

P
A-1169

TARTU RIIKLIKU ÕLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 127 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
II



TARTU 1962

TARTU RIİKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ALUSTATUD 1893. a. VIHK 127 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
II

TARTU 1962

Redaktsioonikolleegium:

S. Baron, T. Ilomets (toimetaja), I. Kull, P. Kard, Ü. Lepik, K. S. Rebane,
V. Palm, A. Talvik.

Редакционная коллегия:

С. Барон, Т. Илометс (редактор), И. Кулл, П. Кард, К. С. Ребане,
В. Пальм, А. Тальвик.



УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА ПОСЛЕ ПРЕКРАЩЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

У. Пальм, В. Паст и В. Резбен

Кафедра неорганической химии

Нами была описана [1] осциллографическая установка для измерения спада электродного потенциала в короткие промежуточные времена после прекращения поляризации. Для регистрации изменения потенциала мы предлагали применить осциллограф ЭНО-1 со специальным электронным коммутатором и предварительным усилителем с высокоомным входом. Дальнейшее усовершенствование устройства установки дала возможность значительно расширить временный диапазон измерения спада потенциала. Принцип работы установки и ее блок-схема в основном остались прежними, заново были сконструированы ламповый коммутатор и предварительный усилитель.

Принципиальная схема электронного коммутатора приведена на рисунке 1. В качестве коммутаторной лампы применяется лучевой выходной тетрод 6П15П, имеющий в режиме пентода низкое внутреннее сопротивление. Запускающий задержанный импульс ЭНО-1 управляет работой коммутатора через триггерную систему. Коммутатор питается электронным стабилизатором тока, выходное напряжение которого регулируется от 0 до 400 вольт.

На рисунке 2 приведена принципиальная схема предварительного усилителя постоянного тока, состоящего из катодных повторителей (L_4 , L_5) и балансного усилителя (L_6). Частотный диапазон усилителя от 0 до 10^6 гц. На входе усилителя имеется калибратор чувствительности оси потенциалов на 10, 30, 100 и 300 мв. Усилитель питается от обычного электронного стабилизатора напряжения, собранного на лампах 6Ц4П, 6П14П, 6Ж1П и СГ2П. Напряжение накала первого каскада выпрямляется. Для повышения стабильности работы усилителя желательно предварительно стабилизировать ток питания посредством феррорезонансного стабилизатора.

Чувствительность прибора при максимальном усилении достаточно высока: напряжению 1 мВ на входе усилителя соответствует на экране осциллографа ЭНО-1 изображение длиной в 5 мм. Большое внимание уделено на экранирование электролитической ячейки и усилителя. Исследуемый электрод был соединен с усилителем коротким, тщательно экранированным проводом. Для компенсации входной емкости экран присоединен к катоду входного катодного повторителя.

Проверка и регулировка установки осуществлялась путем измерения спада напряжения эталонного конденсатора с емкостью C , разряжающегося на сопротивлении R (при значениях констант времени $RC = 4,5 \cdot 10^{-4} - 1,95 \cdot 10^{-2}$ сек). Способ регистрации кривой спада и метод вычисления емкости были описаны в предыдущей статье [1]. Результаты некоторых измерений представляются в таблице 1.

Таблица 1

| $C \mu F$ | $R \Omega$ | t сек | U мВ | $C_{\text{вычисл.}}$ | % ошибки |
|-----------|------------|-------------------|--------|----------------------|----------|
| 6,70 | 320,7 | $2 \cdot 10^{-4}$ | 1924 | 6,72 | +0,3 |
| 6,70 | 320,7 | $2 \cdot 10^{-4}$ | 962,1 | 6,74 | +0,7 |
| 6,70 | 83,4 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 41,7 | 6,80 | +1,5 |
| 61,1 | 320,7 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 32,1 | 60,0 | -1,8 |
| 61,1 | 320,7 | $2 \cdot 10^{-4}$ | 641,5 | 61,1 | -0,2 |

В таблице t обозначает продолжительность времени между двумя соседними точками кривой спада напряжения конденсатора, U — первоначальное напряжение на пластинах конденсатора, $C_{\text{вычисл.}}$ — значение емкости, вычисленное из кривой разряжения.

Результаты измерения показывают, что ошибка определения емкости по кривой разряжения эталонного конденсатора не превышает $\pm 4\%$ и в основном обуславливается методами регистрации и дальнейшей обработки кривой спада напряжения.

На рисунке 3 приведена фотография осциллограммы разряжения эталонного конденсатора с емкостью $6,70 \mu F$ на сопротивлении $198,6 \Omega$. Расстояние между метками времени на кривой равно $2 \cdot 10^{-4}$ сек.

Выводы

Сконструирована усовершенствованная установка для измерения спада электродного потенциала после прекращения поляризации катодным осциллографом ЭНО-1. Ошибка определения емкости по кривой спада напряжения конденсатора не превышает $\pm 4\%$.

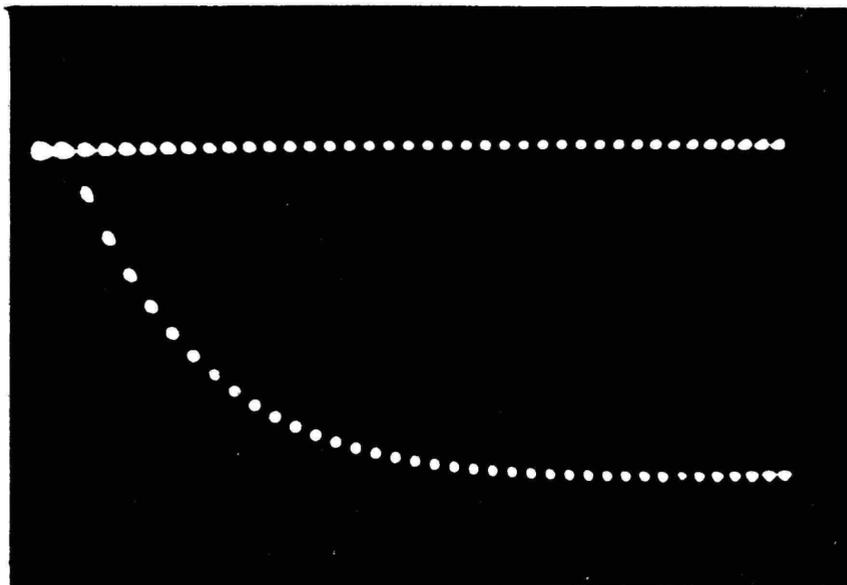


Рисунок 3. Осциллограмма разряджения конденсатора (сила тока в цепи $3 \cdot 10^{-3}$ А).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У., Паст В. Э., Реэбен В. А., ЖФХ 35, 1136 (1961).

Поступило 11 V 61

TÄIUSTATUD SEADELDIS ELEKTROODIPOTENTSIAALI MÕOTMISEKS PÄRAST POLARISATSIOONIVOOLU KATKESTAMIST

U. Palm, V. Past ja V. Reeben

Resümee

Konstrueeriti täiustatud seadeldis elektroodi potentsiaali languse mõõtmiseks katoodostsillograafi ЭНО-1 abil pärast polarisatsioonivoolu katkestamist. Mahtuvuse määramise viga kondensaatori tühjenemise kõvera järgi ei ületa $\pm 4\%$.

IMPROVED APPARATUS FOR MEASURING THE ELECTRODE POTENTIAL AFTER THE INTERRUPTION OF POLARIZATION

U. Palm, V. Past, V. Reeben

Summary

An improved apparatus is described for measuring the electrode potential decay after the interruption of the polarization current. The recording of the potential decay was carried out by means of a cathoderay oscilloscope ЭНО-1. The error of the determination of the capacity from the data of the condenser discharge curve is about ± 4 per cent.

ИОНИЗАЦИЯ ВОДОРОДА НА ПОРИСТОМ НИКЕЛЕ

Р. Марвет, И. Раудсепп и В. Паст

Кафедра неорганической химии

Введение

Ионизацию водорода на диффузионном электроде следует рассматривать сложным процессом, состоящим из целого ряда разных стадий: растворение водорода в электролите, диффузия его на поверхность электрода, адсорбция водорода, переход молекулярного водорода в атомарный и ионизация атомов водорода:



Из этих стадий только последняя имеет электрохимический характер, но так как скорость суммарного процесса зависит и от протекания предыдущих стадий, нужно при изучении процесса ионизации водорода считаться с влиянием всех стадий. Кроме вышеупомянутых, на процесс влияет еще целый ряд факторов, зависящих главным образом от структуры носителя водородного электрода и имеющих очень большое значение.

Носитель должен обладать следующими свойствами: он должен хорошо адсорбировать водород, быть хорошим проводником электричества, быть инертным по отношению к электролиту и водороду, обладать способностью превращать водород в электрохимически активный (каталитическое действие). Последнее можно считать важнейшим свойством носителя электрода.

Советскими электрохимиками разработаны некоторые электрохимические методы для изучения кинетики отдельных стадий процесса в условиях, когда влияние остальных стадий было бы полностью устранено или доведено до минимума. Поэтому эти условия существенно отличаются от тех, при которых происходит практически процесс ионизации водорода на пористом носителе.

