что способствует повышению теплосодержания смеси.

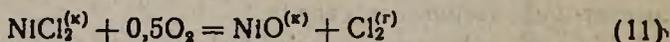
Эндотермический эффект с максимумом при 330° соответствует удалению H₂O. Одновременно матричная закись никеля постепенно теряет избыточный против стехиометрии кислород (0,32% от массы).



Потеря кислорода сопровождается поглощением тепла, чему соответствует дальнейшее повышение теплосодержания образца (кривая QTA). Сумма расчетных количеств H₂O, NH₃ и O₂, выделившихся по реакциям (7)—(10), с высокой точностью совпадает с изменением массы образца в интервале 122—332°.

В конце III стадии в системе остается стехиометрическая закись никеля, поверхность которой покрыта NiCl₂. Об этом свидетельствует наличие соответствующих линий на рентгенограммах закаленных от 420° образцов одновременно обранных комплексов. Обработанный таким образом порошок отличается высокими значениями удельной поверхности (52—58 м²/г).

На IV стадии происходит разложение NiCl₂ кислородом воздуха, проникшего в полость тигля из печного пространства.



Скорость разложения NiCl₂ и содержание хлора в газовой фазе зависят от герметичности тигля. В открытых (тип А) и прикрытых (тип Б) тиглях, где имеется свободный доступ воздуха, NiCl₂ разлагается с равномерно ускоряющейся скоростью до 692 и 770°, соответственно. В квази-изобарных тиглях (особенно при малых скоростях нагрева) подсос воздуха в полость тигля затруднен, поэтому разложение NiCl₂ происходит сравнительно медленно, почти с линейной скоростью до температуры перехода NiCl₂^(к) → NiCl₂^(r) и возгонки газообразного хлорида через лабиринтную канавку тигля. При встрече с воздухом NiCl₂ разлагается с образованием закисного осадка на наружной поверхности тигля, что обнаруживается визуально. Появление NiO на наружных стенках тигля говорит о состоятельности его химического транспорта. Возгонка и разложение сопровождаются острым эндотермическим эффектом при 905° и резким изменением массы образца до 970°. Дополнительные исследования показали, что в системе NiO—NiCl₂ происходят и другие физико-химические изменения. В закаленных от 380—450° образцах до 3,4% ионов никеля могут находиться в трехвалентном состоянии. Это свидетельствует о том, что на границе NiO—NiCl₂ происходит диффузия ионов хлора (через вакансии), и для соблюдения электронейтральности закиси никеля часть катионов переходит в трехвалентное состояние.

СоО является сильным катализатором при разложении NH₄Cl и сдвигает температуру полного его распада до 195°, о чем свидетель-

ствуется соответствующий эндотермический эффект на кривой DTA рис. 2а. Убыль массы в интервале 135—222° в точности соответствует количеству NH_3 , выделившегося по реакции (1).

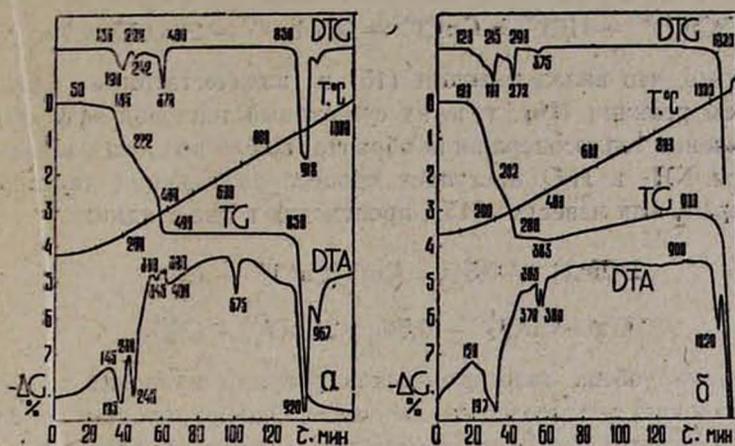
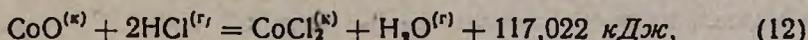


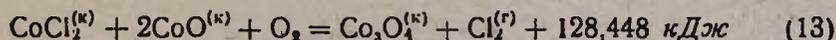
Рис. 2. Термограммы взаимодействия CoO (а) и CuO (б) с NH_4Cl (4% по массе). Обозначения те же, что и на рис. 1.

Хлорирование CoO осуществляется парами HCl согласно экзотермической реакции



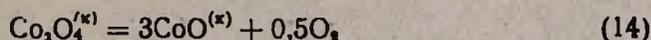
в результате которой быстро повышается теплосодержание образца. Удаление H_2O из реакционного пространства в интервале 222—250° вызывает следующий эндотермический эффект с максимумом при 245°.

Разложение хлорида кобальта кислородом воздуха (в присутствии CoO) происходит быстрее, чем NiCl_2 , т. к. Co обладает более высоким сродством к кислороду. В результате реакции



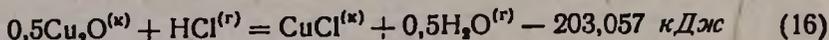
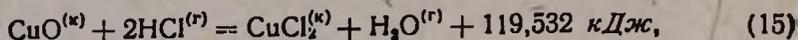
резко повышается теплосодержание образца. Общие потери массы в интервале 222—400° совпадают с суммой H_2O и Cl_2 , выделившихся по реакциям (12) и (13) с учетом поглощения кислорода реакцией (13).

В процессе нагревания наблюдаются дальнейшее повышение теплосодержания образца и острый эндотермический эффект (без потери массы) при 675°, что, по-видимому, связано с полиморфным превращением $\beta\text{-Co}_3\text{O}_4$ в α -фазу. Выше 850° закись-окись кобальта начинает терять кислород, сначала медленно, а при 920° — интенсивно с образованием закиси кобальта с избытком кислорода ($\text{CoO}_{1,07}$ [14]).

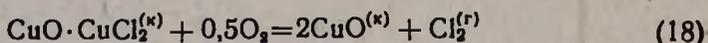
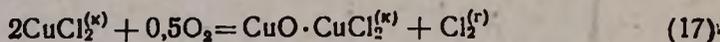


В интервале 945—1080° закись кобальта полностью теряет избыточный кислород, превращаясь в стехиометрическую α -фазу.

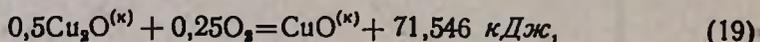
Своеобразно ведут себя CuO и Cu_2O при нагревании в смесях с NH_4Cl (рис. 26). Одновременно с разложением NH_4Cl (см. эндотермический эффект с максимумом при 197°) развиваются реакции



Очевидно, что вклад реакции (15) в количественном отношении больше, чем реакции (16), т. к. их суммарный тепловой эффект вызывает повышение теплосодержания образца. После полного удаления выделившихся NH_3 и H_2O наступает процесс разложения двуххлористой меди, который, как известно [15], происходит в две стадии:

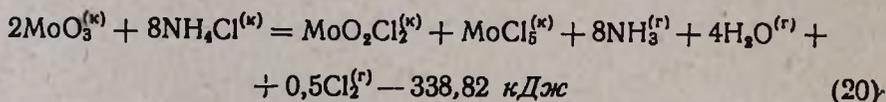


Протекание обеих экзотермических реакций приводит к дальнейшему повышению теплосодержания смеси. Однако начиная от 280° на процесс разложения CuCl_2 накладывается реакция окисления Cu_2O



которая также сопровождается постепенным возрастанием теплосодержания образца. Но повышение массы из-за реакции (19) изменяет ход кривой ТГ при 280° . Острые эндотермические эффекты при 370 и 380° обусловлены превращением $\text{CuCl}_2^{(к)} \rightarrow \text{CuCl}_2^{(ж)}$ и $\text{CuCl}^{(к)} \rightarrow \text{CuCl}^{(ж)}$, соответственно. Последующие глубокая эндотермия и интенсивная потеря массы при 1120° вызваны кипением CuCl и возгонкой его паров.

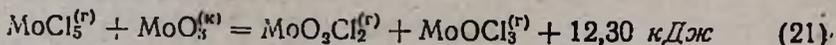
Наиболее сложно взаимодействует с NH_4Cl MoO_3 (рис. 3). В начальной стадии ($44-150^\circ$) обособленно протекает гетерогенная реакция



с образованием легколетучего оксихлорида и пятихлористого молибдена.

Вторая стадия ($150-235^\circ$) характеризуется сублимацией MoO_2Cl_2 , что сопровождается проявлением острого экзотермического эффекта на кривой DTA при 230° .

На третьей стадии ($235-355^\circ$) в газовой фазе MoCl_5 при взаимодействии с MoO_3 превращается в низшие хлориды по реакции:



Полученные оксихлориды при удалении из реакционного пространства, очевидно, вызывают возгонку дополнительного количества MoO_3 , поэтому общие потери значительно превосходят сумму газообразных продуктов реакций (20) и (21).

Последняя небольшая ступень на кривой TG (350—510°), по-видимому, связана с превращением незначительного количества низших хлоридов молибдена и их возгонкой.

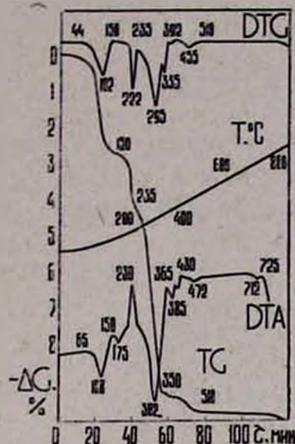


Рис. 3. Термограммы взаимодействия MoO_3 с NH_4Cl (4% по массе).
Обозначения те же, что и на рис. 1.

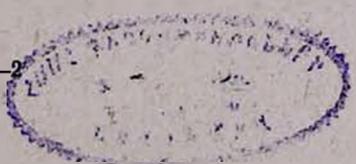
Таким образом, взаимодействие оксидов (Fe_2O_3 , NiO , CoO , CuO , Cu_2O и MoO_3) в процессе нагревания с NH_4Cl и продуктами его разложения сопровождается гетерогенными реакциями на границе фаз с образованием хлоридных соединений, претерпевающих впоследствии различные физико-химические превращения (разложение, ионообмен, испарение и др.). Это способствует переводу части веществ в газовую фазу, обладающую высокой подвижностью и диффузионной активностью, а также возникновению различных видов неравновесных дефектов структуры (например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), являющихся активными центрами. Наблюдается значительное повышение теплосодержания оксидов, способствующее их дополнительной активации. В 10—50 раз увеличивается величина удельной поверхности порошков.

**ՅԵՐԻՏՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՊԻՆԴ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ,
ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

I. ՅԵՐԻՏԱԳՈՑԱՏՆՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԲԱՀԱԴՐԱՄԱՍԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ
ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՈՎ

I. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տաքացման ժամանակ Fe_2O_3 , NiO , CoO , CuO , Cu_2O և MoO_3 օքսիդների ու ամոնիումի քլորիդի միջև տեղի ունեցող պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ օքսիդները ամոնիումի քլորիդի հետ փոխազդում են ֆազային սահմանի վրա ընթացող հետերոգեն ռեակցիաներով, տալով քլորային միացութիւններ, որոնք հետագայում կրում են զանազան ֆիզիկա-քիմիական փոխակերպումներ:



KINETICS, THERMODYNAMIC ANALYSIS AND MECHANISM OF THE SYNTHESIS OF FERRITES AND OXIDE SOLID SOLUTIONS

I. ACTIVATION OF COMPONENTS IN FERRITE FORMING SYSTEMS BY AMMONIUM CHLORIDE

L. E. SARKISSIAN

The processes between ammonium chloride and the oxides Fe_2O_3 , NiO , CoO , CuO , Cu_2O and MoO_3 , taking place on heating have been investigated. It has been demonstrated that the oxides interact with ammonium chloride by heterogeneous reactions proceeding on the phase boundaries yielding chlorine compounds which further undergo various physico-chemical transformations.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манукян Н. В., Саркисян Л. Е. — Влияние термообработки на магнитные свойства металлокерамических сплавов типа пермаллоя. — В кн.: Порошковая металлургия. Тр. Ереванского политехн. инс-та, Ереван, 1971, с. 208.
2. Саркисян Л. Е., Сафарян А. Б. — Промышленность Армении, 1979, № 11, с. 35.
3. Саркисян Л. Е., Сафарян А. Б. — Промышленность Армении, 1981, № 7, с. 19.
4. Саркисян Л. Е., Тер-Мкртчян Д. К. — Промышленность Армении, 1982, № 9, с. 31.
5. Манукян Н. В., Саркисян Л. Е., Тер-Мкртчян Д. К. — Получение и свойства спеченного сплава 30Н. — В кн.: Теория и практика порошковой металлургии. Межвуз. тематич. сб. науч. тр. по порошковой металлургии. Ереван, 1982, с. 5.
6. Саркисян Л. Е., Тер-Мкртчян Д. К. — Магнитные свойства порошковых никель-железомолибденовых сплавов. — В кн.: Усовершенствование технологических процессов в цветной металлургии. Межвузовский тематич. сб. научных тр. Ереван, 1985, с. 28—32.
7. Мяздриков О. А., Николаев О. С. — ЖПХ, 1976, № 6, с. 1299.
8. Алексеев В. Н. — Курс качественного химического полумикроанализа. М., Химия, 1973, 584 с.
9. Комсарова Т. Е., Барсукова А. Л. — Определение некоторых свойств оксидов в ферритах. — В кн.: Материалы II межотрасл. совещ. по методам получения и анализа ферритовых матер. и сырья для них. М., 1969, ч. 2, с. 12.
10. Червинко А. Г., Мельник П. М., Лисняк С. С. — Определение никеля повышенной валентности в закиси никеля для ферритов. — В кн.: Материалы II межотрасл. совещ. по методам получения и анализа ферритовых матер. и сырья для них. М., 1969, ч. 2, с. 16.
11. Stablein F., Schreier H. — Z. f. anorg. u. allg. Chemie, 1928, Bd. 174, № 2, s. 3.
12. Кубашевский О., Олжок С. Б. — Металлургическая термодинамика. М., Металлургия, 1982, 390 с.
13. Деликман А. Н. — Молибден. М., Металлургия, 1970, 440 с.
14. Третьяков Ю. Д. — Термодинамика ферритов. М., Химия, 1967, 304 с.
15. Смирнов В. И., Тихонов А. И. — Изв. АН СССР, ОТН, 1956, № 9, с. 48.

КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ
СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ И ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

II. СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ И ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Л. Е. САРКИСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 VII 1985

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследованы превращения в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—NH}_4\text{Cl}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—NH}_4\text{Cl}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—MoO}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—CuO—NH}_4\text{Cl}$. Показано, что добавление в оксидные шихты до 4% хлористого аммония значительно активизирует процесс взаимодействия компонентов, способствуя полноте протекания реакций ферритообразования с выделением гомогенных сложных оксидов на основе железоникелевой шпинели.

Рис. 3, библиографические ссылки 11.

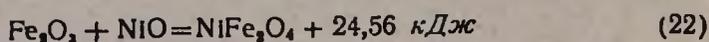
Для протекания химических реакций в твердой фазе необходим непосредственный контакт между реагирующими компонентами, который существенным образом зависит от размеров и формы частиц и их взаимного расположения. Гомогенность образующихся соединений в значительной степени определяется однородностью шихты, т. к. диффузионные процессы протекают весьма медленно. Добавление в оксидные шихты небольшого количества хлористого аммония позволяет без применения операций сверхтонкого помола и измельчения (используемых обычно при производстве ферритов керамической технологией) осуществлять синтез оксидных соединений в условиях повышенного контактирования частиц. Газообразные продукты, образующиеся в результате термического разложения хлористого аммония [1], заполняют реакционное пространство (поры и пустоты между зернами оксидов) и хемосорбируются на поверхности твердых частиц. Таким образом, появляется более развитая реакционная поверхность раздела, обеспечивающая фронт активного гетерогенного взаимодействия.

В настоящей работе приводятся данные исследований процессов получения сложных оксидных соединений в этих условиях.