При исследовании отдельных стадий в большинстве случаев рассматривают вопросы адсорбции [1, 2, 3, 4] или ионизации [5, 6, 7, 8] водорода. При изучении адсорбции часто пользуются методом кривых заряжения, основанным на измерении потенциала электрода в зависимости от количества пропускаемого через него электричества. Из полученных результатов авторы делают выводы о количестве адсорбированного водорода, о прочности его связи с поверхностью электрода и т. д. Выработаны также методы изучения адсорбции водорода на порошковых материалах [9, 10]. При изучении кинетики стадии ионизации водорода обычно пользуются методом поляризационных кривых.

В настоящей работе была изучена скорость протекания суммарного процесса ионизации водорода в зависимости от способа изготовления и состава носителя электрода методом поляризационных кривых.

Результаты этого исследования имеют практическое значение для улучшения работы водородно-кислородного элемента, при конструировании которого самой большой трудностью является уменьшение поляризации электродов.

Наилучшие результаты при конструировании носителя водородного электрода дает использование пористых материалов. В настоящее время самым перспективным материалом носителя водородного электрода считают пористый никель, который по своим свойствам не отстает от платиновых металлов. Давтян [11] нашел, что лучшими носителями водородного электрода являются те металлы, которые известны как катализаторы реакций гидрирования.

Значительный успех при конструировании никелевых носителей, работающих на высоких температурах и давлениях, был достигнут Бэйконом [12, 13, 14, 15, 16, 17]. Электрод Бэйкона состоит из тонкого слоя никеля со средним диаметром пор $16 \mu\text{m}$ и более толстого слоя со средним диаметром пор $30 \mu\text{m}$. Водород подводят к электроду под таким давлением, что электролит выдавливается из больших пор, в то время как меньшие поры остаются заполненными. Этим создаются наилучшие условия для снабжения водородом поверхности электрода и потери водорода доводятся до минимума.

Влияние структуры пористых носителей (размеры, ориентация и форма пор) на свойства водородного электрода детально изучены Юсти [18, 19]. Он исследовал ионизацию водорода при малых давлениях и температурах, близких к комнатной.

Экспериментальная часть

Процесс ионизации водорода на разных носителях был исследован в 27%-ном растворе КОН при температурах 20—65° С и при давлениях водорода до 2,5 атм.

При изготовлении носителей был использован способ, предложенный Бэйконом [12] с некоторыми дополнениями. Исходным материалом служил порошковый никель, полученный или электролитически из электролита, содержащего соль Сегнета [20], или же термическим разложением органических солей никеля. Оба метода дали достаточно однородный и мелкокристаллический никелевый порошок. Носитель приготавливался прессованием порошка под определенным давлением и последующим спеканием материала при повышенных температурах. Оптимальная температура спекания была найдена отдельно для каждого сорта порошка; при этом оказалось, что чрезмерное повышение температуры понижает электрохимическую активность материала, а спекание на слишком низких температурах не дает носителю достаточной механической прочности.

Все носители водородного электрода изготовлялись двухслойными. Внешний, обращенный к электролиту, мелкопористый слой был изготовлен из никелевого порошка без добавок. Для создания крупнопористой структуры внутреннего, обращенного к газу, слоя, пришлось ввести в никелевый порошок при прессовании дополнительные органические вещества, разлагающиеся при спекании электродов.

Процесс ионизации водорода на разных носителях исследовался при помощи поляризационных кривых, представляющих зависимость потенциала электрода от плотности анодного тока на нем. Вспомогательным электродом при поляризации служила положительная пластинка железо-никелевого аккумулятора. Электрод поляризовался изменением сопротивления в цепи исследуемый — вспомогательный электрод без применения внешнего источника тока. Потенциал исследуемого электрода измерялся относительно насыщенного каломельного электрода чувствительным ламповым вольтметром постоянного тока.

Водород подводился к электроду, закрепленному в специальный держатель, со стороны внутреннего крупнопористого слоя. Водород получался электролитически и собирался в специальный газометр под давлением до 2,5 атм.

Общая схема аппаратуры приведена на рис. 1.

На рис. 2. даны поляризационные кривые водородного электрода на пористом носителе, изготовленном из электролитического никеля. До определенного значения плотности тока электроды имели достаточно низкую поляризацию. Выше этой плотности тока электроды стали весьма сильно поляризоваться, что указывает на ограниченную скорость ионизации водорода на

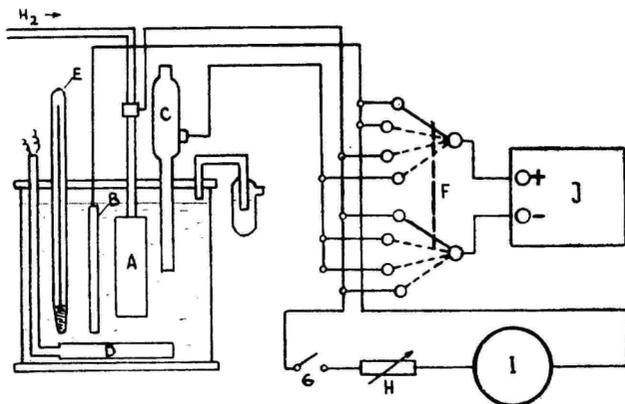


Рисунок 1. Схема аппаратуры:

А — держатель электрода; В — вспомогательный электрод; С — насыщенный каломельный электрод; D — электрический нагреватель; E — термометр; F — переключатель; G — выключатель; H — магазин сопротивлений; I — миллиамперметр; J — ламповый вольтметр.

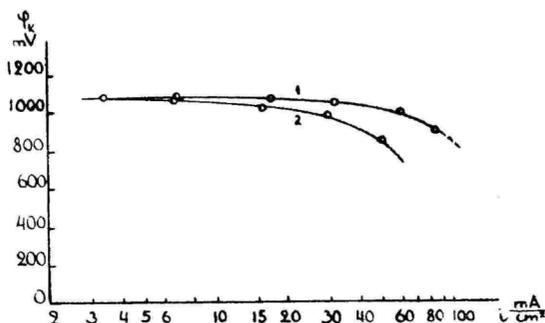


Рисунок 2. Поляризационные кривые водородного электрода на носителях, изготовленных из электролитического никеля: 1. без добавок. 2. на носитель осажден дополнительно мелкодисперсный никель термическим разложением $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$: $t^\circ = 65^\circ \text{C}$.

подобных носителях и пассивацию их. После поляризации при высоких плотностях тока первоначальные свойства электрода восстановились очень медленно. Осаждение на носитель дополнительно мелкодисперсного никеля термическим разложением $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ повышало поляризуемость электрода по сравнению с предыдущей.

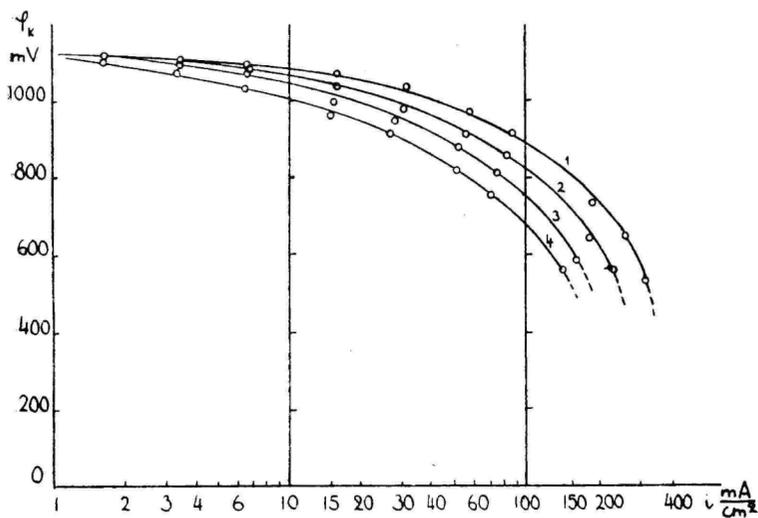


Рисунок 3. Поляризационные кривые водородного электрода на никелевом носителе, изготовленном термическим разложением $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$:
 1. $t^\circ = 65^\circ \text{C}$ 2. $t^\circ = 30^\circ \text{C}$ 3. $t^\circ = 35^\circ \text{C}$ 4. $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

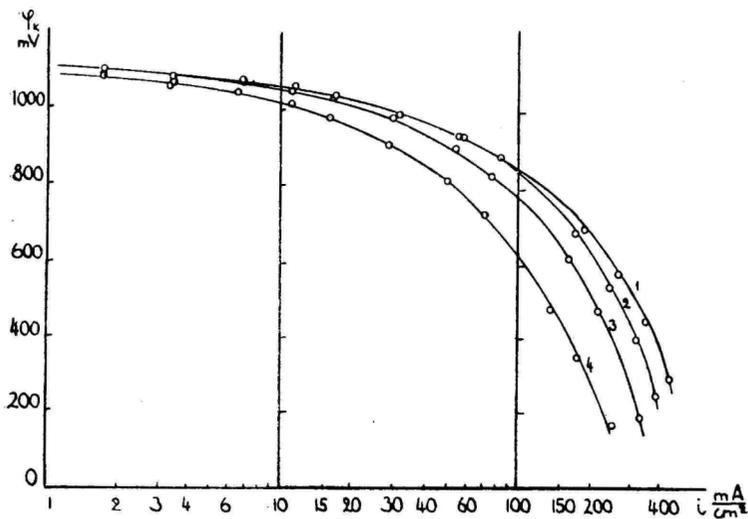


Рисунок 4. Поляризационные кривые водородного электрода на никелевом носителе с добавкой Pd 5%:
 1. $t^\circ = 65^\circ \text{C}$ 2. $t^\circ = 50^\circ \text{C}$ 3. $t^\circ = 35^\circ \text{C}$ 4. $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

Носители, изготовленные из порошка, полученного термическим разложением $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$, дали возможность реализовать более высокие скорости ионизации водорода без пассивации носителя (рис. 3). При изучении всех электродов было замечено явление «привыкания» или формирования: поляризация электрода уменьшалась при непрерывном полярировании электрода при данной плотности тока.

В дальнейшем исследовалось влияние малых количеств платиновых металлов, добавленных к материалу носителя (электролитическому никелю), на поведение водородного электрода. Добавки Pd и Pt уменьшали поляризацию водородного электрода при данной плотности тока. Влияние катализаторов было особенно значительно в области высоких плотностей тока. Интересно отметить, что увеличение количества Pd и Pt в носителе от 0,2% до 5% не вызывало существенного изменения поляризационных свойств водородного электрода.

На рис. 4 и 5 приведены поляризационные кривые водородного электрода на никеле, содержащем соответственно 0,2 и 5% Pd.

Большое влияние на свойства водородного электрода оказывает температура. На рис. 4, 5 и 6 даны результаты измерения поляризации водородных электродов на носителях, содержащих Pd и Pt, при разных температурах. Из рисунков видно, что повышение температуры на 30° вызывает при данном потенциале увеличение скорости ионизации водорода на носителе Ni + Pd или Ni + Pt примерно в два раза.

При сравнении поляризационных кривых водородного электрода оказывается, что содержание платиновых металлов в носителе электрода значительно уменьшает поляризацию электрода и предотвращает его пассивирование. Эффективными являются при этом уже весьма малые количества (около 0,2%) катализатора. Можно предположить, что при достаточно высоких плотностях тока поверхность никелевого электрода начинает окисляться. Это вызывает смещение потенциала водородного электрода в положительную сторону и сильное снижение скорости ионизации водорода. Добавки Pd и Pt действуют, по видимому, активаторами электрода: процесс ионизации водорода в присутствии добавок протекает по-прежнему в основном на никеле, а добавка Pd или Pt препятствует образованию на поверхности никеля окисного слоя.

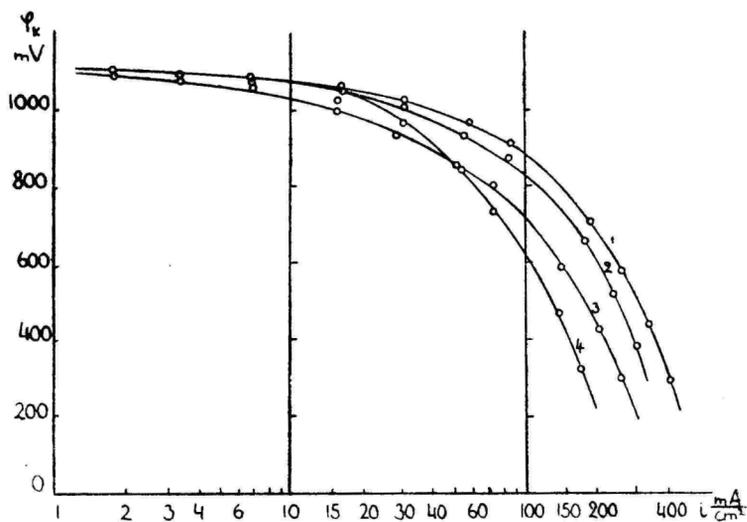


Рисунок 5. Поляризационные кривые водородного электрода на никелевом носителе с добавкой Pd 0,2%:
 1. $t^\circ = 65^\circ \text{C}$ 2. $t^\circ = 50^\circ \text{C}$ 3. $t^\circ = 35^\circ \text{C}$ 4. $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

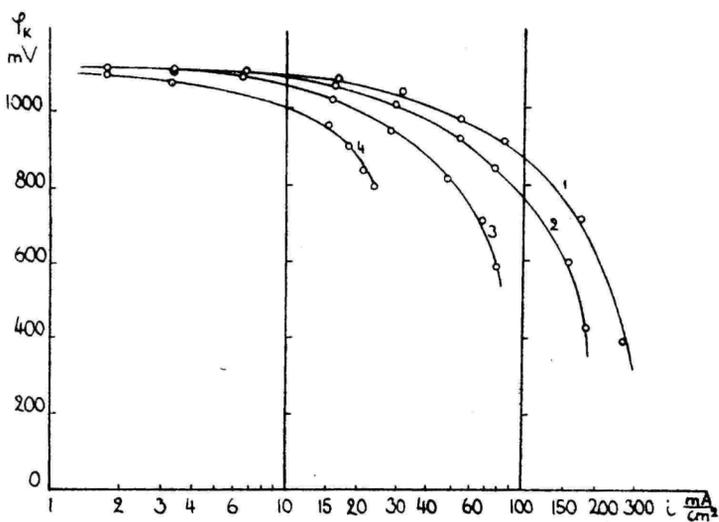


Рисунок 6. Поляризационные кривые водородного электрода на никелевом носителе с добавкой Pt 1%:
 1. $t^\circ = 65^\circ \text{C}$ 2. $t^\circ = 50^\circ \text{C}$ 3. $t^\circ = 35^\circ \text{C}$ 4. $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

Выводы

1. Выяснено, что процесс ионизации газообразного водорода протекает на двухслойном пористом никелевом носителе с достаточно высокой скоростью даже при низких давлениях газа и температурах, близких к комнатной.

2. Показано, что добавки платиновых металлов повышают возможную скорость ионизации водорода, хотя при низких скоростях они почти не влияют на поляризацию электрода. Высказано предположение, что малые добавки платиновых металлов действуют как активаторы и что процесс ионизации в присутствии добавок протекает в основном на никеле.

3. Количество платинового металла, введенного в пористый носитель, почти не влияет на поляризацию электрода в процессе ионизации (в исследуемом интервале концентраций добавок 0,2—5%).

4. Влияние температуры на поляризацию электрода значительно. Повышение температуры на 30° вызывало ускорение процесса ионизации при данном потенциале примерно в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова А. И., Фрумкин А. Н., ЖФХ, 27, 247 (1953).
2. Твердовский И. П., Верт Ж. Я., Докл. АН СССР, 88, 305 (1953).
3. Тюрин Ю. М., Шлыгин А. И., ЖФХ, 32, 2487 (1958).
4. Тюрин Ю. М., Шлыгин А. И., Научн. доклады высшей школы, 1958, 261.
5. Белина Т. Н., Красильщиков А. Н., ЖФХ, 28, 1748 (1954).
6. Айказян Э. А., ЖФХ, 33, 1016 (1959).
7. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А., Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 202.
8. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А., Докл. АН СССР, 100, 315 (1955).
9. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И., Труды четвертого совещания по электрохимии, Москва, Изд. АН СССР (1959).
10. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И. ЖФХ, 31, 1305 (1957).
11. Давтян О. К., Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М., изд.-во АН СССР, 1947.
12. Васон, F. T., English Patent, 667298.
13. Васон, F. T., NRDC Bull., 1959, 29.
14. Васон, F. T., Times Sci. Rev., 1956, 226.
15. Васон, F. T., Engineer, 6, 9 (1954).
16. Васон, F. T., Beama J., 61, 6 (1954).
17. Paton, A. P., Co-operat. Electr. Res., 1958, 30.
18. Justi, E., Bischoff, K., Spengler, H., Abhandl. Math.-Natur.-Wiss. Kl. Akad. Wiss. und Liter., 1956, № 1.
19. Justi, E., Pilkuhn, M., Scheibe, W., Winsel, A., Abhandl. Math.-Natur.-Wiss. Kl. Akd. Wiss. und Liter., 1959, № 8.
20. Левин А. И., ЖПХ, 19, 779 (1946).

Поступило 6 IX 1961

VESINIKU IONISATSIION POORSEL NIKLIL

R. Marvet, J. Raudsepp ja V. Past

Resümee

Käesolevas töös uuriti vesiniku ionisatsiooniprotsessi kiirust polarisatsiooni kõverate abil elektroodi mitmesugustel poorsetel materjalidel 27%-lises KOH-lahuses temperatuurivahemikus 20—65° C.

Selgitati, et vesiniku ionisatsiooniprotsess kulgeb poorsetel niklil ka toatemperatuuril küllaldase kiirusega. Platinametallide lisandid suurendavad vesiniku ionisatsiooni kiirust, kusjuures nimetatud lisandi kontsentratsioon vahemikus 0,2—5% ei mõju oluliselt vesiniku ionisatsiooni kiirusele.

Temperatuuri tõstmine 30° C võrra suurendab vesiniku ionisatsiooni kiirust umbes kaks korda.

DIE IONISATION DES WASSERSTOFFES AUF PORÖSEM NICKEL

R. Marvet, J. Raudsepp und V. Past

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeit des Ionisationsprozesses von Wasserstoff auf verschiedenem porösem Elektrodenmaterial in 27% KOH Lösung und im Temperaturbereich von 20—65° C an Hand der Polarisationskurven untersucht.

Es wurde festgestellt, daß der Ionisationsprozeß des Wasserstoffes auf porösem Nickel mit mäßiger Geschwindigkeit auch bei Zimmertemperatur vor sich geht.