На рис. 1 и 2 сопоставлены дериватограммы эквимольной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ и такой же смеси с добавлением 4% NH_4Cl . Обе дериватограммы сняты на приборе Q-1500D в аналогичных условиях: скорость нагрева $7,5^\circ\text{C}/\text{мин}$, тигель квази-изобарный (тип В), образцы в виде порошка массой 1,0 и 1,040 г, соответственно (без брикетирования), скорость движения диаграммной бумаги $2,0 \text{ мм}/\text{мин}$.

В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ (рис. 1) наблюдаются умеренные изменения массы и теплового состояния смеси. Незначительная убыль массы (0,3%) в интервале до $660\text{—}670^\circ$ обусловлена удалением адсорбированной влаги и потерей избыточного кислорода закисью никеля. Это вызывает соответствующий эндотермический эффект на кривой ДТА.

При 650 ° начинает развиваться твердофазная реакция



протекающая в начальной стадии с достаточно высокой скоростью (образование феррита при 700° составляет около 20%). Процесс сопровождается экзотермическим эффектом, завершающимся при 720°. Затем скорость реакции резко падает, очевидно, из-за формирования довольно толстого слоя продукта реакции, т. к. дальнейшее образование NiFe_2O_4 лимитируется диффузией реагирующих катионов через этот слой.

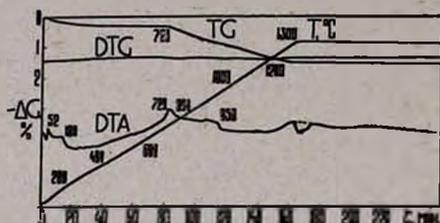


Рис. 1. Термограммы синтеза NiFe_2O_4 из эквимолярной смеси порошков Fe_2O_3 и NiO твердофазной диффузией: TG — кривая изменения массы образца; DTG — дифференциальная кривая изменения массы; DTA — кривая дифференциально-термического анализа; T, °C — кривая нагрева образца.

В интервале 720—1200° на процесс ферритизации накладывается обеднение оксида железа кислородом (~1%), компенсирующее рост теплосодержания смеси. По мере стабилизации массы образца его теплосодержание начинает медленно возрастать до 1300°. Дальнейшая изотермическая выдержка при 1300° не сопровождается заметным изменением массы и теплового состояния образца. Появление пиловидного участка на кривой DTA после выдержки в течение 45—60 мин указывает на завершение ферритизации. По данным магнитного и рентгеноструктурного анализов, обработанный таким образом порошок представляет собой 100% NiFe_2O_4 . Острые экзотермические эффекты на пиловидном участке кривой DTA, вероятней всего, связаны с перескоками двух- и трехвалентных катионов с одной подрешетки шпинели в другую.

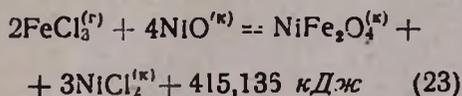
Изменения системы Fe_2O_3 — NiO —4% NH_4Cl характеризуются многоступенчатой потерей массы смеси и рядом тепловых эффектов (рис. 2). Совокупность данных химического, магнитного, дериватографического и рентгенофазового анализов показывает, что характер взаимодействий в системе в интервале до 350—370° почти полностью имитирует поведение Fe_2O_3 и NiO в отдельности по отношению к NH_4Cl [1].

Первая стадия (70—222°) характеризуется удалением незначительного количества (0,15%) адсорбированной влаги (70—140°) и протеканием твердофазной реакции (7) NiO с NH_4Cl , сопровождающейся небольшим эндотермическим эффектом при 180°. На эту реакцию затрачивается 2/3 NH_4Cl .

В интервале 222—262° потери массы незначительные. Однако теплосодержание смеси резко повышается, по-видимому, из-за пока еще не расшифрованной реакции с экзотермическим эффектом. Затем следуют эндотермический эффект с максимумом при 300° и интенсивное изменение массы (262—303°), обусловленные разложением остальной части NH_4Cl (находящейся в контакте с частицами Fe_2O_3) и взаимодействием паров выделившегося HCl с Fe_2O_3 и NiO по реакциям (2) и (9) [1], соответственно.

Реакции (2) и (9) сопровождаются экзотермическим эффектом, что способствует повышению теплосодержания образца. Образующийся $FeCl_3$ расплавляется при 303° и начинает медленно испаряться.

В третьей стадии процесса глубокая эндотермия, завершающаяся при 365° , является результатом разложения комплексного соединения NH_4NiCl_3 по реакции (8), а последующий экзотермический эффект, по-видимому, вызван комбинированным действием реакций (2) и (9) дополнительного хлорирования Fe_2O_3 и NiO , а также протеканием обменной реакции между находящимися в порошковой смеси газообразным $FeCl_3$ и частицами NiO .



Протекание этой реакции термодинамически обоснованно. Изменение энергии Гиббса при 365° составляет

$$\Delta G_{(23)}^\circ = -228,012 \text{ кДж/моль } NiFe_2O_4.$$

Как показывают рентгенофазовый и магнитный анализы, закаленный от 400° порошок действительно содержит до 1% $NiFe_2O_4$. При 550° содержание феррита никеля в смеси достигает 4,5—5,0%. Имеется заметное количество конденсированных фаз $NiCl_2$ и $FeCl_3$. Последнее, по-видимому, образуется в результате превращения $FeCl_3$.

Судя по данным авторов [2—8], изучавших твердофазную систему Fe_2O_3-NiO , и нашим исследованиям, температура первичной формации феррита составляет $690-780^\circ$. При более низких температурах твердофазная диффузия не играет заметной роли. Поэтому образование $NiFe_2O_4$ в системе $Fe_2O_3-NiO-NH_4Cl$ при температурах до 400° можно объяснить взаимодействием только через газовую фазу, т. е. реакциями, имеющими чисто химическую природу.

Первый этап (стадии I—III), характеризующийся интенсивными изменениями массы и теплового состояния смеси, завершается при 370° . В результате претерпеваемых гетерогенных превращений на поверхности оксидов образуются хлориды металлов, обладающие аномально высокой подвижностью катионов при умеренных температурах. Увеличивается поверхность раздела. Резко повышается теплосодержание смеси (см. кривую DTA), что в свою очередь, является предпосылкой для активации диффузионных процессов. Образуются центры кристаллизации феррита, что сопровождается ростом ферритной фазы.

При дальнейшем нагреве в интервале $370-650^\circ$ масса образца изменяется очень незначительно (0,26%). Кривая TG имеет линейный характер. Теплосодержание постепенно уменьшается. Непрерывное повы-

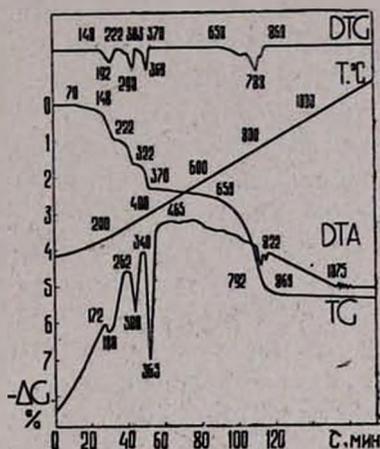
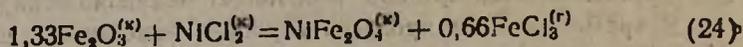
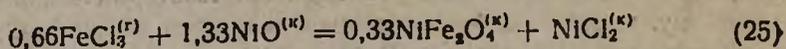


Рис. 2. Термограммы синтеза $NiFe_2O_4$ из эквимолярной смеси порошков Fe_2O_3 и NiO с добавлением 4% NH_4Cl . Обозначения те же, что и на рис. 1.

шенное содержания феррита (при 650° около 35%) указывает на активное протекание диффузионных процессов по циклически повторяющимся реакциям:



$\Delta G_{\tau(24)}^0 = 91,11 - 0,097 \cdot T$ кДж/моль феррита



$\Delta G_{\tau(25)}^0 = -373,29 + 0,293 \cdot T$ кДж/моль феррита.

Начиная от 650° наблюдается значительное ускорение изменения массы навески. Вместе с тем резко возрастает содержание феррита (72—75% при 800°). Очевидно, что при ~680° α -Fe₂O₃ начинает переходить в активную γ -фазу, и вместе с гетерогенными реакциями (24) и (25) получает развитие твердофазная диффузия по реакции (22).

Появление эндотермических эффектов в интервале 668—822° указывает на то, что взаимодействие оксидов с хлоридами, очевидно, происходит при одновременном термическом разложении NiCl₂ и FeCl₂ кислородом воздуха, проникшим в полость тигля из печного пространства. Активация ферритообразования в этом интервале объясняется повышением реакционной способности твердых тел во время кристаллографических превращений [9].

Освободившийся газообразный хлор через лабиринтную канавку тигля покидает реакционное пространство. При 920° потеря массы полностью прекращается, а нивелирование кривой ДТА и появление пилонидного участка при 1075° указывают на полное завершение процесса ферритизации.

Магнитный и рентгеноструктурный анализы показали, что обожженная таким образом до 1100° эквимольная смесь Fe₂O₃—NiO (с добавлением 4% NH₄Cl) представляет собой однофазный феррит никеля NiFe₂O₄ со структурой шпинели.

Интересно сопоставление кинетических кривых образования стехиометрического феррита никеля в порошковых смесях твердофазной диффузией (рис. 3а) и с добавлением в шихту 4% NH₄Cl (рис. 3б) в изотермических условиях нагрева. Эксперименты осуществляли в цилиндрических кварцевых тиглях диаметром 10 мм. Герметизацию тиглей, содержащих NH₄Cl, производили замазкой из тонкомолотого маршалита на жидком стекле. Тигли с навеской вводили в электрическую печь, предварительно нагретую до заданной температуры. Через определенные промежутки изотермического нагрева тигли извлекали из печи и образец закаливали на воздухе. Количество образовавшегося феррита определяли двумя независимыми методами—химическим и магнитным (см. методику в [1]).

Из приведенных графиков видно, что в оксидной смеси с NH₄Cl феррит никеля образуется при более низких температурах и небольших выдержках. На 100—200° снижается температура первичной формации феррита, а температура конечного ферритообразования при одинаковых продолжительностях нагрева в среднем на 250° ниже, чем в случае получения феррита твердофазной диффузией. Отчетливо видно резкое

ускорение ферритизации при переходе от 700 к 800° и более. Это объясняется комбинированным действием разложения хлоридов и интенсивного перехода оксида железа в γ -фазу (имеющую структуру дефектной шпинели с вакансиями по катионам железа [10]), способствующих активации ферритизации.

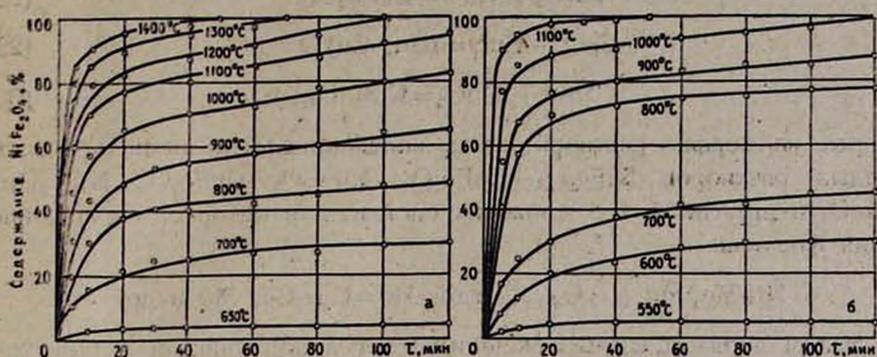
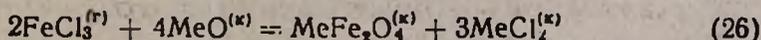


Рис. 3. Кинетика образования NiFe_2O_4 в эквимольных смесях Fe_2O_3 — NiO при различных температурах: а — без NH_4Cl в открытых, б — с 4% NH_4Cl в герметизированных тиглях.

В случае нестехиометрии по железу избыточный Fe_2O_3 при 650—850° переходит в дефектный γ - Fe_2O_3 со шпинельной структурой, который при повышенных температурах изоморфно растворяется в NiFe_2O_4 . Нагреванием до 1100° и быстрым охлаждением синтезированы практически однофазные твердые растворы до концентрации $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ с постоянной кристаллической решетки $a = 8,3499 \text{ \AA}$.

Избыточный против стехиометрии NiO , как известно, в таком виде не растворяется в NiFe_2O_4 . Однако, как было показано в [1], в процессе хлорирования значительная часть ионов никеля переходит в трехвалентное состояние. Феррит никеля, в свою очередь, является полупроводником p -типа с вакансиями по катионам железа. Образовавшиеся трехвалентные ионы никеля могут замещать ионы Fe^{3+} . И поскольку ионный радиус Ni^{3+} меньше, чем у Fe^{3+} , такое замещение приводит к закономерному уменьшению постоянной решетки феррита [11].

В многокомпонентных системах легирующие добавки (CoO , CuO , Cu_2O , MoO_3) в начальных стадиях нагревания (20—400°) при взаимодействии с NH_4Cl и продуктами его разложения образуют соответствующие хлориды и оксихлориды CoCl_2 , CuCl_2 , CuCl , $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$, MoCl_5 , MoO_2Cl_2 и др. [1]. В этом интервале температур, помимо реакций (8) и (9), успешно протекают и обменные реакции типа

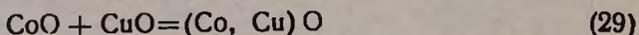
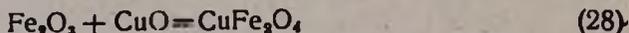
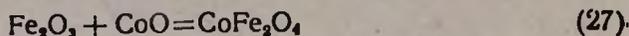


с выделением феррита соответствующего металла Me .

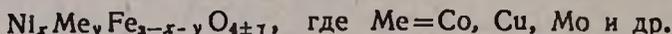
При более высоких температурах происходит разложение кристаллических хлоридов (FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) или их возможных твердых растворов на поверхности оксидов кислородом воздуха, проникающе-

го в реакционное пространство, с интенсивным образованием двух-, трех- и многокомпонентных оксидных соединений.

Одновременно в матричных смесях путем твердофазной диффузии образуются соответствующие ферриты, молибдаты и др.



которые изоморфно растворяются в железоникелевой шпинели в виде твердых растворов NiFe_2O_4 — CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 — CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 — NiMoO_4 и других более сложных систем, для которых справедлива общая формула



Таким образом, синтез оксидных смесей при участии активизирующей добавки—хлористого аммония позволяет при сравнительно невысоких температурах (до 1100°) и непродолжительных выдержках получить достаточно однородные двух- и многокомпонентные оксидные системы, представляющие собой как стехиометрические ферриты, так и нестехиометрические твердые растворы оксидов.

ՅԵՐԻՏՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ, ԲԵՐԻՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԿԱՆ

II. ՅԵՐԻՏՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Զերմաժանրաչափական և դիֆերենցիալ-բերմիկական անալիզի մեթոդով ուսումնասիրված են փոխազդեցությունները Fe_2O_3 — NiO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — CoO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — MoO_3 — NH_4Cl և Fe_2O_3 + NiO — CoO — CuO — NH_4Cl համակարգերում:

Ցույց է տրված, որ օքսիդային բովախառնուրդում մինչև 4% ամոնիումի քլորիդի ավելացումը զգալի չափով ակտիվացնում է ֆերիտազոյացման պրոցեսը, նպաստելով ֆերիտազոյացման ռեակցիաների լիովին ընթանալուն, երկաթ-նիկելային շարժի հիմքի վրա հոմոգեն բարդ օքսիդների անջատումով:

KINETICS, THERMODYNAMIC ANALYSIS AND MECHANISM OF THE SYNTHESIS OF FERRITES AND OXIDE SOLID SOLUTIONS.