Der Zusatz von Platinmetallen (0,2—5%) steigert die Geschwindigkeit des Ionisationsprozesses von Wasserstoff, wobei die Konzentrationsänderungen des Platinmetalls in den vermerkten Grenzen fast belanglos sind.

Das Ansteigen der Temperatur um 30° C beschleunigt den Prozeß der Ionisation von Wasserstoff ungefähr zweimal.

О КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В. Паст, А. Раудсепп и И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии

Работы А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина [1, 2] показали, что метод кривых заряжения с успехом применим при изучении каталитических свойств поверхности металлов. Этот метод дал возможность определить в широком интервале давлении количество сорбированного металлами водорода, выяснить характер сорбции и прочность связи адсорбированных атомов с поверхностью металла.

Для изучения порошкообразных катализаторов были предложены [3] два варианта метода кривых заряжения: по первому из них кривые заряжения снимались на порошке металла, помещенного в платиновую сетку, по второму заряжение частиц порошка осуществлялось в результате непрерывных ударов их о большой гладкий платиновый электрод, поляризуемый внешним током. Были получены [3, 4, 5] кривые заряжения ряда дисперсных катализаторов (платиновой, палладиевой, родиевой и никелевой черни, скелетного никеля).

Целью настоящей работы являлось сопоставление кривых заряжения различных катализаторов реакции гидрирования. Основными объектами исследования были избраны никелевые катализаторы, изготовленные различными способами, а также смешанные никель-палладиевые катализаторы.

Для установления зависимости потенциала порошкообразного катализатора от сообщенного ему количества электричества пользовались ранее выработанной экспериментальной методикой [1, 3] с некоторыми дополнениями. Схема электролитической ячейки приведена на рис. 1. Катализатор помещался в мешочек из тонкой платиновой сетки и погружался в 1 N раствор КОН. После насыщения раствора очищенным водородом избыток его удалялся из раствора продуванием очищенного азота. Порошкообразный катализатор в платиновой сетке являлся исследуемым электродом (А), который подвергался поляризации

при постоянной силе тока с помощью вспомогательного платинового электрода (Б). Потенциал электрода измерялся против равновесного потенциала водородного электрода (В), помещенного в тот же раствор, что и исследуемый электрод.

При исследовании некоторых мелкодисперсных порошков с помощью сетки возникли трудности, заключающиеся в вы-

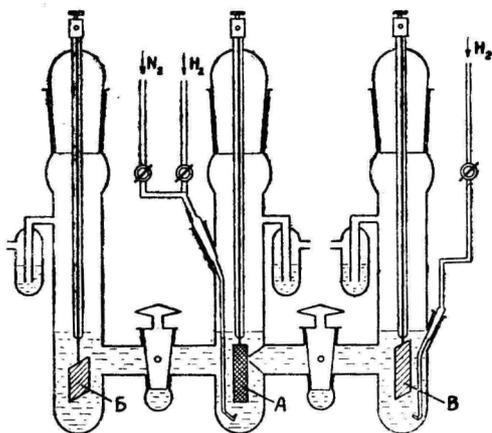


Рисунок 1. Схема электролитической ячейки.

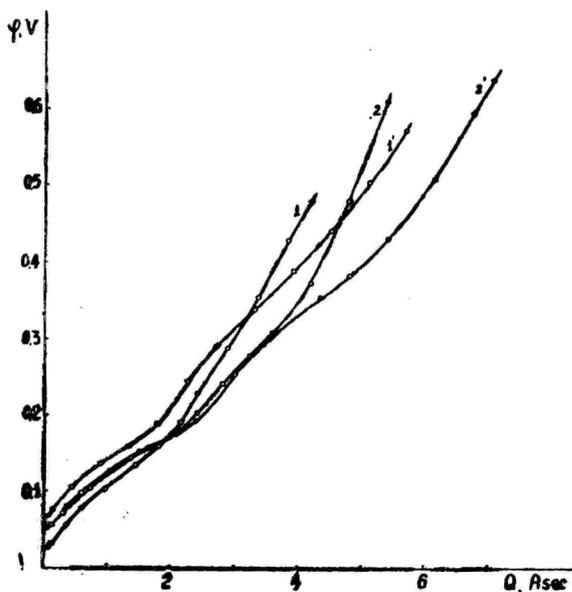


Рисунок 2. Кривые заряжения порошкового никеля в сетке (1, 1') и в виде таблетки (2, 2').

сыпке части порошка из сетки во время продувания газа и измерения. Поэтому кривые заряжения таких материалов были сняты другим способом. Порошок прессовался в таблетку, которая закреплялась в специальный хромникелевый держатель и погружалась в раствор. Таблетки были изготовлены по возможности более тонкие и имели высокую пористость. Для повышения пористости в порошок перед прессованием добавляли вещества (NH_4HCO_3 и др.), которые разлагали путем нагревания таблетки.

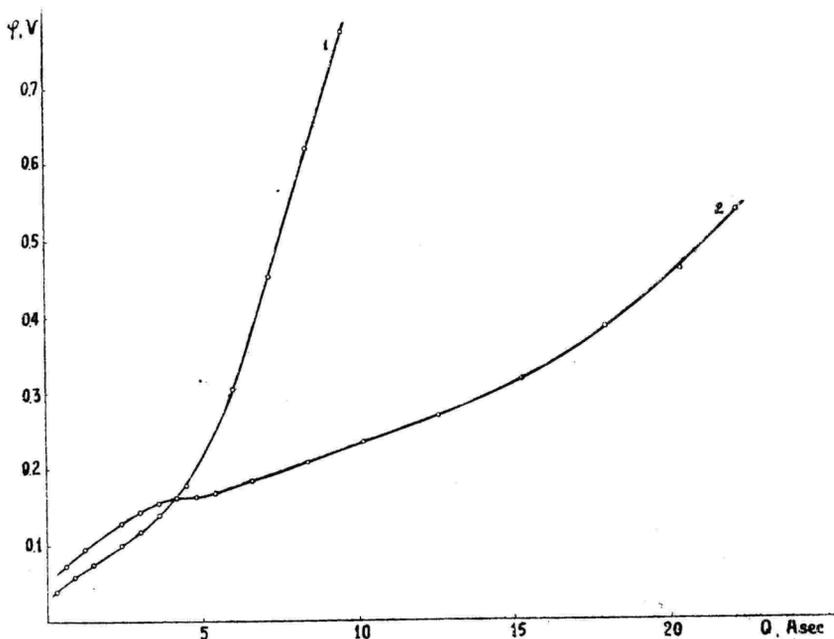


Рисунок 3. Кривые заряжения электролитического (1) и порошкового (2) никеля.

При сопоставлении кривых заряжения одного и того же материала, снятых с помощью сетки и с использованием таблетки, оказалось, что они имели аналогичную форму, причем количества адсорбированного водорода, вычисленные из кривых, были одинаковые (см. рис. 2). Применением таблетки сделалось возможным получение воспроизводимых данных об адсорбции на таких порошках, которые в сетке не удерживались.

Были исследованы свойства различных никелевых катализаторов: электролитического никеля, изготовленного способом Левина [6], скелетного никеля, полученного выщелачиванием

алюминия из сплава Рене 27%-ным раствором КОН при 80° С, и порошкового никеля, полученного термическим разложением формиата никеля. Разложением никелевых органических соединений получают весьма активные катализаторы [7], несмотря на это данные об электрохимических свойствах таких катализаторов отсутствуют.

Порошковый никель изготовлялся путем разложения формиата никеля в вакууме при температуре 350° С с последующим прокаливанием никеля при той же температуре в атмосфере водорода. Так как сухой порошок при соприкосновении с воздухом сразу воспламеняется, то после охлаждения в атмосфере водорода порошок увлажнялся 1N раствором КОН, насыщенным водородом, а затем переносился через воздух в измерительную ячейку.

На рис. 3 приведены кривые заряжения электролитического никеля (1) и порошкового никеля (2). На первой кривой имеется ярко выраженная водородная область, длина которой дает количество адсорбированного водорода, равное 5—6 кул. на грамм катализатора. Отличную форму имеет кривая заряжения порошкового никеля. Вычисление количества водорода по ней представляет трудности, так как первая линейная часть кривой, соответствующая ионизации адсорбированного водорода, в данном случае плавно переходит в почти горизонтальную часть, связанную в основном с другими электродными процессами. Анодная задержка на кривой заряжения при потенциале 0,16 в вызвана, вероятно, растворением никеля с образованием $Ni(OH)_2$ в растворе [5, 8].

Микроскопические исследования показали, что порошковый никель в отличие от электролитического имеет весьма высокую дисперсность. Такой вывод подтверждается определением истинной поверхности никелевых порошков по наклону кривых заряжения в двойнослойной области. Предполагая, что емкость двойного слоя на никеле при потенциалах 0,3—0,6 в равна в среднем 20 μF на cm^2 истинной поверхности [9], получаем на основе кривых заряжения значения удельной поверхности электролитического никеля 45 m^2/g и порошкового никеля 420 m^2/g .

Наличием в порошковом никеле частиц с очень малыми размерами и объясняется по-видимому своеобразная форма кривой заряжения, свидетельствующая о склонности металла растворяться с образованием $Ni(OH)_2$. Последняя реакция необратима, поэтому длина части кривой, соответствующей растворению мелких зерен никеля, уменьшается при повторном снятии кривых заряжения.

На рис. 4 приведены кривые заряжения скелетного никелевого электрода. Все кривые на рисунке получены на одном электроде одна за другой в порядке увеличения номера кривой. Как видно, при повторном измерении длина задержки на кри-

вой заряжения при потенциалах 0,15—0,2 в уменьшается и наконец достигает постоянного значения. Исходя из этого нам кажется, что упомянутая задержка на кривой обусловлена не столько обратимой ионизацией атомов водорода, сколько другими необратимыми процессами. В литературе указано [10], что при длительной обработке сплава Рене раствором щелочи в никель всегда остается некоторое количество алюминия. Оставшийся алюминий растворяется при анодной поляризации и вы-

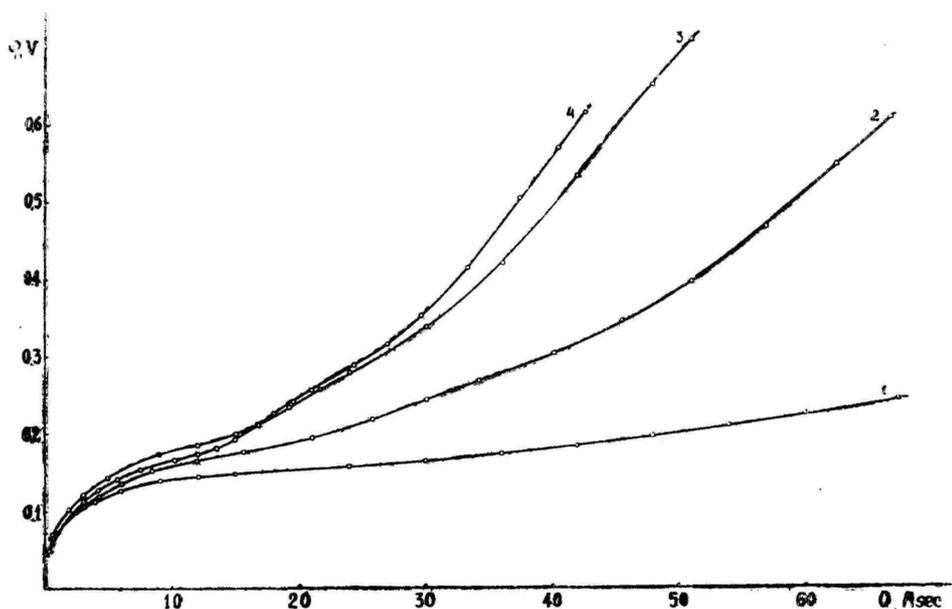


Рисунок 4. Кривые заряжения скелетного никеля.

зывает дополнительный расход электричества на зарядку электрода. Не исключается даже возможность, что при возникновении задержки при 0,15—0,2 в некоторую роль играет растворение никеля и пассивация поверхности электрода. В силу сказанного определение количества адсорбированного водорода по кривой зарядки в данном случае не является надежным.

В дальнейшем нами было исследовано влияние добавки палладия на ход кривой зарядки никелевого электрода. Для изготовления электродов перемешивали дисперсный никель с соответствующим количеством палладиевой черной, полученной из PdCl_2 при восстановлении с помощью муравьиной кислоты. Образцы из электролитического никеля с добавкой Pd были перед измерением прокалены в вакууме при 500°C .

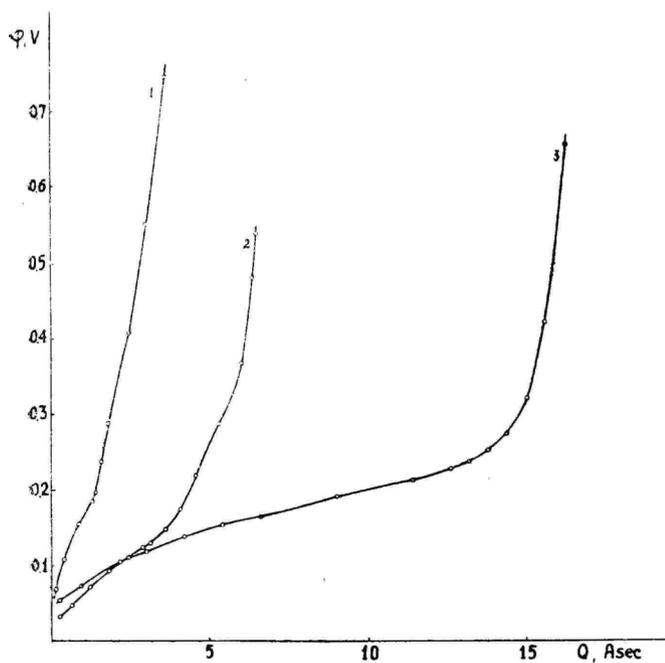


Рисунок 5. Кривые заряжения электролитического никеля, содержащего палладия:
1 — 0,2% Pd, 2 — 1% Pd, 3 — 5% Pd.

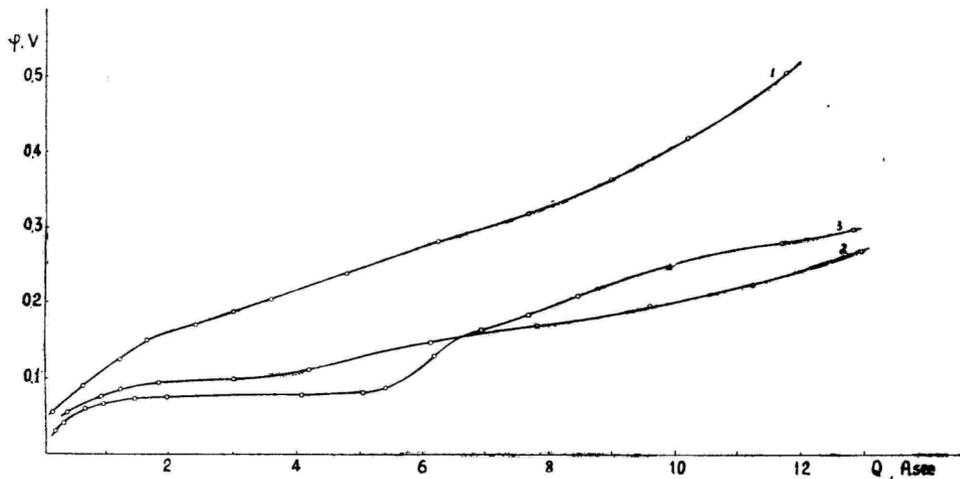


Рисунок 6. Кривые заряжения порошкового никеля, содержащего палладия:
1 — 0,2% Pd, 2 — 1% Pd, 3 — 5% Pd.

На рис. 5 и 6 приведены кривые заряжения электролитического и порошкового никеля, содержащего соответственно 0,2%, 1% и 5% палладия (содержание выражено в весовых процентах). Кривые заряжения никелевого электрода при малом содержании (0,2%) Pd похожи на соответствующие кривые чистого никеля, приведенные на рис. 3. При увеличении количества Pd в порошковом никеле водородная задержка кривых становится ярче выраженной и по форме они приближаются к кривым заряжения чистого палладия (см. рис. 7).

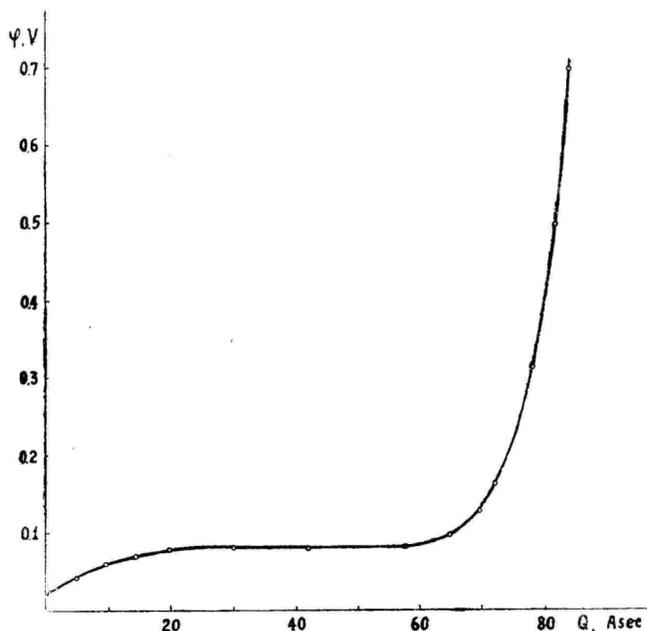


Рисунок 7. Кривая заряжения палладиевой черни.

Замечателен тот факт, что горизонтальная область на кривой заряжения, соответствующая фазовому $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращению [11], проявляется в случае порошкового никеля уже при относительно малом содержании Pd. Такой вывод вытекает из сравнений кривых, приведенных на рис. 6, с кривыми заряжения никель-палладиевых сплавов [12]. Хотя длина водородной задержки на кривых заряжения (рис. 6) зависит от содержания Pd, легко убедиться в том, что поглощательная способность смешанного электрода Ni + Pd значительно выше, чем такого же количества отдельно взятой палладиевой черни. Приведем в таблице 1 количества сорбированного электродами водорода, вычисленные по кривым заряжения, в грамм-атомах на грамм-атом

Pd. X обозначает общее количество водорода, поглощенного катализатором при атмосферном давлении водорода, X_1 — количество водорода в β -фазе в равновесии с α -фазой.