II. SYNTHESIS OF FERRITES AND OXIDE SOLID SOLUTIONS

L. E. SARKISSIAN

Interactions in Fe_2O_3 — NiO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — CoO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — MoO_3 — NH_4Cl and Fe_2O_3 — NiO — CoO — CuO — NH_4Cl systems have been investigated by methods of thermogravimetric and

differential-thermal analysis. It has been shown that an addition of ammonium chloride up to 4% activates considerably the process of ferrite formation, promoting its completion by the appearance of homogeneous complex oxides on the ferronickel spinel base.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саркисян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 344.
2. Okamura T., Chitmozaka J. — Sci. Repts. Res. Insts., Tohoku Univ., 1950, vol. A2, p. 673.
3. Economos G., Clevenger T. — J. Am. Cer. Soc., 1960, vol. 43, p. 48.
4. Blum S. L., Li P. C. — J. Am. Cer. Soc., 1961, vol. 44, p. 66.
5. Turnbull R. C. — J. Appl. Phys, 1961, vol. 32, p. 380.
6. Szabo Z. G., Batta J., Sallmost F. — International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960.
7. Kleinert P. — Monatsberichte, 1963, Bd. 5, 5. 99.
8. Beretka J., Marrage A. — J. Nature, 1964, vol. 203, № 4944.
9. Третьяков Ю. Д. — Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
10. Третьяков Ю. Д. — Термодинамика ферритов. М., Химия, 1967, 304 с.
11. Саркисян Л. Е., Сафарян А. Б., Тер-Мкртчян Д. К. — Влияние газовой фазы на процессы образования нестехиометрических ферритовых соединений. — В кн.: Межвузовский сб. научн. тр., серия 18, вып. 3. Ереван, ЕрПИ, 1979, с. 51.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 359—365 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ (ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФОСФОГИПСА) В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Г. А. ПАРОНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Изучен процесс гидратации труднорастворимого ангидрита, полученного дегидратацией при 400° апатитового и фосфоритового фосфогипсов, содержащих до 2,6% растворимого P_2O_5 . Процесс гидратации проводился при общем количестве воды в смеси 30—52% и при добавке от 0,5 до 3,0% оксида кальция. Установлено, что полученные образцы ангидрита плохо гидратируются. Так, через 28 суток хранения апатитовый ангидрит без добавки гидратируется лишь на 70%. Добавка оксида кальция в виде $Ca(OH)_2$ резко увеличивает скорость гидратации. Однопроцентная добавка оксида кальция приводит к 100% гидратации в случае апатитового ангидрита, а для фосфоритового ангидрита этот результат достигается при трехпроцентной добавке при 7-суточном хранении.

Получена графическая зависимость степени гидратации ангидрита от количества оксида кальция. Обсужден механизм гидратации.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами были сообщены результаты исследования процесса гидратации медленно гидратирующегося полугидрата сульфата кальция в присутствии гидроксида кальция [1]. Известно, что при дегидратации двугидрата сульфата кальция в зависимости от температуры обезвоживания образуются растворимые, слаборастворимые и трудно-растворимые ангидриты [2,3]. При утилизации фосфогипса, в частности, его грануляции, решающее значение для разработки технологии получения гранулированного гипса с заданными физико-механическими свойствами имеет умение регулировать скорость гидратации обожженного гипса.

Для решения поставленной цели в данной работе был изучен процесс гидратации труднорастворимого ангидрита в зависимости от количества содержащегося в нем растворимого P_2O_5 , количества добавляемой воды, необходимой для затворения и добавки гидроксида кальция.

Исходным сырьем для получения фосфоангидрита служили апатитовый и фосфоритовый фосфогипсы, химические составы которых приведены в табл. 1.

Химический состав фосфогипса (масс. %)

Таблица 1

Фосфогипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{в.р.}}$	F	Нераств. остаток
Апатитовый	98,0	0,67	0,21	0,39	0,8
Фосфоритовый	85,3	1,89	0,56	0,39	11,8

Ангидрит был получен обжигом фосфогипса при 400° (в слое) в течение 25—30 мин, в количестве 400 г и высоте слоя 2 см. Полученный после обжига ангидрит имел насыпной вес 0,69 и 0,89 т/м³ и удельную поверхность 5270 и 4515 г/см³, соответственно (apatитовый и фосфоритовый).

Процесс гидратации проводился по методике, описанной в работе [1].

Экспериментальная часть

Добавка гидроксида кальция вводилась в ангидрит при затворении водой в количестве от 0,5 до 3% от массы фосфоангидрита. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 1—3.

Из данных табл. 2 следует, что обожженный апатитовый фосфогипс без добавки гидроксида кальция после 28-суточного хранения гидратируется лишь на 70%, фосфоритовый—на 30%, а при 7-суточном хранении—на 37,5 и 26,25%, соответственно. Однако при добавке извести 0,5—1% через 14 суток получена практически 100-процентная гидратация для апатитового ангидрита.

При сравнении кривых (рис. 1 и 2) зависимости степени гидратации апатитового и фосфоритового ангидритов от количества добавляемого гидроксида кальция видно, что у них разный характер. Если для кривых гидратации апатитового ангидрита индукционный период акти-

вации мал (рис. 1), то при работе с фосфоритовым гипсом он сравнительно велик (рис. 2). В случае апатитового ангидрита изменение степени гидратации (α) от содержания гидроксида кальция выражается степенной функцией. Для ангидрита, полученного из фосфоритового гипса, эта функция сложная. В этом случае имеется индукционный период, далее рост значения α происходит как и в случае апатитового ангидрита.

Таблица 2

Зависимость степени гидратации (α) от содержания добавки СаО и времени гидратации

Общее содержание воды, масс. %	Добавка СаО, масс. %	Степень гидратации, %							
		время							
		часы		сутки					
		0,3	3	1	2	3	7	14	28
Апатитовый ангидрит									
44,0	—	3,6	6,1	14,8	22,3	27,2	37,3	55,38	70
42,7	0,5	3,8	6,1	33,8	57,3	70,6	88,7	95,0	—
42,7	1,0	3,0	5,9	36,0	74,4	82,7	94,4	99,5	—
40,8	1,5	3,6	5,9	37,9	77,2	88,2	94,8	—	—
40,8	2,0	4,2	5,9	42,5	81,5	86,2	96,9	100	—
40,2	3,0	3,6	7,4	42,0	—	87,7	96,5	100	—
Фосфоритовый ангидрит									
40,7	—	2,2	5,9	11,6	—	20,2	26,25	—	30
40,5	0,5	3,9	5,7	15,9	—	22,1	31,1	—	—
40,1	1,0	3,6	7,95	25,1	—	38,1	49,9	—	—
37,8	1,5	2,7	9,6	51,7	—	68,0	83,0	—	—
38,8	2,0	2,7	11,4	63,4	—	87,2	91,1	—	—
36,9	3,0	4,9	9,1	67,2	—	92,5	94,6	—	—

Характер изменения кривой гидратации в этом случае объясняется наличием сравнительно большого количества (до 2,6 масс.%) P_2O_5 , на нейтрализацию которого требуется время, а образующиеся при нейтрализации продукты реакции также являются замедлителями процесса гидратации [1]. Расход извести в случае фосфоритового ангидрита также высок. Практически 100-процентная гидратация при добавке 1,0% оксида кальция достигается при работе с апатитовым ангидритом через 6 суток, однако в случае фосфоритового ангидрита этот результат получен при добавке 3% извести. Влияние общего количества воды на процесс гидратации ангидрита представлено в табл. 3, из которой следует, что изменение количества воды от 29 до 52% мало влияет на изменение степени гидратации апатитового ангидрита. При увеличении количества воды затворения фосфоритового ангидрита предполагается реакция гидролиза фосфатных солей и образование из этих продуктов труднонейтрализуемых комплексных соединений типа $CaFeAl_x(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$, замедляющих процесс гидратации.

С целью выявления влияния содержания растворимого P_2O_5 в ангидрите на процесс гидратации изучен также процесс гидратации фос-

форитового ангидрида с содержанием 2,6% водорастворимого P_2O_5 . Как следует из рис. 3, добавка гидроксида кальция до 1,5% не влияет на ход процесса, при добавке 1,5 и 3% через сутки степень гидратации соответственно составляет 20 и 41%; при содержании 0,56% водорастворимого P_2O_5 степень гидратации—51 и 67%.

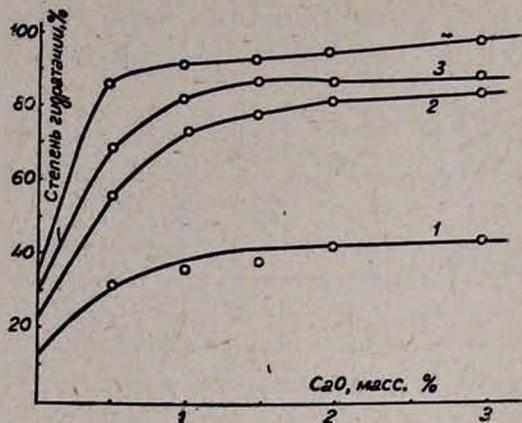


Рис. 1. Зависимость степени гидратации апатитового ангидрида от количества добавки CaO и времени: 1—сут., 2—2 сут., 3—3 сут., 4—7 сут.

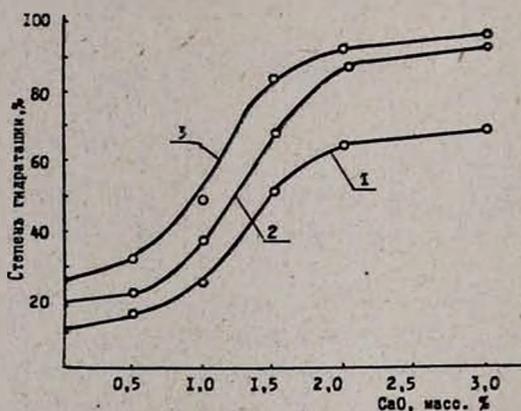


Рис. 2. Зависимость степени гидратации фосфоритового ангидрида от количества добавки CaO и времени: 1—1 сут., 2—3 сут., 3—7 сут.

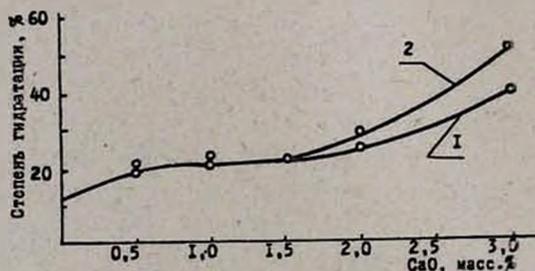


Рис. 3. Зависимость степени гидратации фосфоритового ангидрида (P_2O_5 —2,6%) от количества добавки CaO и времени: 1—1 сут., 2—7 сут.

Зависимость степени гидратации от количества воды

Ангидрит	Общее кол-во воды, масс. %	Степень гидратации, %					Примечание
		время гидратации					
		часы	сутки				
			3	1	2	3	
Апатитовый	29	8,6	40	68	—	99	Ангидрит затворяется с добавкой 2% CaO
	40	7,4	42	80	87,2	96,9	
	52	6,3	30	74,8	—	100,0	
Фосфоритовый	30	16,1	75,1	91,9	—	99,1	
	37	9,1	67,2	—	88,2	92,6	
	52	5,8	51,8	85,2	90,6	99,5	

Обсуждение результатов

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что степень гидратации фосфоангидрита зависит от количества гидроксида кальция и растворимого P_2O_5 в ангидрите. Увеличение количества гидроксида кальция приводит к росту значения α , а P_2O_5 —наоборот.

Если принять, что модель дегидратированного фосфогипса—ангидрита состоит из однозамещенных цепочек— $Ca—SO_4—Ca—SO_4—$ [4], то для гидратации необходимо, чтобы атомы кальция увеличивали координационное число, что приводит к сдвигу указанной цепочки. Сочленение одномерных цепочек в направлении оси C завершается образованием полых каналов, в которых располагаются молекулы воды. Последняя входит в координационную сферу атомов кальция из цепочки, приводя к увеличению координационного числа Ca до девяти, что характерно для структуры полуводного гипса. Тем самым молекула активируется для гидратации.

Исходя из вышензложенной схемы нетрудно объяснить отрицательную роль растворимого P_2O_5 в процессе гидратации. Адсорбированный на поверхности активных центров ангидрита P_2O_5 уменьшает активность атомов кальция, препятствуя увеличению координационного числа кальция. При взаимодействии ангидрита с $Ca(OH)_2$ растворимый P_2O_5 взаимодействует с гидроксидом кальция, образуя нерастворимые соединения и способствуя освобождению молекулы ангидрита от P_2O_5 .

Положительная роль $Ca(OH)_2$ при гидратации труднорастворимого ангидрита объясняется образованием активного комплекса между $CaSO_4$ и $Ca(OH)_2$, что способствует деформации цепочной структуры ангидрита, создавая полые каналы, в которых располагаются молекулы воды. Последнее приводит к увеличению координационного числа атомов кальция до девяти и удвоению периода идентичности цепочки ($C=12,70 \text{ \AA}$).

ԴԻՎԱՐԱԼՈՒՅԾ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՅԱՏԻ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ (ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻՏ
ՄՏԱՑՎԱԾ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼՑՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ և Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ապատիտային և ֆոսֆորիտային ֆոսֆոգիպսից 400°-ում դեհիդրատացմամբ ստացված կալցիումի սուլֆատի անհիդրիտի հիդրատացման պրոցեսը, որը տարվել է 0,5—3,0% կալցիումի օքսիդը խառնելով մինչև 2,6% լուծելի P₂O₅ պարունակող կալցիումի սուլֆատին, 30—52% ընդհանուր խոնավության պարունակության պայմաններում:

Հաստատված է, որ ստացված անհիդրիտի նմուշները վատ են հիդրատացվում: Այսպես, ապատիտային ֆոսֆոգիպսից ստացված կալցիումի սուլֆատը (անհիդրիտ) հիդրատացվում է ընդամենը 70%-ով, կալցիումի օքսիդի ավելացումը մինչև 1% Ca(OH)₂-ի ձևով խիստ մեծացնում է հիդրատացման արագությունը և վեց օրից հետո հիդրատացման աստիճանը հասցնում է 100%-ի, իսկ ֆոսֆորիտային ֆոսֆոգիպսից ստացված կալցիումի սուլֆատը հալնում է հիդրատացման նման աստիճանի միայն մինչև 3% Ca(OH)₂ ավելացման դեպքում:

Ռեզված է կալցիումի օքսիդի քանակից հիդրատացման աստիճանի կախվածության գրաֆիկը: Տրված է հիդրատացման մեխանիզմի բացատրությունը:

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF HARDLY SOLUBLE CALCIUM SULPHATE ANHYDRITE (OBTAINED FROM PHOSPHOGYPSUM), IN THE PRESENCE OF CALCIUM HYDROXIDE

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA and G. A. PARONIAN

The hydration process of hardly soluble anhydrite obtained by the dehydration of apatite and phosphorite phosphogypsum containing up to 2.6% of soluble P₂O₅ has been investigated at 400°C. The hydration process has been carried out when the total amount of water in the mixture was from 30 to 50% and that of added calcium oxide from 0.5 to 3.0%.

It has been established that the samples of anhydrite thus obtained are poorly hydrated. Thus the apatite anhydrite was hydrated only by 70% when left for 28 days without any addition. The addition of calcium oxide in form of Ca(OH)₂ sharply increased the hydration rate. An addition of 1% of calcium oxide led to 100% hydration in the case of apatite anhydrite, while in that of phosphorite anhydrite this result was reached when an addition of 3% was used and left for seven days. A graphical dependence between the hydration degree of the anhydrite and the quantity of calcium oxide added has been obtained. An explanation of the hydration mechanism has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.

2. Григорян Г. О., Сафарян М. А., Григорян К. Г., Гюлаширян Л. Н. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 19, с. 1034.
3. Силановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения полу-гидрата в гипс. Гипс и фосфогипс, НИУИФ. М., Госхимиздат, 1958.
4. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чирагов М. И., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 365—369 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+547.370

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН, Н. Н. ГОДОВИКОВ и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1985

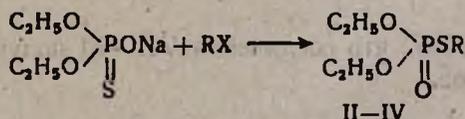
Синтезирован ряд тиолофосфатов с β, γ -непределной группой. Показано, что взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутил)тиофосфатов с трибутилфосфином, в отличие от аминов, сопровождается прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 2.

Ранее в поисках новых фосфорорганических средств защиты растений нами был получен ряд тиолофосфатов с β, γ -двойной связью [1].