Таблица 1

| Материал катализатора | X | X_1 |
|-----------------------|------|-------|
| Pd | 0,58 | 0,44 |
| Порошковый Ni + 5% Pd | 0,99 | 0,73 |
| Порошковый Ni + 1% Pd | 2,20 | 1,44 |

Приведенные данные свидетельствуют об увеличении абсорбции водорода палладием в смесях с тонкодисперсным никелем. При снятии кривой заряжения часть адсорбированного на никеле водорода в местах контакта никеля с частицами Pd, по-видимому, переходит в палладиевую фазу. Это дает возможность прочно связанному с никелем водороду ионизоваться уже при низких потенциалах, что и вызывает увеличение X и X_1 для смесей Ni + Pd по сравнению с чистым палладием.

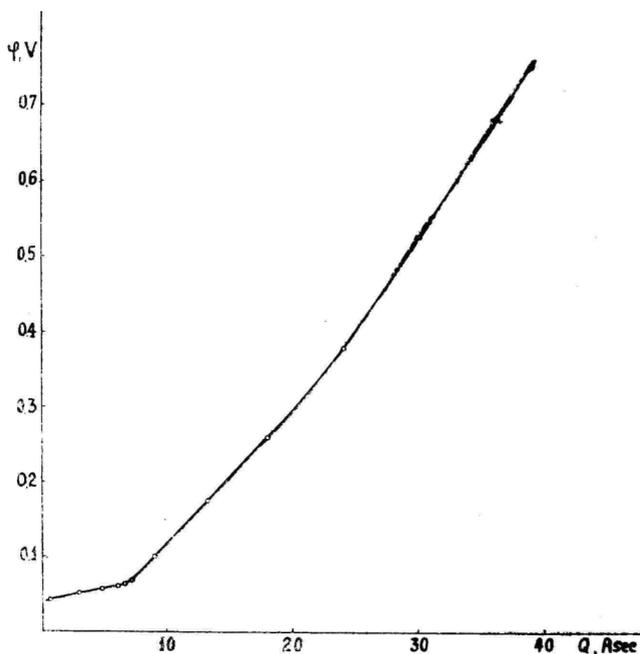


Рисунок 8. Кривая заряжения активированного угля AP-3, содержащего 3% Pd.

Горизонтальный участок фазового перехода наблюдается и в случае смесей Pd с другими тонкодисперсными материалами. На рис. 8 приведена кривая заряжения активированного угля AP-3 с добавкой 3% Pd. Удельная поверхность порошка равняется 550 м²/г (при вычислении предполагается, что емкость двойного слоя имеет в данном случае значение 20 μF на см² истинной поверхности). Расчет дает для X₁ величину 0,57.

Другую форму имеют кривые заряжения электролитического никеля, содержащего Pd (рис. 5). Вследствие перехода никеля в палладиевую фазу при прокалании материала растворение водорода в Pd уменьшается настолько, что кривые заряжения вообще не имеют характерной для палладия задержки при потенциалах 50—80 мв [12]. Вычисление количеств адсорбированного водорода по первой части кривых (до потенциалов 0,15—0,22 в) дает следующие величины: при содержании 0,2% Pd — 1,2 кул., при 1% Pd — 3,6 кул. и при 5% Pd — 13 кул. на грамм смеси. Эти данные показывают, что поглотительная способность прокаленных смешанных катализаторов электролитический Ni + Pd значительно ниже поглотительной способности смесей порошковый Ni + Pd.

Выводы

1. Измерены кривые заряжения порошкообразного (электролитического, из формиата никеля полученного и скелетного) никеля, а также дисперсных никель-палладиевых смесей в 1 N растворе KOH.

2. Показано, что однозначное определение количества адсорбированного водорода по кривым заряжения порошкового и скелетного никеля невозможно, вследствие параллельно протекающих необратимых электродных реакций.

3. Установлено, что абсорбция водорода палладиевой чернью, определенная по кривой заряжения, увеличивается в смесях Pd с другими тонкодисперсными материалами. При предварительном прокалании смешанных Ni + Pd катализаторов количество поглощенного водорода сильно снижается, вследствие образования сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. и Шлыгин А. И., Известия АН СССР, сер. хим., 773 (1936).
2. Фрумкин А. Н., ЖФХ, 14, 1200 (1940).
3. Подвязкин Ю. А. и Шлыгин А. И., ЖФХ, 31, 1305 (1957).
4. Тюрин Ю. М. и Шлыгин А. И., ЖФХ, 32, 486 (1958); Тюрин Ю. М., Докл. АН СССР, 126, 827 (1959).
5. Тупицын Л. Ф. и Твердовский И. П., ЖФХ, 32, 349 (1958).

6. Левин А. И., ЖПХ, 19, 779 (1946).
7. Беркман С., Морреол Д. и Эглофф Г., Катализ в неорганической и органической химии, 1949.
8. Волчкова Л. М., Антонова Л. Г. и Красильщиков А. И., ЖФХ, 23, 714 (1949).
9. Раков А. А., Борисова Т. И. и Эршлер Б. В., ЖФХ, 22, 1390 (1948).
10. Богословский Б. М. и Казакова З. С., Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии, ГХИ, 1957.
11. Федорова А. И. и Фрумкин А. Н., ЖФХ, 27, 247 (1953).
12. Твердовский И. П. и Верт Ж. Л., Докл. АН СССР, 88, 305 (1953).

Поступило 6 IX 1961

PULBRILISTE KATALÜSAATORITE LAADIMISKÖVERATEST

V. Past, A. Raudsepp ja J. Raudsepp

Resümee

Käesolevas töös uuriti vesiniku adsorptsiooni laadimiskõverate meetodil mitmesugusel viisil saadud pulbrilisel niklil ning nikli ja pallaadium-musta segul 1 N KOH-lahuses.

Selgitati, et skeletisel niklil ja termilisel lagundamisel saadud niklil adsorbeerunud vesiniku hulka pole võimalik laadimiskõveratest täpselt määrata.

Näidati, et pallaadium-musta vesiniku adsorbeerimisvõime suureneb peendisperssete materjalide (nikkel, süsi) lisamisel.

ÜBER DIE ENTLADUNGSKURVEN DER PULVERFÖRMIGEN KATALYSATOREN

V. Past, A. Raudsepp und J. Raudsepp

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Entladungskurven des pulverförmigen Nickels und der Mischung von Nickel und Palladiumschwarz in einer 1 N Lösung von KOH ermittelt.

Die Untersuchung zeigt, daß eine genaue Berechnung der Mengen des auf Skelettnickel sowie auf dem durch thermische Zersetzung erhaltenen Nickel adsorbierten Wasserstoffs an Hand der Entladungskurven unmöglich ist.

Es hat sich herausgestellt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Wasserstoffs auf Palladiumschwarz mit dem Zusatz anderer feindispersgreiter Materialien (Nickel, Kohle) ansteigt.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. Паст и Р. Клемм
Кафедра неорганической химии

Нитриты и хроматы нашли широкое применение в качестве замедлителей коррозии в нейтральных и щелочных средах. Механизм действия этих ингибиторов в настоящее время не получил исчерпывающего объяснения, несмотря на важность этого вопроса для практики и теории коррозии.

Коррозионные измерения свидетельствуют [1, 2, 3], что нитриты и хроматы принадлежат к группе опасных ингибиторов, которые в недостаточном для полной защиты количестве вызывают ускорение процесса коррозии и только при достаточно больших концентрациях пассивируют металл полностью.

Наблюдающееся на практике увеличение скорости коррозии железа при недостатке замедлителя в растворе объясняют обычно способностью ингибитора восстанавливаться на железном катоде и тем самым служить «катодным деполяризатором» [4]. Процесс восстановления интересен в данном случае тем, что на катоде должны реагировать отрицательно заряженные частицы. Это вызывает некоторые изменения в кинетике электродного процесса. Показано, например, что ионы NO_2^- восстанавливаются на ртутном электроде лишь при очень отрицательном потенциале [5].

И. Л. Розенфельд [1] предполагает, что ионы NO_2^- и CrO_4^{--} , несмотря на сильные окислительные свойства, не могут восстанавливаться на железном катоде при потенциалах, характерных процессу коррозии. По мнению И. Л. Розенфельда эти добавки все же влияют на катодный процесс при низких плотностях тока: нитрит уменьшает перенапряжение восстановления кислорода, а малые количества хромата повышают его. Причины такого действия ингибиторов остаются, однако, непонятными.

Целью настоящей работы является исследование электродных процессов, протекающих на железе в присутствии нитрита и хромата в широком интервале плотностей тока и концентраций добавки.

Методика проведения опытов

Измерения производились в обычной электрохимической ячейке [3] в атмосфере водорода или воздуха. Растворы приготавливались в дважды перегнанной воде из химически чистых H_2SO_4 и $NaOH$ с таким расчетом, что общее количество электролита во всех опытах составляло 0,1 г-экв. на 1 л раствора. рН раствора измерялся с помощью водородного электрода перед добавлением ингибитора. Ингибиторы добавляли в раствор в виде солей $NaNO_2$ и $K_2Cr_2O_7$.

Исследуемым электродом служила пластинка из технического чистого железа марки Армко. Перед погружением в раствор электрод очищался механически тонким порошком стекла и обезжиривался этанолом и этиловым эфиром. Потенциал электрода измерялся при разных плотностях тока, начиная от малых до больших плотностей. Электродом сравнения был равновесный водородный электрод в исследуемом растворе, не содержащем ингибитора.

Результаты измерения были представлены в виде анодных и катодных поляризационных кривых, показывающих зависимость потенциала φ (в вольтах) от логарифма плотности тока i (в A/cm^2).

Результаты опытов и их обсуждение

1. Кислые растворы

На рис. 1 приведены катодные и анодные поляризационные кривые железа в 0,1 N H_2SO_4 в присутствии $K_2Cr_2O_7$ в концентрации $3,4 \cdot 10^{-3}$ M в атмосфере водорода. Под действием $K_2Cr_2O_7$ скорость саморастворения железа возрастает (в данном случае

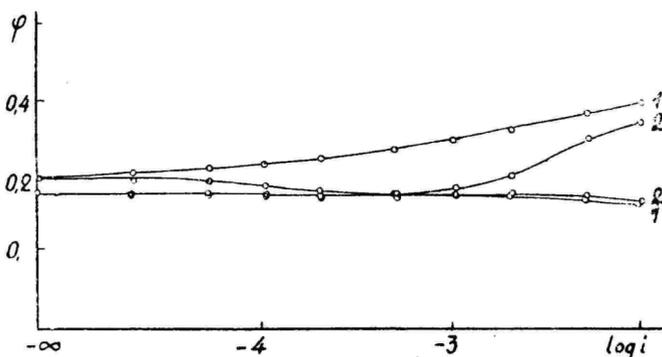


Рисунок 1. Катодные и анодные поляризационные кривые в присутствии $K_2Cr_2O_7$. 1. 0,1 N раствор H_2SO_4 , 2. 0,1 N раствор $H_2SO_4 + 3,4 \cdot 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$.

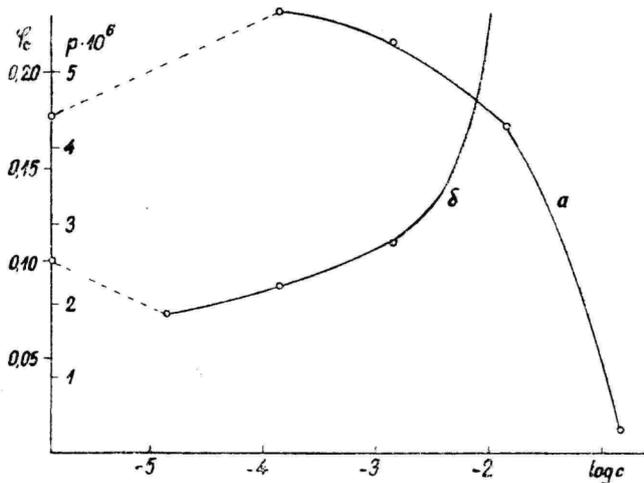


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии p (а) и стационарного потенциала φ_c (б) железа от логарифма концентрации NaNO_2 .

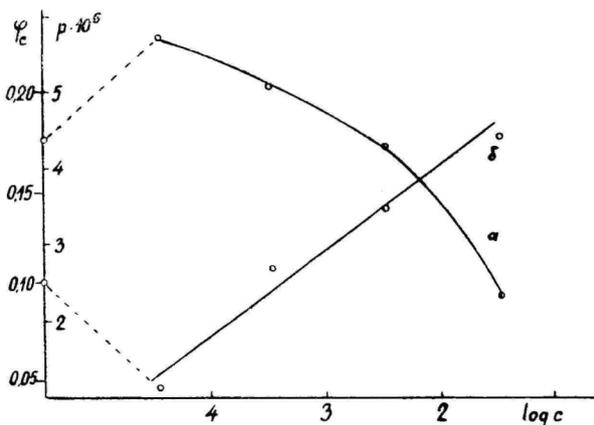


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии p (а) и стационарного потенциала φ_c (б) железа от логарифма концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

рост тока саморастворения составляет примерно 16 раз). Из поляризационных измерений можно сделать заключение, что увеличение скорости растворения железа объясняется катодным восстановлением ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Восстановление анионов в данном случае вполне возможно, если иметь в виду, что потенциал

точки нулевого заряда железа в кислом растворе равняется $-0,37$ в относительно потенциала нормального водородного электрода [6]. Добавка бихромата не оказывает существенного влияния на анодный процесс.

Действие добавки нитрита на поведение железного электрода в кислом растворе совершенно аналогично: продукты разложения азотистой кислоты значительно ускоряют катодный процесс и почти не влияют на анодный. В результате этого стационарный потенциал железа становится более положительным и скорость саморастворения железа повышается в десятки раз.

2. Нейтральные и щелочные растворы

Прежде чем рассматривать результаты поляризационных измерений, представляется интересным сопоставлять данные зависимости скорости коррозии от концентрации ингибитора с характером изменения стационарного потенциала в данных условиях. Скорость коррозии железа была определена по уменьшению веса образцов, на определенное время (48 часов) полностью погруженных в раствор электролита.

На рис. 2 и 3 приведены кривые зависимости средней скорости коррозии (в $\text{г/см}^2 \cdot \text{час}$) и стационарного потенциала от логарифма концентрации NaNO_2 или K_2CrO_4 в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ при $\text{pH} = 9,5$ в атмосфере воздуха. Между изменением скорости коррозии и стационарного потенциала имеется определенная связь: повышению скорости коррозии при введении малых количеств ингибитора соответствует смещение стационарного потенциала корродирующего металла в отрицательную сторону.

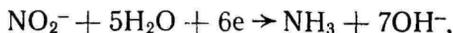
Эти данные свидетельствуют, что активирующее действие NO_2^- и CrO_4^{2-} нельзя объяснить только катодным восстановлением анионов. Для раскрытия механизма действия ингибиторов рассматриваем в дальнейшем некоторые результаты поляризационных измерений.

Катодные процессы.

На рис. 4 и 5 показано влияние различных количеств NaNO_2 на катодную поляризацию железа в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ($\text{pH} = 9,5$) в атмосфере водорода и воздуха. На рис. 6 и 7 приведены соответствующие поляризационные кривые для растворов, содержащих K_2CrO_4 .

На катодных поляризационных кривых имеются участки, соответствующие катодному восстановлению анионов ингибитора. Если концентрация ингибитора не слишком высока, то на кривых наблюдаются области диффузионных токов восстановления, где предельный ток диффузии закономерно меняется с увеличением концентрации ингибитора.

Восстановление иона NO_2^- , протекающее, вероятно, по схеме:



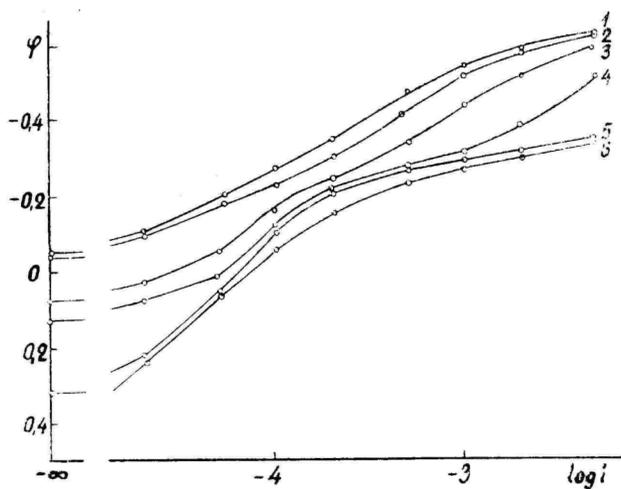


Рисунок 4. Катодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации NaNO_2 в атмосфере водорода (концентрация NaNO_2 : 1 — 0, 2 — $1,45 \cdot 10^{-5}$ М, 3 — $1,45 \cdot 10^{-4}$ М, 4 — $1,45 \cdot 10^{-3}$ М, 5 — $1,45 \cdot 10^{-2}$ М и 6 — $1,45 \cdot 10^{-1}$ М).

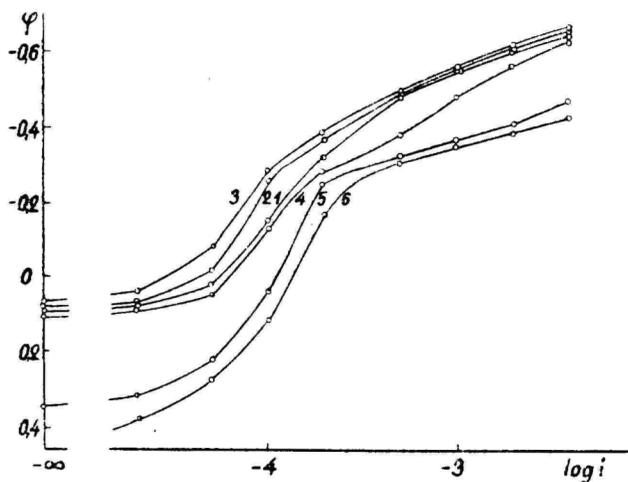


Рисунок 5. Катодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации NaNO_2 в атмосфере воздуха (обозначения приведены в подписи рисунка 4).