Настоящее сообщение посвящено синтезу О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропинил) (II), О,О-диэтил-S-(2-бутинил) (III), О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропенил)тиофосфатов (IV) и тиолофосфатов VII—XI с δ -замещенной β, γ -непределной группой.

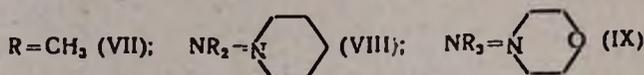
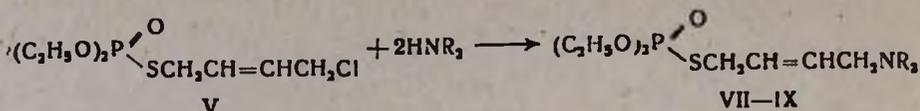
Соединения II—IV получены взаимодействием О,О-диэтилтиофосфата натрия (I) с соответствующими галогенидами с выходами 50—60%. Реакция ни в одном случае не сопровождалась прототропной изомеризацией.



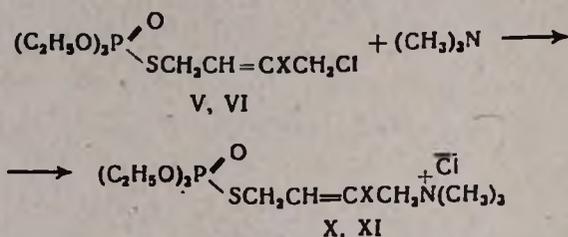
X = Br, Cl; R = $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (II); $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (III); $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (IV).

В качестве исходных соединений в синтезе тиолофосфатов VII—XIII использованы описанные в предыдущем сообщении δ -хлорсодержащие тиолофосфаты V и VI, полученные на основе 1,3-диенов [1]. Как и следовало ожидать, они оказались удобными реагентами для перехода к разнообразным функционально замещенным тиолофосфатам.

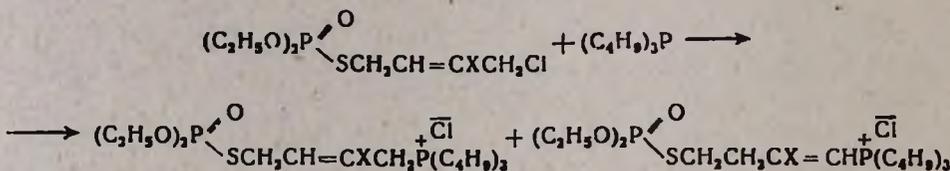
Так, тиолофосфат V, полученный на основе бутадиена, реагирует с пиперидином в эфирном растворе с образованием гидрохлорида пиперидина и соответствующего δ -пиперидинотиолофосфата VIII с высоким выходом. Аналогично идет реакция с морфолином и диметиламином.



В качестве нуклеофилов в реакцию с δ -хлортиолофосфатами были вовлечены также третичные амины и фосфины. Реакции с триэтиламинном в эфирном растворе при слабом нагревании привели к соответствующим функционально замещенным аммониевым солям X, XI с двойной связью в β, γ -положении.



В отличие от этого с трибутилфосфином была получена смесь соединений с α, β - и β, γ -непредельными группами, образующаяся в результате прототропной изомеризации.



Все попытки перевести полученную смесь в чистое соединение с α, β -непредельной связью нагреванием с трибутилфосфином не увенчались успехом.

Следует отметить, что соединения VII—XI получены в виде смеси *цис-транс*-изомеров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 МГц.

O, O-Дизтилтиофосфат натрия получен по описанному методу [2].

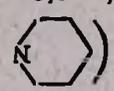
O, O-Дизтил-*S*-(3-фенил-2-пропинил)тиофосфат (II). К раствору 9,6 г (0,05 моля) дизтилтиофосфата натрия (I) в 60 мл ацетонитрила по каплям прибавляли 9,8 г (0,05 моля) фенилпропаргилбромид. Смесь при перемешивании кипятили 5 ч. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли ацетонитрил, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 7,5 г (53%) II с т. кип. 180—182°/2 мм, n_D^{20} 1,5425. Найдено %: С 54,15; Н 6,24; Р 9,56; S 10,85. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{PO}_2\text{S}$. Вычислено %: С 54,92; Н 5,98;

P 10,91; S 11,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1580 (C_6H_5), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 4,16 д. к. (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 9,3$, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц), 3,80 д (2H, SCH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 14,3$ Гц), 1,31 т (6H, POCH_2CH_3), 7,3 (5H, C_6H_5).

О,О-Диэтил-S-(2-бутинал)тиофосфат (III). Получен аналогично предыдущему. Из 5,9 г (0,03 моля) I и 4,0 г (0,03 моля) 1-бром-2-бутина получено 3,9 г (59%) III с т. кип. $112-113^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4797. Найдено %: C 42,90; H 7,15; P 13,55; S 14,20. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: C 43,20; H 6,70; P 13,90; S 14,40. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 4,12 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 9,3$ Гц, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц), 3,45 д. к (2H, SCH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 12,7$, $J_{\text{H,H}} = 2,7$ Гц), 1,78 т (3H, $\equiv\text{CCH}_3$), 1,30 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(3-фенил-2-пропенил)тиофосфат (IV). Получен аналогично предыдущему. Из 9,6 г (0,05 моля) I и 7,7 г (0,05 моля) 1-хлор-3-фенил-2-пропена получено 7,0 г (48%) IV с т. кип. $174-175^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: C 54,21; H 5,90; P 11,14; S 11,0. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: C 54,50; H 6,64; P 10,83; S 11,18. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1580 (C_6H_5), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 7,27 (5H, C_6H_5), 6,54 м (1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H,H}} = 15,3$ Гц), 6,26 м (1H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{H,CH}} = 6,7$ Гц), 4,08 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 9,2$, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц), 3,57 д. д (2H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{H,P}} = 15,3$ Гц), 1,25 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-диметиламино-2-бутенил)тиофосфат (VII). Через раствор 5,1 г (0,02 моля) *О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфата* (V) в 20 мл абс. эфира пропускали при охлаждении 0,9 г (0,04 моля) диметиламина. Затем перемешивали при комнатной температуре 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли эфир, а остаток высушивали под вакуумом. Получено 5,1 г (90%) VI. Найдено %: C 44,23; H 8,10; P 11,91; S 11,55. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{PO}_3\text{SN}$. Вычислено %: C 44,94; H 8,23; P 11,61; S 11,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,70 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,10 д. к (4H, POCH_2CH_3), 3,53 д. д и 3,47 д. д (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{}$, $J_{\text{P,H}} = 14,7$, $J_{\text{H,H}} = 6,7$ Гц), 2,8—3,0 м (2H, NCH_3 , $J_{\text{H,H}} = 6,0$ Гц), 2,14 с и 2,11 с (6H, NCH_3), 1,27 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-пиперидино-2-бутенил)тиофосфат (VIII). Смесь 10,3 г (0,04 моля) V и 7,5 г (0,088 моля) пиперидина в 20 мл абс. эфира перемешивали 12 ч, затем обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 11,2 г (80%) VIII. Найдено %: C 51,22; H 9,01; P 9,79; S 10,75. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{PO}_3\text{SN}$. Вычислено %: C 50,81; H 8,46; P 10,09; S 10,42. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,60 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,03 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H,P}} = 9,3$, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц), 3,40 м (2H, SCH_2 , $J_{\text{H,P}} = 15,3$ Гц), 2,87 м (2H, $=\text{CHCH}_2\text{N}$), 2,30 ш (4H, NCH_2), 1,40 ш (6H, , 1,28 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-морфолино-2-бутенил)тиофосфат (IX). Получен аналогично предыдущему. Из 3,8 г (0,015 моля) V и 2,6 г (0,03 моля) морфолина получено 3,9 г (85%) IX. Найдено %: С 46,39; Н 7,24; Р 9,26; S 9,86. $C_{13}H_{24}PO_4SN$. Вычислено %: С 46,60; Н 7,76; Р 10,03; S 10,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,65 м (2Н, CH=CH), 4,08 д. к (4Н, $POCH_2CH_2$), 3,54 м (6Н, OCH_2 и SCH_2), 2,90 м (2Н, =CHCH₂N, $J_{H,N} = 6,0$ Гц), 2,30 м (4Н, NCH_2), 1,28 т (6Н, $POCH_2CH_2$).

Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-бутенил)аммоний (X). Через раствор 4,6 г (0,017 моля) V в 20 мл абс. эфира пропустили при охлаждении 1,0 г (0,017 моля) триметиламина. Через 8 ч эфирный слой декантировали, осадок промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено 4,8 г (89%) X с т. пл. 108—110°. Найдено %: С 41,85; Н 8,10; Cl 10,87; Р 8,41. $C_{11}H_{23}PO_3SNCl$. Вычислено %: С 41,50; Н 7,87; Cl 11,87; Р 9,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр, в D_2O , δ , м. д.: 5,7—6,3 м (2Н, CH=CH), 4,58 д (2Н, $^+NCH_2$, $J_{H,N} = 6,0$ Гц), 4,13 д. к (4Н, $POCH_2CH_2$, $^2J_{H,P} = 9,3$, $J_{H,H} = 7,0$ Гц), 3,57 д. д (2Н, SCH_2 , $^2J_{H,P} = 17,5$, $J_{H,H} = 6,7$ Гц), 3,40 с и 3,38 с (9Н, NCH_2), 1,31 т (6Н, $POCH_2CH_2$).

Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-2-бутенил)аммоний (XI). Получен аналогично предыдущему. Из 5,6 г (0,02 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфата VI и 1,2 г (0,02 моля) триметиламина получено 4,6 г (70%) X с т. пл. 118—120°. Найдено %: С 43,75; Н 7,96; Cl 10,25; Р 10,47. $C_{13}H_{27}PO_3SNCl$. Вычислено %: С 43,43; Н 8,14; Cl 10,70; Р 9,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфата с трибутилфосфином. Смесь 3,8 г (0,015 моля) V и 3,0 г (0,015 моля) трибутилфосфина в 20 мл абс. эфира перемешивали при нагревании 30 ч. Затем эфирный слой декантировали, осадок промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено 3,1 г (47%) смеси хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-бутенил)фосфония и хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-1-бутенил)фосфония. Найдено %: С 52,17; Н 9,44; Р 12,56; S 6,40. $C_{20}H_{43}P_2O_3SCl$. Вычислено %: С 52,11; Н 9,33; Р 13,46; S 6,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (α,β -двойная связь), 1645 (β,γ -двойная связь), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфата с трибутилфосфином. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 7,1 г (0,026 моля) VI и 5,3 г (0,026 моля) трибутилфосфина получено 6,5 г (52%) смеси хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-2-бутенил)фосфония и хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-1-бутенил)фосфония. Найдено %: С 52,85; Н 9,07; Р 12,98; S 6,25. $C_{21}H_{45}P_2O_3SCl$. Вычислено %: С 53,10; Н 9,48; Р 13,48; S 6,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (α,β -двойная связь), 1660 (β,γ -двойная связь), 1265 (P=O), 1170 (POC).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԹԻՈՂՈՅՈՍՅԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ս. ԳՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ն. Ն. ԴՈՎՈՎԻԿՈՎ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Մինթեզված են մի շարք β, ν -չհագեցած խմբով թիոլոֆոսֆատները: Յուրյց է տրված, որ ի տարբերություն ամինների, 0,0-դիէթիլ-S-(4-քլոր-2-բուտենիլ)-թիոֆոսֆատի փոխազդեցությունը տրիբուտիլֆոսֆինի հետ ուղեկցվում է պրոտոտրոպ ախին իզոմերիզացիայով:

SYNTHESIS AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED THIOLPHOSPHATES

A. S. POGHOSSIAN, A. M. TORGOMIAN, N. N. GODOVIKOV
and M. G. INJIKIAN

The synthesis of certain β, ν -unsaturated thiolophosphates has been realized. It has been shown that unlike amines, the interaction of 0,0-diethyl-S-(4-chloro-2-butenyl) thiolophosphates with tributylphosphine is accompanied by prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Арбузов Б. А., Ярмухаметова Д. Х. — Изв. АН СССР, 1960, № 2, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, 369—373 (1986 г.)

УДК 541.127

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

А. Г. ГЗЫРЯН, Р. В. ЕГОЯН, О. С. АТТАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1985

Показано, что радикальная полимеризация смеси изомерных 3-метил- и 5-метил-1-винилпиразолов является процессом сополимеризации. Определены константы сополимеризации для изомеров. Изучена кинетика гомополимеризации изомеров.

Рис. 3, библ. ссылок 4.

В работах [1, 2] изучалась кинетика гомогенной радикальной полимеризации 1-винил-3(5) метилпиразола в ацетоне и водно-ацетоновых средах. Особенностью полученных результатов явились ускорение полимеризации мономера в присутствии воды (что логично объяснялось конформационными факторами), а также неоднозначность и зависимость порядков по мономеру и инициатору от концентрации мономера. Следует указать, что использованный мономер является смесью двух

изомеров—1-винил-3-метилпиразола (I) и 1-винил-5-метилпиразола (II) в соотношении 60 : 40. В поисках более убедительных, чем приведенные в работах [1, 2], причин вышеуказанного необычного кинетического поведения в настоящей работе процесс рассматривался как сополимеризация двух изомеров.

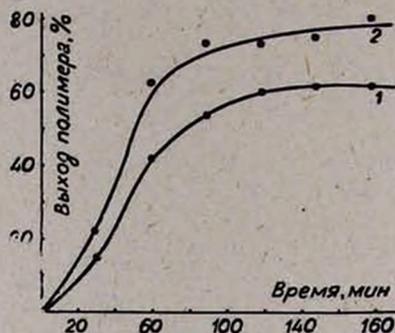


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации изомеров при их сополимеризации: 1—1-винил-3-метилпиразол, 2—1-винил-5-метилпиразол.

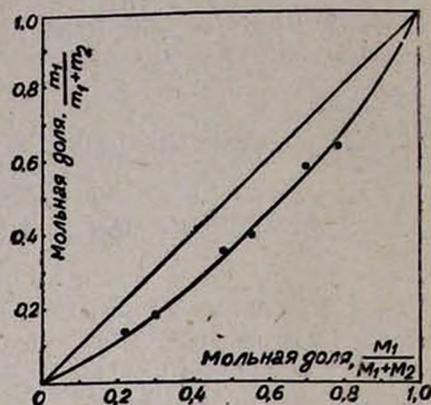


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.

С этой целью исходная смесь тонкой ректификацией была разделена на составляющие изомеры I и II, результаты гомополимеризации и сополимеризации которых приведены ниже. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации отдельных изомеров при сополимеризации их эквимольной смеси (50 : 50 вес.%) в толуоле, при концентрации смеси 1 моль/л (инициатор [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 70°). Содержание изомеров в сополимере определялось косвенно по убыли их концентраций в смеси полимеризующихся изомеров методом ГЖХ, согласно методике, приведенной в работе [3]. Приведенные кривые свидетельствуют о большей активности 1-винил-5-метилпиразола (II) по сравнению с изомером I при сополимеризации. С использованием указанного метода определения состава сополимера и метода пересечения прямых Майо-Льюиса были определены константы сополимеризации изомеров I и II, составляющие соответственно $r_1=0,42$ и $r_2=1,35$. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рис. 2.

При изучении гомополимеризации изомеров I и II, в противоположность активности этих мономеров при сополимеризации, оказалось, что изомер I полимеризуется с большей скоростью, чем изомер II. Как и в предыдущих работах [1, 2], полимеризация проводилась в ацетоне, при иницировании ДАК, 50° . Кинетические измерения проводились dilatометрически при глубине превращения до 10%. Порядки полимеризации по мономеру при вариации его концентрации в интервале 0,75—7,58 моль/л ([ДАК] = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) оказались однозначными во всем указанном интервале [M] и составили: для изомера I—0,9, для изомера II—1,05. Порядки по инициатору также оказались однозначными и близкими к «идеальным» значениям: для изомера I—0,47, для изомера

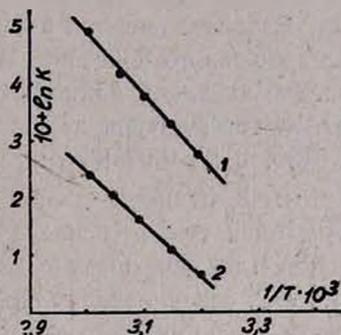
II—0,5 при $[M]=4,55$ моль/л и вариации [ДАК] в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Исследовалась также энергетика полимеризации двух изомеров. По данным зависимостей $\ln K_{эфф} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 3) были получены следующие значения $K_{эфф}$:

для 1-винил-3-метилпиразола $K_{эфф} = 4,42 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$

для 1-винил-5-метилпиразола $K_{эфф} = 6,49 \cdot 10^8 \exp(-18400/RT)$.

Влиянием энтропийного фактора можно, по-видимому, объяснить тот факт, что скорость гомополимеризации 1-винил-5-метилпиразола, несмотря на меньшую энергию активации, ниже скорости гомополимеризации 1-винил-3-метилпиразола.

Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы ($K_{эфф}$) от $\frac{1}{T}$, $[M]=4,55$ моль/л, [ДАК]= $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1—1-винил-3-метилпиразол, 2—1-винил-5-метилпиразол.



С использованием зависимости $\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{W_{пол}}{[M]^2}$ определялись значения k_0/k_p^2 , по которым были получены значения $k_p/k_0^{1/2}$: 0,416 для изомера I и 0,21 для изомера II (оба значения при 50°). Среднечисловые степени полимеризации гомополимеров \bar{P}_n определялись вискозиметрически с использованием выведенной нами [2] зависимости $[\eta] = 0,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,695}$ (метанол, 25°).

Таким образом, по совокупности приведенных в настоящей работе данных можно сделать следующие заключения:

а) Исходя из заметного различия реакционных способностей изомеров I и II, радикальную полимеризацию их смесей следует рассматривать как процесс ссополимеризации.

б) Большая скорость гомополимеризации изомера I по сравнению с изомером II в равных условиях процесса предполагает для констант скоростей роста цепей $k_{11} > k_{22}$. В то же время $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0,42$ меньше $r_2 = k_{22}/k_{21} = 1,35$. Очевидно, что $k_{12} > k_{11}$, $k_{22} > k_{21}$, а также $k_{12} \gg k_{21}$, т. к. только при правомерности последнего неравенства возможно неравенство $r_1 < r_2$ в условиях, когда $k_{11} > k_{22}$. Это позволяет заключить, что радикалы изомера I активнее радикалов изомера II, тогда как мономер II активнее мономера I.

в) Рассмотрение полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола как процесса ссополимеризации позволяет также более адекватно объяснить вышеуказанный факт зависимости порядков по мономеру и инициатору от концентрации мономера, чем это было сделано в работах [1, 2]. Известно [4], что скорость ссополимеризации $W_{ссп}$ довольно сложно зави-

снят от концентраций сомономеров M_1 и M_2 и скорости иницирования $W_{ин}$.

$$w_{соп} = f([M_1]^2, [M_2]^2, [M_1][M_2], r_1, r_2, \delta_1, \delta_2, \varphi, W_{ин}^{1/2}),$$

где $\delta_1 = (2k_{0(11)}/k_{11}^2)^{1/2}$, $\delta_2 = (2k_{0(22)}/k_{22}^2)^{1/2}$, $\varphi = k_{0(1,2)}/2k_{0(11)}k_{0(22)}^{1/2}$.

Такая зависимость $W_{соп}$ от концентраций мономеров приводит к утра-
те линейной зависимости логарифма скорости процесса от логарифма
суммарной концентрации мономеров и, следовательно, к зависимости
кажущихся порядков по мономеру от его концентрации.

Экспериментальная часть

Разделение смеси изомеров проводили на ректификационной колон-
ке прерывного действия. Использовали колонку, заполненную металли-
ческой насадкой длиной 30 см, диаметром 4 см, $R=4$, давление 11 мм
рт ст, температура верха колонки 45—46°, температура куба 80°. $n_{D,1}^{20}$
1,5150; $d_4^{20} = 0,9688$ г/см³; $n_{D,II}^{20} = 1,5200$; $d_4^{20} = 0,9900$ г/см³.

ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта.
Ацетон и толуол использовали марки «ч. д. а.», воду—дистиллирован-
ную. Для кинетических измерений использовали дилатометр объемом
4,4 см³, сечение капилляра 0,0096 см². Заполнение дилатометра прово-
дили в вакууме с глубокой дегазацией при многократном заморажива-
нии жидким азотом с последующим размораживанием, эвакуация до
 $\sim 10^{-3}$ тор. Дилатометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ$. Вис-
козиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде при
25°.

Газо-жидкостную хроматографию выполняли на хроматографе
ЛХМ-8МД, колонка 1,5×3 мм, заполненная инертном АУ-НМД
(0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-но-
сителя—гелия 50 мл/мин.

ԻԶՈՄԵՐԱՅԻՆ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԵՆԵՐԻ
ՀՈՄՈ- ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԳԶԻՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵԳՈՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ իզոմերային 3-մեթիլ- և 5-մեթիլ-1-վինիլպիրազոլների
խառնուրդի ռադիկալային պոլիմերացումն իրենից ներկայացնում է համապոլի-
մերացման պրոցես: Որոշված են համապոլիմերացման հաստատունները:
Ուսումնասիրված է իզոմերների համապոլիմերացման կինետիկան:

HOMO- AND COPOLYMERIZATION OF IZOMERIC 1-VINYL-3-METHYL AND 1-VINYL-5-METHYLPYRAZOLES

A. G. GZIRIAN, R. V. YEGHOYAN, H. S. ATTARIAN, V. H. DANIELIAN
and E. G. DARBINIAN

It has been shown that the radical polymerization of a mixture of
isomeric 3-methyl and 5-methyl-1-vinylpyrazoles represents by itself

a copolymerization process. The copolymerization constants have been determined and the homopolymerization kinetics of the isomers investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 543.
2. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Егоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 234
3. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, с. 757.
4. Оудшан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 377.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 373—378 (1986 г.)

УДК 598+78

О РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

Изучена реакция β -ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминами. Установлено, что в зависимости от строения амина и условий реакции происходит присоединение по двойной связи с образованием α -аддукта, соли аддукта, либо соли β -ароилакриловой кислоты с соответствующим амином.

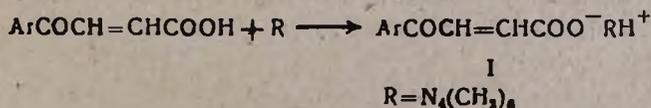
Табл. 5, библиографических ссылок 4.

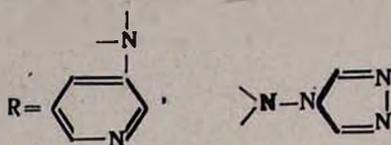
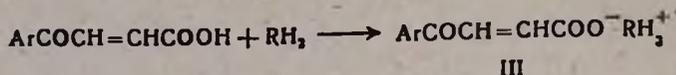
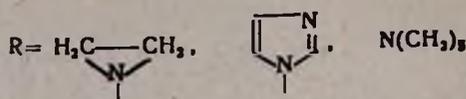
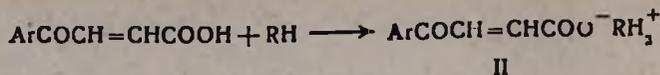
Ранее нами были изучены реакции β -ароилакриловых кислот с индолем и его производными, а также с производными пиррола [1, 2].

С целью синтеза биологически активных веществ продолжено изучение реакции β -ароилакриловых кислот с некоторыми гетероциклическими аминами—этиленимином, имидазолом, аминопиридинами, 4-аминотриазолом, уротропином и пиперидином.

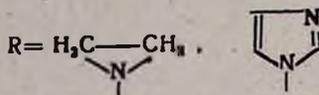
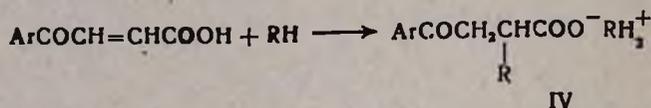
Необходимо отметить, что реакция присоединения аминов алифатического и ароматического рядов изучена на ряде примеров. Установлено, что нуклеофильная атака направлена по α -углеродному атому этиленовой связи β -ароилакриловых кислот и приводит к образованию α -амино- β -ароилпропионовых кислот [3]. Нашими работами было показано, что в ряде случаев могут быть получены соли аддуктов [4].

При взаимодействии с гетероциклическими аминами в ацетоне при комнатной температуре β -ароилакриловые кислоты образуют соли. Образование их подтверждено данными ИК спектров, в которых зафиксировано отсутствие полосы поглощения карбонила карбоксильной группы, имеются полосы поглощения, характерные для солей аминов, сохраняются полосы поглощения *транс*- $\text{C}=\text{C}$ связи и карбонила, сопряженного с ароматическим ядром.



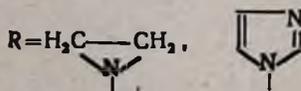
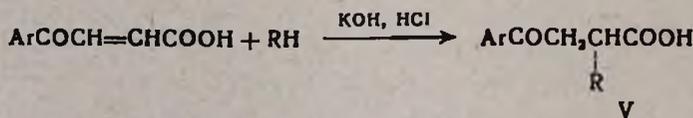


При проведении реакции в воде образуются соли аддуктов (табл. 4).



При взаимодействии водных растворов калиевых солей β -ароилакриловых кислот с имидазолом и этиленимином с последующим подкислением образовались, как и следовало ожидать, α -замещенные- β -ароилпропионовые кислоты V (табл. 5).

В отличие от имидазола и этиленимина в этих условиях *m*- и γ -аминопиридины не присоединяются по двойной связи β -ароилакриловых кислот.



Биологическими испытаниями было установлено, что соли β -ароилакриловых кислот I—III обладают бактерицидной, фунгицидной и гипотензивной активностью.

Некоторые аддукты, являющиеся α -замещенными- β -ароилпропионовыми кислотами, обладают диуретической активностью.

Экспериментальная часть

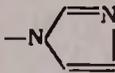
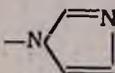
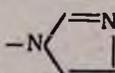
ИК спектры получили на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводили в системе бензол—ацетон, 1 : 3, «Silufoi», проявитель—пары йода.

Соли β-ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминами I, II, III. К раствору 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты в 10—15 мл ацетона прилили раствор 0,01 моля первичного, вторичного или третичного амина в 5 мл ацетона. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре (18—20°). Затем осадок отфильтровали, промыли 5 мл холодного ацетона, высушили. ИК спектры, см⁻¹: 1610, 1600, 1580, 1540, 1510 (CH=CH, CH=N аром., COO⁻), 1680 (C=O сопряж.), 2400—2800 (солевой эффект), 980 (CH=CH транс) (табл. 1—3).

Таблица 1

Соли I					
Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	N, %	
				найдено	вычислено
C ₆ H ₅ ·H ₂ O	N ₄ (CH ₂) ₆	64	118—119	16,75	16,90
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	.	76	168—169	17,00	17,20
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ ·H ₂ O	.	52	182—183	15,19	15,41
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	.	52	128—130	14,17	13,98

Таблица 2

Соли II									
Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		99	180	59,4	5,6	10,3	59,9	5,4	10,7
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ·H ₂ O		87	130	60,8	5,9	10,3	60,9	5,8	10,1
β-тетралил·H ₂ O		75	95	64,8	6,3	8,5	64,5	6,4	8,9
C ₆ H ₅ ·H ₂ O		87	97	61,0	6,8	6,1	60,8	6,4	5,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ·H ₂ O		72	108	62,2	6,5	5,8	62,1	6,8	5,6
β-тетралил*·H ₂ O		93	97	62,6	7,5	4,9	62,1	7,5	4,5
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	N(CH ₂) ₅	87	166—167			5,1			5,4
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	N(CH ₂) ₅	54	167—168			4,7			4,7

* Дигидрат

Соли III

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
<i>l</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		75	131	67,4	5,8	9,8	67,6	5,7	9,8
β -тетралил		82	120	70,3	6,5	8,6	70,4	6,2	8,6
β -тетралил*		82	177	66,6	6,4	8,5	66,6	6,5	8,2
4-BrC ₆ H ₄		74	151	51,5	4,0	8,3	51,6	3,8	8,0
C ₆ H ₅		65	135			20,5			20,9
<i>l</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		70	140			20,4			20,0
4-ClC ₆ H ₄		53	135			19,0			19,4
4-BrC ₆ H ₄		68	145—146			16,5			16,7

* Моногидрат.

Имидазолиевые соли β -ароил- α -(*N*-имидазолил)пропионовых кислот IV. Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты и 1,4 г (0,02 моля) имидазола в 5 мл воды выдержали при комнатной температуре 3 дня. Реакционную смесь упарили на водяной бане. Твердый кристаллический осадок прокипятили в сухом ацетоне, после охлаждения отфильтровали и промыли ацетаном, высушили. ИК спектры, cm^{-1} : 1610, 1580 (CH=CH, CH=N аром., COO⁻), 1680 (C=O), 2400—2800 (солевой эффект) (табл. 4).

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		93	146—148	59,6	6,9	10,0	59,9	7,2	9,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		78	132	61,5	7,4	9,1	61,2	7,5	9,5
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		93	101	59,2	5,3	15,9	59,3	5,3	16,2
β-тетралил		81	153—155	62,1	5,6	13,8	62,4	5,8	14,0
β-тетралил		65	125—127	64,0	7,0	8,3	64,2	7,2	8,4

Пропионовые кислоты V

Таблица 5

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		75	182	59,7	5,2	10,6	59,5	5,4	10,7
C ₆ H ₅		71	134—135	60,9	6,0	6,1	60,8	6,4	6,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		84	117—119	60,7	5,9	10,0	60,8	5,8	10,1
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		91	153—154	62,5	6,4	5,5	62,1	6,8	5,6
β-тетралил		78	166	64,6	6,6	8,6	64,5	6,4	8,8
β-тетралил		73	140—141	64,6	7,1	4,7	64,8	7,1	4,7
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄		59	135	57,5	5,2	9,8	57,5	5,5	9,6
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄		87	150—152	58,2	6,1	5,6	58,4	6,4	5,2

Азиридиниевые соли β -ароил- α -(*N*-азиридинил)пропионовых кислот IV. Получили аналогично. ИК спектры, см^{-1} : 1615, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром., COO^-), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 2400—2800 (солевой эффект) (табл. 4).

β -Ароил- α -(*N*-азиридинил)пропионовые кислоты V. Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты, 0,4 г (0,01 моля) этиленimina и 0,56 г (0,01 моля) KOH в 10 мл воды выдержали при комнатной температуре 2 дня. Реакционную смесь нейтрализовали разбавленным раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали, несколько раз промыли водой. После высушивания прокипятили в сухом ацетоне, отфильтровали, промыли ацетоном и высушили на воздухе. ИК спектры, см^{-1} : 1720—1735, 1680—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 3350 (OH), 1620, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром.) (табл. 5).

β -Ароил- α -(*N*-имидазолил)пропионовые кислоты V. Получили по вышеприведенной методике. ИК спектры, см^{-1} : 1720—1730, 1675—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 3340 (OH), 1625, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{N}$ аром.), (табл. 5).

ՀԵՏԵՐՈՅԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Ջ. ԿՈՉԻԿՅԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է β -արոիլակրիլաթթուների ռեակցիան հետերոցիկլիկ ամիններին հետ: Հաստատված է, որ կախված պայմաններից և ամինների կառուցվածքից տեղի է ունենում միացում կրկնակի կապին, առաջացնելով α -ադուկտ, ադուկտի աղ կամ β -արոիլակրիլաթթուների աղ համապատասխան ամինի հետ:

THE REACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS WITH HETEROCYCLIC AMINES

R. J. KHACHIKIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

The reaction of β -aroylacrylic acids with heterocyclic amines has been investigated. It has been established that addition to the double bond occurs forming α -adducts, their salts or salts of β -aroylacrylic acids with the corresponding amines depending on the reaction conditions and the structure of the amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ագբալյան Ս. Գ., Գրիգորյան Գ. Վ., Ժանյան Ա. Ա. — ХГС, 1974, № 8, с. 1079.
2. Ագբալյան Ս. Գ., Գալոյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Վ. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 8, с. 673.
3. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, с. 1089.
4. Ագբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ր. Ժ., Կոչիկյան Կ. Ի. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 163.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ—ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТОВОГО ПЕСКА—НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМ НАПОЛНЕНИИ

Э. В. ПОКРИКЯН, Г. Э. САФАРЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

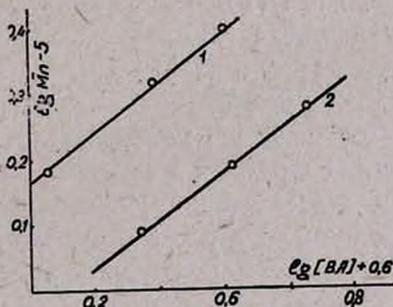
Поступило 30 V 1984

Исследовано влияние перлитового песка на молекулярно-массовые характеристики поливинилацетата, получаемого при полимеризационном наполнении. Показано, что при осуществлении полимеризации в присутствии наполнителя имеет место снижение молекулярной массы, обусловленное увеличением скорости обрыва.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано, что поливинилацетат (ПВА), полученный в присутствии аппретированного хлорсиланами вспученного перлитового песка (ПП) в водно-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС), имеет более низкие молекулярную массу и степень разветвленности, чем полимер, полученный в отсутствие ПП [1]. Настоящая статья посвящена более детальному изучению влияния ПП на молекулярно-массовые характеристики ПВА при полимеризационном наполнении.

Рис. 1. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации мономера: 1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП.



Определение зависимости молекулярной массы от концентрации мономера (рис. 1) показало, что порядки зависимости в отсутствие и в присутствии ПП близки и составляют 0,38 и 0,37, соответственно. Ранее для порядка скорости по мономеру для обоих случаев было получено значение 0,37 [2], что естественно, поскольку и скорость полимеризации, и молекулярная масса полученного полимера имеют одинаковую зависимость от концентрации мономера. Это дополнительно подтверждает, что механизм полимеризации в присутствии ПП существенно не меняется.

Скорость распада персульфата калия, как показано нами ранее [3], в присутствии ПП уменьшается, что должно было привести к увеличению молекулярной массы ПВА, полученного в условиях полимериза-

ционного наполнения. Между тем наблюдается обратная картина—в присутствии ПП во всех случаях имеет место уменьшение молекулярной массы (табл.), что возможно в случае, если ПП в еще большей степени влияет на скорость обрыва, увеличивая ее.

Порядок зависимости молекулярной массы от концентрации инициатора—персульфата калия (рис. 2)—составляет 0,54, что хорошо согласуется с порядком скорости полимеризации по инициатору, равным 0,48 [2], и говорит о квадратичном обрыве.

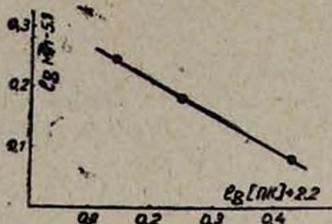


Рис. 2. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации инициатора для полимеров, полученных в присутствии ПП.

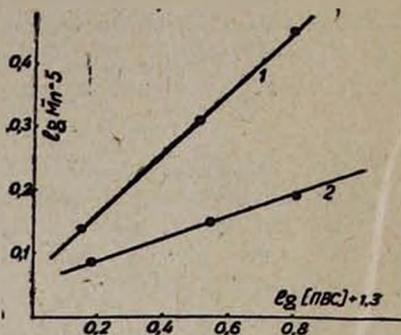


Рис. 3. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации эмульгатора: 1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП.

Порядок по эмульгатору в присутствии ПП составляет 0,17, в его же отсутствие равен 0,38 (рис. 3). Уменьшение порядка по ПВС в присутствии ПП может быть следствием адсорбции мономерных частиц на наполнителе [2], приводящей к относительному уменьшению концентрации ПВС в районе локализации мономера.

Как уже отмечалось, ПВА, полученный в присутствии ПП, всегда имеет меньшую молекулярную массу, чем ПВА, полученный в аналогичных условиях в отсутствие ПП. Однако увеличение количества ПП, вопреки ожиданиям, приводит не к дальнейшему понижению молекулярной массы, а к некоторому ее увеличению (рис. 4). Выше было сказано, что ПП приводит к увеличению скорости обрыва, сопровождающемуся уменьшением молекулярной массы. Однако, с другой стороны, ПП уменьшает скорость распада персульфата калия и увеличивает вязкость среды, способствуя повышению молекулярной массы. По-видимому, в исследуемом интервале влияние последних двух факторов в сумме преобладает над влиянием первого.

Во всех случаях, как в отсутствие, так и в присутствии ПП, молекулярно-массовые распределения (ММР) полимеров унимодальны, при этом для полимеров, полученных в присутствии ПП, кривые ММР естественно сдвинуты в сторону меньших молекулярных масс и, как правило, для них ММР более узко (рис. 5). На рис. 5 приведены кривые ММР двух образцов ПВА, полученных в присутствии и в отсутствие ПП при прочих равных условиях. Соотношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, характеризующее полидисперсность для образцов ПВА, полученных в отсутствие ПП в

разных условиях (табл.), ближе к 3, полученных в присутствии ПП—к 2. Таким образом, в условиях полимеризационного наполнения в присутствии ПП получается менее полидисперсный ПВА, что обусловлено в основном уменьшением степени разветвленности под влиянием ПП [1, 4, 5].

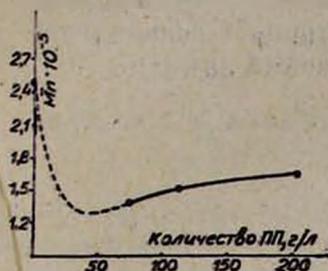


Рис. 4. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от количества ПП.

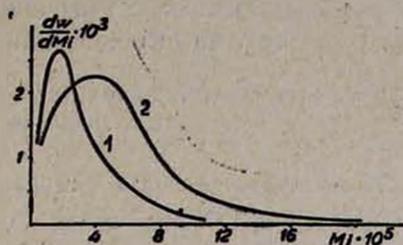


Рис. 5. ММР образцов ПВА, полученных в присутствии ПП (1) и в его отсутствие (2).

Экспериментальная часть

Условия полимеризации ВА подробно приведены в предыдущей работе [2]. Полученный полимер выделяли удалением воды, экстракцией остатка хлороформом, отгонкой растворителя, очищали 2-кратным осаждением из раствора в уксусной кислоте водой и сушили до постоянного веса при 40° и 12 тор.

Таблица

Молекулярно-массовые характеристики (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_w/\bar{M}_n , при варьируемых концентрациях (С) мономера, инициатора и эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП при полимеризации ВА при 60°

Варьируемое вещество	С, моль/л	$\bar{M}_n \cdot 10^5$	$\bar{M}_w \cdot 10^5$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	n
ВА в присутствии ПП	2,34	1,88	4,00	2,13	0,37
	1,37*	1,52	3,61	2,37	
	0,70	1,22	2,78	2,27	
ВА в отсутствие ПП	1,32*	2,49	8,19	3,30	0,38
	0,75	2,07	6,68	2,90	
	0,32	1,50	4,20	2,80	
ПК в присутствии ПП	0,0168*	1,52	3,61	2,37	— 0,54
	0,011	1,91	4,85	2,54	
	0,0086	2,21	6,03	2,70	
ПВС в присутствии ПП	0,259*	1,52	3,61	2,37	0,17
	0,177	1,42	3,23	2,26	
	0,060	1,23	2,57	2,08	
ПВС в отсутствие ПП	0,259*	2,49	8,19	3,3	0,38
	0,130	1,88	5,66	3,01	
	0,057	1,38	3,86	2,80	

* Концентрации компонентов, оставляемых постоянными при варьировании концентрацией третьего компонента.

Кривые ММР и молекулярные массы образцов определяли на приборе ТОП-1 по уравнению Флори-Гюгенса $1/T=1,0(1+B/M^{0,5})$ [6, 7], с использованием значений констант θ и B , равных 335 К и 19,5, соответственно [5].

**ԼՅՈՒԻՒ ՓՔՆՑՎԱԾ ՊԵՐԼԻՏԱՑԻՆ ԱՎԱԶԻ, ԱԶԴԵՑՈՒՔՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅՆՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ-ՄԱՍՍԱՑԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ
ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Բ. ԳՆՎՈՐԳՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լցոն հանդիսացող փքեցված պերլիտային ավազի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային-մասսային բնութագրերի վրա պոլիմերիզացիոն լցոնավորման ժամանակ: Ցույց է տրված, որ պոլիմերիզացիան լցոնի ներկայությամբ իրականացնելիս տեղի ունի մոլեկուլային մասսայի փոքրացում, որը պայմանավորված է շղթայի խզման արագության հաստատունի մեծացմամբ:

**THE INFLUENCE OF DISTENDED PERLITE SAND FILLERS UPON
MOLECULAR-WEIGHT CHARACTERISTICS OF POLYVINYLACTATE
DURING THE POLYMERIZATION FILLING**

E. V. POKRIKIAN, G. E. SAFARIAN, S. M. HAYRAPETIAN, S. B. GUEVORKIAN,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The influence of distended perlite sand fillers upon molecular weight characteristics of polyvinylacetate during the polymerization filling has been studied. It has been demonstrated that when polymerization is conducted in the presence of the filler a lowering in the molecular weight occurs which is conditioned by an increase in the chain termination rate-constant.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян Л. А., Покрикан Э. В., Сардарян А. Е., Цатурян И. С., Айрапетян С. М., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 262.
2. Покрикан Э. В., Айрапетян С. М., Геворкян С. Б., Аюпян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 10, с. 649.
3. Покрикан Э. В., Цатурян И. С., Айрапетян С. М., Аюпян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 525.
4. Оудин Дж. — Основы химии полимеров. М., «Мир», 1974, с. 240.
5. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симонян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Химия и химическая технология. Межвузовский сборник научных трудов. Ереван, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 35.
6. Липатов Ю. С. и др., Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, с. 305, 385.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворе. М., Наука, 1964, с. 719.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ДИТРЕТБУТИЛ-
ПЕРОКСИДА МЕТОДОМ ЭПР НА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ

С. С. БАГДАСАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1985

Показано, что гидропероксид третичного бутила (ГПТБ) распадается на металлопорфириновых катализаторах с образованием радикалов типа $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ и CH_3O_2 .

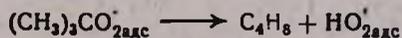
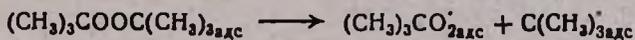
С целью установления возможности радикального распада паров дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлопорфириновых катализаторах и подтверждения механизма распада ГПТБ, исследовался распад ДТБП на катализаторах медный комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина-IX (CuTMЭГП-IX) и медь тетраметоксифенилпорфирин (CuTMOФП) по методике, описанной в [1]. CuTMOФП и CuTMЭГП-IX —таблетки, прессованные из порошка, с геометрической поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$.

Концентрация паров ДТБП в потоке газа-носителя азота составляла $6,2 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{15}$ и $1,5 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$.

На катализаторе CuTMЭГП-IX при распаде ДТБП ($6,2 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$) вплоть до 503К радикалы не обнаруживаются, а в качестве продуктов реакции образуются заметные количества изобутилена и небольшие количества ацетона. Баланс по углероду соблюдается с точностью $\pm 10\%$.

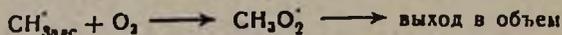
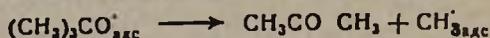
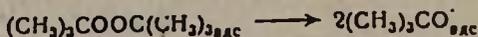
Кинетическая кривая распада ДТБП и кривые накопления изобутилена и ацетона получены при 503К. Количество образовавшегося изобутилена составляет $\sim 85\%$ от израсходованного количества ДТБП при $\tau=0,4$ (τ —величина, обратно пропорциональная объемной скорости струи газа).

Преимущественное образование изобутилена и соблюдение баланса в этих условиях эксперимента говорят о том, что распад ДТБП протекает преимущественно с разрывом C—O связи



как и в случае распада ГПТБ на металлопорфириновых катализаторах при низких температурах (293—399К).

С целью обнаружения радикалов при распаде ДТБП концентрацию исходного ДТБП увеличили до $1,5 \cdot 10^{16}$ *част.см⁻³*. При 399К количество распавшегося ДТБП ниже чувствительности применяемого метода анализа. Состав продуктов изменился: в продуктах реакции распада обнаруживаются ацетон в количествах $\sim 6 \cdot 10^{13}$ *част.см⁻³* и пероксидные радикалы $\sim 1 \cdot 10^{13}$ *част.см⁻³*. На этом основании можно заключить, что в этих условиях эксперимента ДТБП распадается с гомолизом пероксидной связи, как в случае распада ДТБП на платиновом катализаторе [2].



На катализаторе CuTMOФП при распаде ДТБП ($1 \cdot 10^{15}$ *част.см⁻³*) пероксидные радикалы обнаруживаются лишь при 293К, а из продуктов наблюдается только изобутилен. При $\tau=0,4$ концентрация радикалов $3,6 \cdot 10^{12}$ *част.см⁻³*, концентрация изобутилена $3 \cdot 10^{12}$ *част.см⁻³*. Количество распавшегося ДТБП ниже чувствительности применяемого метода анализа, т. е. при низких температурах на катализаторе CuTMOФП распад ДТБП, как и распад ГПТБ, идет с разрывом С—О связи. Кинетические кривые накопления пероксидных радикалов и изобутилена при 293 К представлены на рис. 1. При повышении температуры от 323 до 483 К радикалы не обнаруживаются, и состав продуктов реакции меняется. В интервале температур 293—399 К концентрация изобутилена выше концентрации ацетона. Выше 399 К концентрация ацетона преобладает над концентрацией изобутилена (рис. 2).

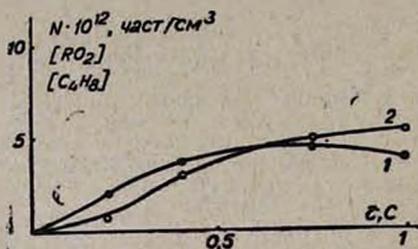


Рис. 1. Кинетические кривые накопления пероксидных радикалов (1) и изобутилена (2) при температуре 293 К.

Следует обратить внимание также на особое поведение изобутилена с изменением температуры. Его концентрация, как это видно из рис. 2, в интервале температур 293—399К падает, а затем с увеличением температуры до 483К снова начинает возрастать.

О количествах распавшегося ДТБП можно говорить только начиная с 399К при $\tau=1$. Однако судя по сумме образовавшихся продуктов—изобутилена и ацетона—можно предположить, что при распаде ДТБП на катализаторе CuTMOФП в интервале 293—483К имеет место явление отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции, объясняемое изменением механизма реакции, наблюдаемое при окислении многих органических соединений.

Такое поведение изобутилена, а также тот факт, что ацетон появляется примерно с 399К, подтверждают, что распад ГПТБ в интервале

384

температур 293—399К протекает преимущественно с разрывом С—О связи, а при температуре выше 399К—с гомолизом пероксидной связи.

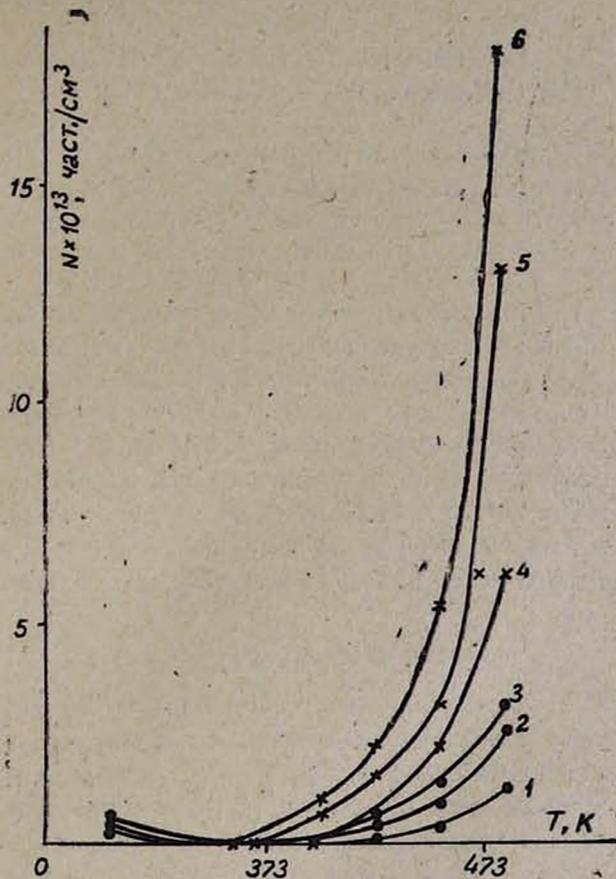


Рис. 2. Зависимость концентраций изобутилена (1, 2, 3) и ацетона (4, 5, 6) от температуры при $\tau=0,4$ (1, 4), $\tau=0,75$ (2, 5) и $\tau=1,0$ (3, 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 380.
2. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 253.

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и В. Р. ИСРАЕЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К Маркса
Армянский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 29 III 1985

В работе [1] было показано, что добавление 20 ат. % меди к катализатору Pd/SiO₂ резко увеличивает его активность. Электронографический и электронно-микроскопический анализы этих катализаторов показали, что на поверхности носителя существует кристаллический палладий, и причиной активации является увеличение его дисперсности. Предполагалось, что это является следствием конкуренции металлов при осаждении на носитель. С этой точки зрения представляло интерес изучение влияния серебра на катализатор Pd/SiO₂ и измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра на носитель.

Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура, носитель, условия восстановления катализаторов водородом и гидрирования бензола описаны в [2, 3]. Методика измерения скоростей осаждения солей описана в [4], а электронографических и электронно-микроскопических исследований—в [1,5]. Изучены катализаторы, содержащие 0,3% Pd от веса силикагеля и переменные количества серебра. Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра произведено на катализаторах, содержащих 0,3% Pd—25 ат. % Ag и 0,3% Pd—50 ат. % Ag. Электронографическому и электронографическому анализу были подвергнуты образцы 0,3% Pd/SiO₂ (обр. 1), 0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 2), 0,3% Pd—25 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 3), и 0,3% Pd—40 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 4).

Результаты и их обсуждение

Добавление серебра к Pd/SiO₂ катализатору приводит к увеличению его активности. При содержании 8 ат. % серебра она увеличивается более чем в 4 раза (рис. 1). Дальнейшее увеличение количества серебра приводит к постепенному снижению активности. Такой промотирующий эффект серебра наблюдался и в случаях катализаторов 0,1% Pd/SiO₂ и 0,2% Pd/SiO₂ [2].

Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра для катализатора, содержащего 25 ат. % серебра, показало (табл. 1), что скорость осаждения соли серебра превосходит скорость осаждения соли палладия. Осаждение серебра практически заканчивается через 1 мин, тогда как через 10 мин осаждается всего 88,2% палладия. То же наблю-

дается и для катализатора, содержащего 50 ат. % серебра (Pd:Ag=1:1). За 30 с контакта смеси растворов солей с носителем осаждается 76,9% серебра и 44,3% палладия.

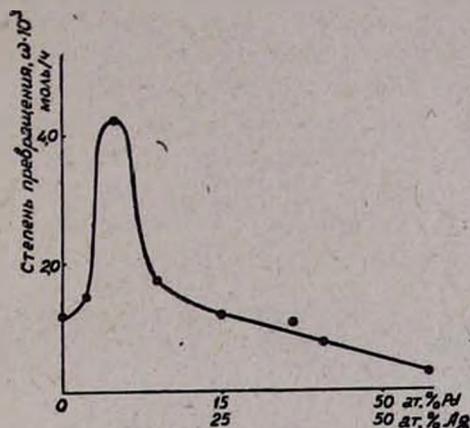


Рис. 1. Зависимость каталитической активности 0,3% Pd—Ag/SiO₂ катализаторов от состава.

На электронной микрофотографии образца № 1 наблюдается распределение палладия по поверхности носителя (рис. 2а) со средним размером частиц 0,012 мкм. На основании данных микроэлектроннограммы идентифицируются линии d (Å) = 2,21; 1,16 и 1,11; характерные для палладия. В образце № 2 наблюдается диспергация частиц катализатора со средними диаметрами 0,006 мкм (рис. 2б).

На микроэлектроннограммах, помимо линий палладия, появляются слабые отражения серебра d (Å) = 2,37; 1,44.

Таблица 1

Кинетика осаждения солей палладия и серебра на силикагель, катализатор 0,3% Pd—25 ат. % Ag

Время контакта, мин	% осажденного Pd	% осажденного Ag
0,25	28,6	76,4
0,5	48,4	86,4
1,00	61,8	пр. полн.
5,00	73,57	100
10,00	83,2	100

Таблица 2

Средний размер частиц металлов на носителе

Катализатор	Размер частиц, мкм
0,3% Pd/SiO ₂	0,012
0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO ₂	0,006
0,3% Pd—25 ат. % Ag/SiO ₂	0,02
0,3% Pd—40 ат. % Ag/SiO ₂	0,05

На микрофотографии образца № 3 (рис. 2в) наблюдается укрупнение частиц, средний размер которых составляет 0,02 мкм. На микроэлектроннограммах наблюдаются линии обоих металлов. Несколько иная картина наблюдается в случае образца № 4, где металлы сконцентрированы в отдельных участках носителя (рис. 2 г). Средние размеры частиц 0,05 мкм. На микроэлектроннограммах отражения серебра количественно возрастают.

Данные по электронно-микроскопическому анализу показывают, что причиной активации является увеличение дисперсности палладия (табл. 2). В наиболее активном катализаторе 0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂ размеры частиц палладия минимальны. Это означает, что серебро является структурным промотором. Увеличение дисперсности палладиевых катализаторов, промотированных бором на окиси алюминия, отмечено в работе [6], рением на силикагеле—в [7], платиновых катализаторов на силикагеле металлами III группы периодической системы—в [8], элементами II и IV группы—в [9], платиновых катализаторов на окиси алюминия рением—в [10]. Авторы работ [11] и [12] считают, что в катализаторе 0,3% Pd/Al₂O₃, кроме кристаллического, существует и рентгеноаморфный палладий.

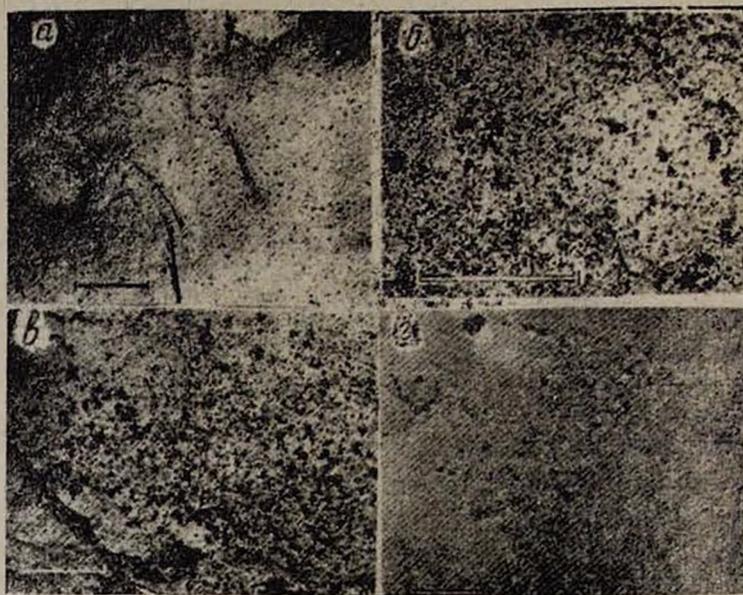


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей катализаторов: а—0,3% Pd/SiO₂, б—0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂, в—0,3% Pd—25 ат. % Ag/SiO₂, г—0,3% Pd—40 ат. % Ag/SiO₂.

Из данных по измерению скоростей осаждения солей палладия и серебра следует, что причиной увеличения дисперсности палладия является блокировка быстро адсорбирующимся серебром (табл. 1) наиболее активных адсорбционных центров носителя. Вследствие этого палладий преимущественно адсорбируется на остальной менее адсорбционно-активной поверхности носителя и не образует больших скоплений. Это приводит к увеличению дисперсности палладия. Средний радиус пор использованного силикагеля 9,4 нм. Диаметры комплексных ионов аммиакатов палладия и серебра, в виде которых палладий и серебро осаждались из раствора, составляют 0,6 и 0,63 нм. Следовательно, вся поверхность носителя (210 м²/г) была доступна для палладия и серебра. Из-за малых содержаний палладия только небольшая часть поверхности покрывается им, и под влиянием серебра палладий может разбав-

ляться. При больших содержаниях серебро входит в контакт с палладием, образуя неактивный твердый раствор, что приводит к снижению активации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Израелян В. Р. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 607.
2. Алчуджан А. А., Мантукян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
3. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Крестостурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 279.
4. Григорян А. Ш. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 199.
5. Григорян А. Ш., Израелян В. Р., Айказян А. М., Машлян Н. В. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 430.
6. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 4, с. 1099.
7. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Семенов Г. И., Левицкий Э. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1608.
8. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Балшаков П. П. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 6, с. 1543.
9. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Давидов Э. А., Яковлев А. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1486.
10. Зайдман Н. М., Сивостин Ю. А. — Кин. и кат., 1977, т. 18, № 1, с. 266.
11. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В., Буянова Н. Е., Карнаузов А. П., Ратнер И. Д., Плясова Л. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, № 6, с. 1539.
12. Кравчук Л. С., Купча Л. А., Маркевич С. В. — Кин. и кат., 1979, т. 20, № 1, с. 260.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 389—392 (1986 г.)

УДК 546.18+547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛФОСФИТА С НЕКОТОРЫМИ β-АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

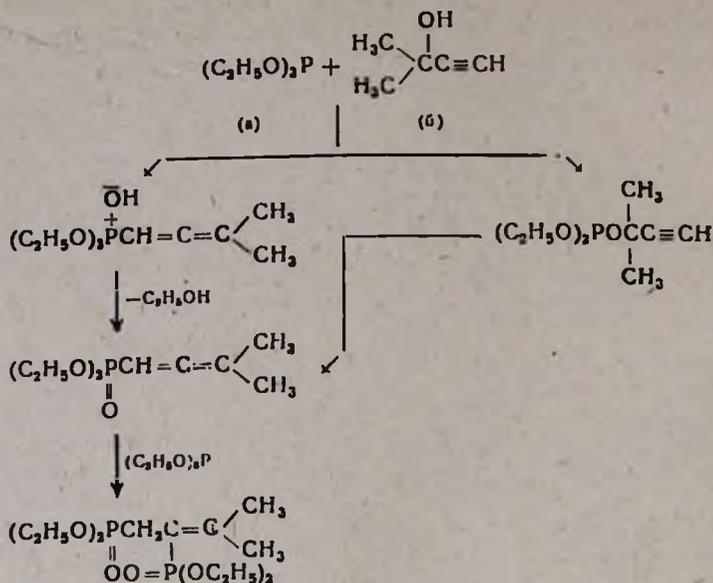
Т. Д. АБРАМЯН, А. М. ТЮРГОМЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1985

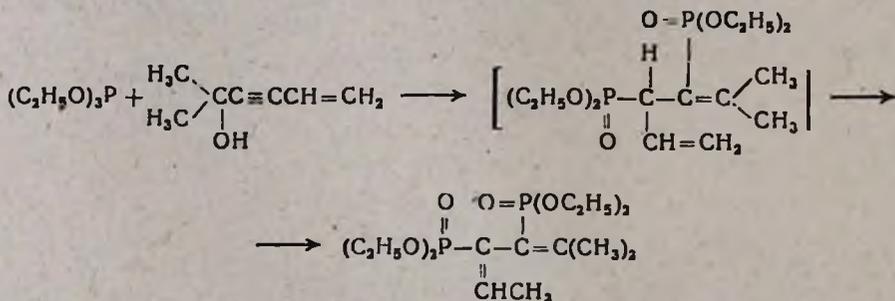
В ходе работ по изучению взаимодействия диметилэтинилкарбинола с третичными фосфинами и три(бисдиметиламино)фосфитом нами была исследована его реакция с триэтилфосфитом. 40-часовое нагревание эквимольных количеств компонентов при 120° привело к 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2-бутену. Его образование можно представить себе протекающим по одной из нижеследующих схем.

Схема (а) включает в себя аномальное нуклеофильное замещение с промежуточным образованием алленилфосфониевого гидроксида, его расщепление на фосфонат и взаимодействие последнего с триэтилфосфитом. Согласно же схеме (б), тот же алленовый фосфонат образуется в результате перэтерификации и последующей псевдоклайзеновской перегруппировки.

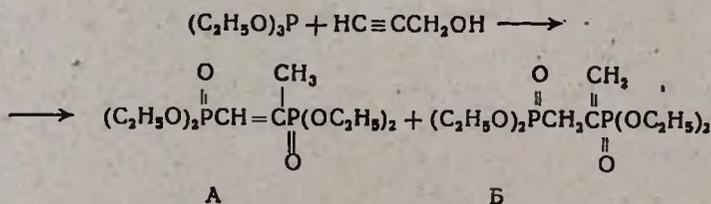


Нами изучено также взаимодействие триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом, приведшее к образованию 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфо)-2,4-гексадиена с выходом 40%. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции без участия концевой двойной связи с последующей прототропной изомеризацией.

Результаты взаимодействия триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом, на наш взгляд, свидетельствуют в пользу протекания изучаемой реакции через переэтерификацию-перегруппировку (путь б), а не через аномальное нуклеофильное замещение (путь а).



Реакция триэтилфосфита с пропаргиловым спиртом в аналогичных условиях привела к образованию двух изомерных фосфонатов А и Б, в соотношении 1:4, первый из которых получается, по-видимому, в результате прототропной изомеризации второго.



Следует отметить, что в работе [1] было изучено взаимодействие пропаргилового спирта с двойным количеством триэтилфосфита при 130°. По утверждению авторов, в результате реакции получается исключительно дифосфонат А. Тщательное повторение опыта авторов показало, что полученный ими фосфонат, согласно спектрам ПМР, имеет не приведенную ими, а изомерную структуру Б.

Причину расхождения результатов взаимодействия триэтилфосфита с пропаргиловым спиртом в наших условиях и в условиях работы [1] можно объяснить, по-видимому, затрудняющим влиянием триэтилфосфита на процесс прототропной изомеризации.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Взаимодействие триэтилфосфита с диметилэтинилкарбинолом. 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 3,4 г (0,04 моля) диметилэтинилкарбинола нагревались в запаянной ампуле 40 ч при 120°. После вскрытия содержимое ампулы подвергнуто перегонке в вакууме. Получено 2,4 г (35%) 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2-бутена с т. кип. 142—145°/1 мм, n_D^{20} 1,4592. Данные ИК и ПМР спектров совпадают с литературными [2].

Взаимодействие триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 4,4 г (0,04 моля) диметилвинилэтинилкарбинола получено 2,9 г (39%) 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2,4-гексадиена с т. кип. 150—154°/1 мм, n_D^{20} 1,4731. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1630 (диен). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 6,62 м (1Н, =СН, $^3J_{PH} = 18,0$, $J_{H,CH} = 6,6$ Гц), 4,04 м (8Н, CH_2CH_2), 2,10 т (3Н, =ССН₂, $^4J_{PH\text{ цис}} = ^5J_{PH\text{ цис}} = 3,2$ Гц), 1,74 т (3Н, =ССН₂, $^4J_{PH\text{ транс}} = ^5J_{PH\text{ транс}} = 3,0$ Гц), 1,71 д. д (3Н, =СНСН₂, $^4J_{PH} = 3,3$ Гц).

Взаимодействие триэтилфосфита с пропаргиловым спиртом.
а) Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 2,3 г (0,04 моля) пропаргилового спирта получено 2,2 г (35%) смеси 2,3-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена (Б) и 1,2-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена (А), кипящей при 138—144°/1 мм. Найдено %: С 42,57; Н 8,29; Р 18,91. $C_{11}H_{24}P_2O_6$. Вычислено %: С 42,04; Н 7,64; Р 19,75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1640 (С=С). ПМР спектр Б, (в CCl_4) δ , м. д.: 1,32 т (12Н, CH_2CH_2 , 7,2 Гц), 2,63 д. д (2Н, CH_2 , $^3J_{PH} = 21,3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 4,05 м (8Н, CH_2CH_2), 5,8+6,8 м (2Н, =СН₂). ПМР спектр А: 1,32 т (12Н, CH_2CH_2 , 7,2 Гц), 2,16 д. д (3Н, =ССН₂, $^3J_{PH} = 11,5$ Гц), 4,05 м (8Н, CH_2CH_2), 5,8+6,8 м (1Н, =СН).

б) Опыт проводился по [1]. 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 1,2 г (0,02 моля) пропаргилового спирта нагревали в запаянной ампуле при 130° 40,5 ч. После перегонки содержимого ампулы получено 1,6 г (25%) 2,3-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена с т. кип. 142—144°/1 мм. ПМР спектр полученного соединения совпадает с ПМР спектром Б.

1. Chabrier P. E., Phuong N. H., Thuong N. T., Chabrier P. E. -- Compt. rend. 1978, т. 286, № 16, стр. 459.
2. Круглов С. В., Ионин Б. И., Петров А. А. — ЖОХ, 1974, т. 44, № 12, с. 2650.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 392—393 (1986 г.)

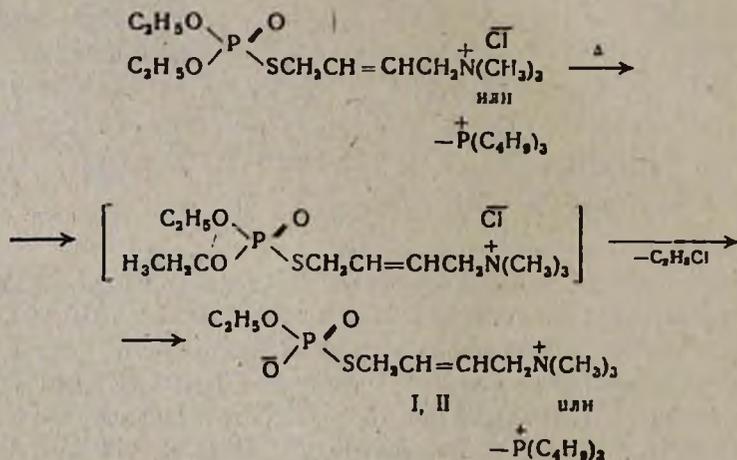
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.185+547.379

НОВЫЙ ТИП ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ БЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ
 ТИОЛОФОСФАТОВ С δ -ОНИЕВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ
 В β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЕ

В предыдущих сообщениях нами был получен ряд тиолофосфатов с аммониевым и фосфониевым заместителями в δ -положении β, γ -непределной группы [1].

В ходе работ по изучению превращений δ -замещенных тиолофосфатов найдено, что тиолофосфаты с триметиламмониевой или трибутилфосфониевой группой в δ -положении кротильной группы при 120—140° отщепляют хлористый этил с образованием бетаинов с положительно заряженным атомом азота или фосфора и отрицательно заряженным атомом кислорода. Реакция происходит согласно схеме:



Отметим, что фосфобетаины этого типа в литературе не описаны. Известны азотсодержащие бетаины на основе виниловых эфиров фосфорной кислоты [2].

Фосфобетаины I и II получены 4-часовым нагреванием исходных тиолофосфатов при 120—140°. Выходы 95 и 92%, соответственно. Хлористый этил идентифицирован с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Строение соединений I и II установлено методами элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопии. В ПМР спектрах протоны OCH_2CH_2 группы по сравнению с исходными соединениями

[4,13 д. к (4H , POCH_2CH_3) и 1,31 т (6H , POCH_2CH_3)] резонируют в более сильном поле [3,7 д. к (2H , POCH_2CH_3) и 0,9 т (3H , POCH_2CH_3)], что является следствием экранирования протонов отрицательно заряженным атомом кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погосян А. С., Торгомян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
2. Гололобов Ю. Г., Ким Т. В., Кисилева Е. И. — ДАН СССР, 1983, т. 272, с. 1383.

А. С. ПОГОСЯН,
А. М. ТОРГОМЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 393 (1986 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 678.029.657

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cr}(\text{III})$, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В КОЛЛАГЕНЕ, НА КОЛИЧЕСТВО ПРИВИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро министерства легкой промышленности Армянский ССР, Ереван

Изучено влияние содержания солей $\text{Cr}(\text{III})$, находящихся в коллагене после процесса дубления, на количество привитого полистирола. Показано, что максимальное содержание $\text{Cr}(\text{III})$ в коллагене достигается при 40—45°, дальнейшее увеличение температуры незначительно влияет на процесс дубления.

Дубление проводилось по единой методике при разных температурах. После дубления голые промывали водой, затем в барабан добавляли 10% водную эмульсию стирола, содержащую ронгалита—0,05%, H_2O_2 —0,05%, эмульгатор ОП-10—0,05% (% рассчитаны от количества мономера), ЖК-2; продолжительность 1,5 ч. Исследование показало, что температура дубления аналогично влияет на количество привитого полистирола.

Следовательно, количество привитого полимера прямо пропорционально зависит от содержания солей $\text{Cr}(\text{III})$, связанных с коллагеном после процесса дубления, т. е. путем увеличения содержания солей $\text{Cr}(\text{III})$ в коллагене можно увеличить количество привитого полимера без изменения остальных параметров привитой полимеризации.

/ Рис. 2, библиографические ссылки 2.

Поступило 21 XI 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 1520—В86

от 5 марта 1986 г.

Х Р О Н И К А

ГУРГЕН ТИГРАНОВИЧ ТАТЕВОСЯН

20 июня исполнилось 80 лет со дня рождения видного ученого, химика-органика, заслуженного деятеля науки, члена-корреспондента АН АрмССР, доктора химических наук, профессора Г. Т. Татевосяна.

Выпускник двух факультетов—юридического и химического, Г. Т. Татевосян прошел отличную школу вначале под руководством профессора С. П. Гамбаряна—основоположника органической химии в Армении, а затем в аспирантуре ИОХ АН СССР под руководством академика Б. А. Казанского. После успешной защиты кандидатской диссертации Г. Т. Татевосян вернулся в Ереван и работал в Химическом институте Армянского филиала АН СССР, вначале ученым секретарем, а затем старшим научным сотрудником.



С фронтов Великой Отечественной войны он вернулся тяжелораненым и в августе 1943 г. снова стал работать в Химическом институте, где до 1955 г. возглавлял сектор органического синтеза. К этому периоду относятся глубокие исследования Г. Т. Татевосяна в области сернистого гидролиза непредельных соединений, содержащих атом хлора при двойной связи, приведшие к установлению механизма этой реакции и выявлению его синтетического значения. Избрав объектом исследований один из отходов производства хлоропренового каучука—1,3-дихлорбутен-2—он создает целую серию синтетических методов получения ненасыщенных кетонов, кетокислот, замещенных β -циклотексенов и полициклических соединений фенантренового, бензантраценового, хризенового и бензфенантренового рядов. Им предложен простой метод синтеза

ценного в парфюмерии природного пиперитона. Эти исследования легли в основу докторской диссертации Г. Т. Татевосяна, которую он защитил в 1956 г.

С 1959 г. и до конца своей жизни Г. Т. Татевосян работал в ИТОХ АН АрмССР в должности заведующего сектором. Здесь он проводит исследования в области синтеза соединений, приближающихся по строению к природным веществам, в направлении изменения структуры некоторых природных продуктов с целью изыскания новых лекарственных препаратов, в частности, биогенных аминов триптамина, некоторых алкалоидов группы рутекарнина и гортиамина, а также ряда моно- и полициклических азепинов. Работы проводились в тесном содружестве с биологами и фармакологами и дали неоценимый материал для создания общих представлений о зависимости биологического действия соединения от его состава и стереохимии. Результатом работ явился синтез ряда препаратов для лечения тяжелых нервных заболеваний.

Г. Т. Татевосян является автором свыше 100 научных работ, в том числе монографии «Ангидрониевые основания β -карболинового ряда», посвященной синтезу и стереохимии алкалоидов группы иохимбина.

Ведя огромную научную работу, Г. Т. Татевосян в то же время много сил и энергии отдавал организационной работе в системе нашей академии. Он был членом редколлегии и заместителем редактора «Известий АН АрмССР» (хим. науки), членом бюро отделения химических наук АН АрмССР, возглавлял Государственную комиссию по приему выпускных экзаменов на химическом факультете ЕГУ, где на протяжении ряда лет читал лекции. Трудно переоценить заслуги Г. Т. Татевосяна как главного редактора «Армянского химического журнала».

Большой вклад внес Г. Т. Татевосян в дело подготовки квалифицированных кадров, в настоящее время успешно работающих в различных учреждениях республики.

Заслуги Г. Т. Татевосяна высоко оценены правительством. Он награжден орденом «Знак почета» и тремя медалями, ему присвоено звание заслуженного деятеля науки АрмССР. Будучи высококультурным, эрудированным ученым, он всюду привносил атмосферу благожелательности и высокой культуры, снискав уважение коллектива и химической общественности республики.

Вся жизнь Гургена Тиграновича Татевосяна является ярким примером служения Советской химической науке.

Օրգանական Բիմիա

Գյուլնագարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., — Բիս-Ամոնիսումային միացությունների ջերմային և հիմնային ճեղքումը 267

Վարդանյան Ա. Վ., Ռազինա Տ. Լ., Ղուկասյան Մ. Մ., Գոչարյան Ա. Տ., Բաբայան Ա. Թ., — Ոսկու ֆոսֆատներիական որոշման համար ապիցիլալդիհիդրի N-(α-դիմեթիլամինապիլ) հիդրոգենների ածանցյալների կիրառման հնարավորությունն ուսումնասիրումը 264

Խաչատրյան Ն. Ղ., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Զուրկինա Ն. Պ., Սահակյան Տ. Ա., Մարտիրոսյան Ն. Ռ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում. CXCII. 1,4-բիս-Տրիմեթիլամոնիում-2-բուտենդիկայոզինիդների և բրոմի կոմպլեքսները որպես ազոտակալիչ բրոմացման աղեստներ 29⁰

Քոչարյան Ա. Տ., Գամբուրյան Լ. Խ., Ռազինա Տ. Լ., Օհանջանյան Ա. Մ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում. CXCIV. 1,1-Դիալիզոբսիկարբոնիլ-2-մեթիլենցիկլոպրոպան-3-ները սինթեզի նոր ուղի 294

Քոչարյան Ա. Տ., Ոսկանյան Ո. Ա., Ռազինա Տ. Լ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում. CXCIV. Չիպիցած α-դիմեթիլամինոհարոնոթթթունների ամիդների սինթեզը սթիվենսյան վերախմբավորմամբ 300

Գրիգորյան Զ. Վ., Գալոյան Ա. Մ., Բիկոյան Ֆ. Ա., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում. CXCVI. Պենտեն-4-ալիերի ամինների փոխազդեցությունը մոնոսեպակալիզած ացետիլենների բրոմացման համար ածանցյալների հետ 306

Գրիգորյան Զ. Վ., Գևորգյան Ա. Ժ., Փոշոյան Ա. Ժ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուրում. CXCVII. Մոնոսեպակալիզած քացախալդիհիդրների ամինների փոխազդեցությունը մեթիլ- և ալիլալոզինիդների հետ 309

Քորոսյան Գ. Հ., Գրիգոր Ա. Հ., Քանմազյան Կ. Մ., Բաբայան Ա. Թ., — Ամոնիումային ազերն ալկիլացման սեպակալիզում. XXVII. N-(2-օքսիմեթիլային) խմբով ամիդների սինթեզ 317

Բաղդասյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարկիսովա Ի. Ա., ԻճԵիկյան Մ. Հ., — Ալիլային ախլի ամինների իզոմերացումը տետրա-ն-բուտիլդիբորանի ազդեցությամբ 322

Գրիգորյան Գ. Ա., Սաֆարյան Լ. Ն., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Թ., — Դիբորբուտենների օքսիդացումը 1,4-դիբուր-2-բուտենի դեպի 3,4-դիբուր-1-բուտեն իզոմերացման ժամանակ 326

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Органическая химия

<i>Гюльказарян А. Х., Саакян Т. А.</i> — Термическое и щелочное расщепление бис-аммониевых соединений	267
<i>Вартанян С. В., Разина Т. Л., Гукасян М. М., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т.</i> — Исследование возможности применения производных N-(α -диметиламиноацил) гидразонов салицилового альдегида для фотометрического определения золота	284
<i>Хачатрян Н. Г., Гюльказарян А. Х., Чуркина И. П., Саакян Т. А., Мартиросян Н. Р., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСII. Комплексы 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом — агенты для заместительного бромирования	290
<i>Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Оганджанян С. М., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСIV. Новый путь синтеза 1,1-диалкоксикарбонил-2-метилениклопентенов-3	294
<i>Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСV. Синтез амидов непрелельных α -диметиламинокарбоновых кислот перегруппировкой Стивенса	300
<i>Григорян Дж. В., Галоян А. М., Киноян Ф. С., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСVI. Взаимодействие аминов пентен-4-алей с броммагнисьими производными монозамещенных ацетиленов	306
<i>Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Пошотян А. Ж., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСVII. Взаимодействие енаминов монозамещенных ацетальдегидов с метил- и аллилгалогенидами	309
<i>Торосян Г. О., Григор С. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXVII. Синтез амидов с N-(2-оксизтильной) группой	317
<i>Бадалян К. С., Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Изомеризация аминов аллилового типа под влиянием тетра- <i>n</i> -бутидиборана	322
<i>Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Окисление дихлорбутенов при изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен	326

CONTENTS

Organic Chemistry

<i>Gyulnazarian A. Kh., Sahakian T. A.</i> — The Thermic and Basic Cleavage of bis-Ammonium Compounds	267
<i>Vartanian S. V., Razina T. L., Ghukasian M. M., Kocharian S. T., Babayan A. T.</i> — Investigation of the Possibility, of Using Salicylaldehyde N-(α -Dimethylaminoacyl) Hydrozones In Photometric Determination of Gold	284
<i>Khachatryan N. G., Gyulnazarian A. Kh., Churkina N. P., Sahakian T. A., Martrossian N. R., Babayan A. T.</i> — Investigations In the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCII. Complexes of 1,4-bis-Trimethylammonium-2-butene Dihalides with Bromine as Bromination Agents in Substituted Reactions	290
<i>Kocharian S. T., Gambourian L. Kh., Razina T. L., Ohanjantian S. M., Babayan A. T.</i> — Investigations In the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCIV. A Novel Route of Synthesis of 1,1-Dialkoxy-carbonyl-2-methylenecyclopenten-3-ens	294
<i>Kocharian S. T., Voskanian V. S., Razina T. L., Babayan A. T.</i> — Investigations In the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCIV. Synthesis of Unsaturated α -Dimethylaminocarboxylic Acid Amides by the Stevens Rearrangement	300
<i>Grigorian J. V., Galoyan A. M., Kinyan F. S., Babayan A. T.</i> — Investigations In the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCVI. The Interaction of Amines of Penten-4-al with Bromomagnesium Derivatives of Monosubstituted Acetylenes	306
<i>Grigorian J. V., Guevorgian A. Zh., Poshottan A. Zh., Babayan A. T.</i> — Investigations In the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCVII. The Interaction of Enamines of Monosubstituted Acetaldehydes with Methyl and Ethyl Halides	309
<i>Torosian G. H., Grigor S. H., Tahmazian K. Ts. Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts In Alkylation Reactions. XXVII. Synthesis of Amides with N-(2-Oxiethyl) groups	317
<i>Badalian K. S., Baghdassarian H. B., Sarkissova E. A., Injikian M. H.</i> — Isomerization of Allylic Type Amines under the Influence of tetra- <i>n</i> -butyldiborane	322
<i>Grigorian G. S., Safarian L. N., Malkhasian A. T., Martrossian G. T.</i> — Oxidation of Dichlorobutenes During the Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butenes Into 3,4-Dichloro-1-butenes	326