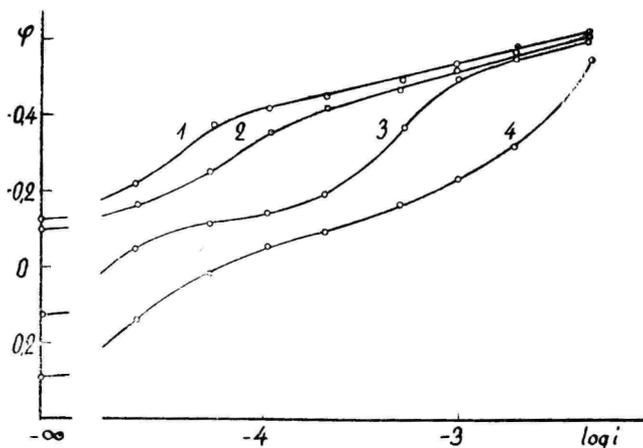


Рисунок 6. Катодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации K_2CrO_4 в атмосфере водорода (концентрация K_2CrO_4 : 1 — $3,4 \cdot 10^{-5}$ М, 2 — $3,4 \cdot 10^{-4}$ М, 3 — $3,4 \cdot 10^{-3}$ М, 4 — $3,4 \cdot 10^{-2}$ М).

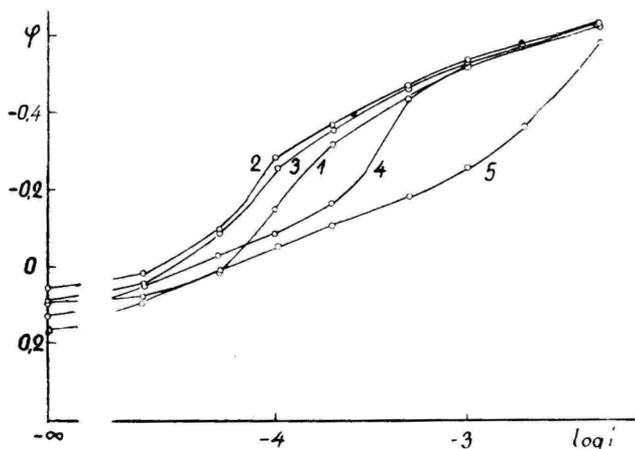
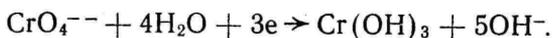


Рисунок 7. Катодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации K_2CrO_4 в атмосфере воздуха (концентрация K_2CrO_4 : 1 — 0, 2 — $3,4 \cdot 10^{-5}$ М, 3 — $3,4 \cdot 10^{-4}$ М, 4 — $3,4 \cdot 10^{-3}$ М, 5 — $3,4 \cdot 10^{-2}$ М).

начинается при потенциалах $-0,75$ — $-0,85$ в (относительно нормального водородного электрода). Ион CrO_4^{--} восстанавливается уже при потенциалах $-0,45$ — $-0,55$ в (н. в. э.) вероятно до трехвалентного хрома:



Измерения в разных растворах свидетельствуют, что потенциал начала восстановления ингибитора не зависит от рН раствора (в пределах значений рН от 8 до 12).

При низких потенциалах на железном катоде протекает процесс восстановления кислорода воздуха. Из кривых катодной поляризации видно, что потенциал восстановления кислорода смещается в присутствии малых количеств ионов NO_2^- или CrO_4^{2-} в отрицательную сторону (см. рис. 5 и 7). Повышение перенапряжения восстановления кислорода объясняется, по-видимому, специфической адсорбцией анионов и связанной с этим увеличением отрицательного значения ψ -потенциала. Аналогичное явление наблюдается и в случае ртутного электрода, где поверхностно-активные анионы (Cl^- , Br^- , I^- , CN^-) увеличивают перенапряжение восстановления кислорода [7].

При больших концентрациях ингибитора преобладают другие явления (восстановление CrO_4^{2-} , пассивация электрода) и влияние ингибитора на процесс восстановления кислорода не проявляется на поляризационных кривых.

Анодные процессы

На рис. 8 и 9 приведены анодные поляризационные кривые железа в присутствии разных количеств NaNO_2 и K_2CrO_4 . Оставляя в сторону процесс выделения кислорода, протекающий при высоких потенциалах,* рассматриваем детальнее влияние добавок на скорость ионизации железа. Оказывается, что действие NO_2^- и CrO_4^{2-} на анодный процесс ионизации железа двухстороннее. Малые концентрации ингибитора повышают скорость ионизации при данном потенциале. Уменьшение перенапряжения ионизации железа вызывает смещение стационарного потенциала в отрицательную сторону и увеличение тока саморастворения. При более высоких концентрациях ингибитора скорость ионизации металла сильно снижается, чем обуславливается смещение стационарного потенциала в сторону положительных потенциалов и пассивация металла.

Из опыта вытекает, что активирующее действие малых количеств ингибитора на коррозию железа связано в первой очереди с его влиянием на процесс ионизации металла. Объяснение ускорения этого процесса в присутствии небольших количеств NO_2^- или CrO_4^{2-} в настоящее время затруднительно. Укажем на то, что влияние NaNO_2 и K_2CrO_4 по существу аналогично действию кислорода на процесс ионизации железа, наблюдаемому в работах Р. Х. Бурштейна [8]. Активирующее действие малых количеств кислорода обусловлено изменением строения двойного электрического слоя на железе. Можно ли аналогичное объяснение применить и в случае ингибиторов-окислителей, требует еще дополнительного исследования.

* Участки кривых, соответствующие процессу выделения кислорода, на рисунках не указаны.

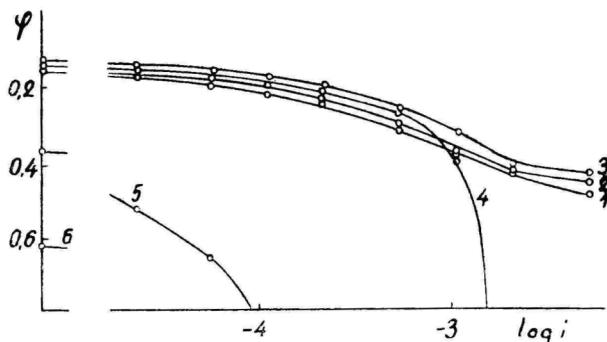


Рисунок 8. Анодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации NaNO_2 (обозначения приведены в подписи рисунка 4).

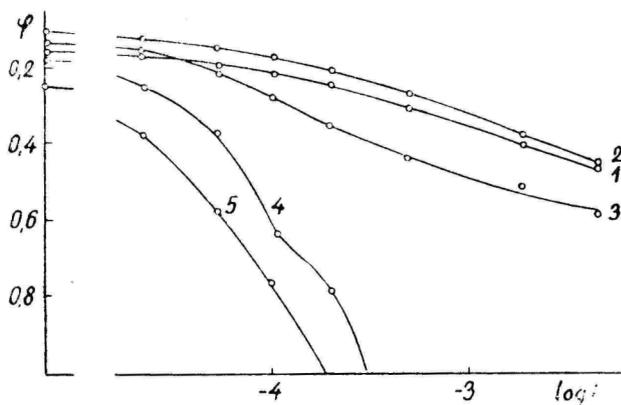


Рисунок 9. Анодные поляризационные кривые железа в присутствии различных концентрации K_2CrO_4 (обозначения приведены в подписи рисунка 7).

Выводы

1. Установлено, что добавка нитрита или хромата значительно повышает скорость растворения железа в кислом растворе благодаря катодному восстановлению анионов ингибитора.

2. Показано, что в нейтральном или щелочном растворе ионы CrO_4^{2-} восстанавливаются при потенциалах, близких к стационарному потенциалу растворения железа, восстановление же NO_2^- протекает при более высоких катодных потенциалах. Кроме того, ионы CrO_4^{2-} и NO_2^- оказывают еще косвенное дей-

ствие на катодный процесс, повышая перенапряжение восстановления кислорода.

3. Установлено, что существенное значение для объяснения механизма действия ингибиторов имеет их влияние на анодный процесс ионизации железа. При введении малых количеств ингибитора скорость ионизации металла повышается, а по мере увеличения концентрации ингибитора скорость ионизации падает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И. Л., Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953.
2. Путилова И. Н., Балезин С. А. и Баранник В. П., Ингибиторы коррозии металлов, ТХИ, 1958.
3. Фрумкин А. Н., и др., Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
4. Evans, U., Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1946.
5. Токуока, М., Coll. trav. chim. CSR, 4, 444 (1932); Токуока, М. а. Ruzička, I., Coll. trav. chim. CSR, 6, 339 (1934).
6. Аязян Э. О., Докл. АН СССР, 100, 473 (1955).
7. Багоцкая И. А., ЖФХ, 24, 1030 (1950).
8. Бурштейн Р. Х., Труды 4-ого совещания по электрохимии, Изд. АН СССР 1959, 603.

Поступило 8 IX 1961

MÖNINGATE INHIBIITORITE MÖJU RAUDELEKTROODI POLARISATSIOONILE

V. Past ja R. Klemm

Resümee

Käesoleva töö eesmärgiks on raudelektroodi potentsiaali mõõtmise teel selgitada korrosiooni inhibiitorite NaNO_2 ja $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ toime mehhanismi küsimusi. Näidati, et mehhanismi seisukohalt on olulise tähtsusega nimetatud inhibiitorite mõju raua anoodsele ionisatsioonile: inhibiitori väikeste hulkade toimel ionisatsiooniprotsessi ülepinge neutraalses või aluselises keskkonnas langeb, inhibiitori kontsentratsiooni suurenemisel aga ülepinge kasvab. Inhibiitorid avaldavad mõju ka katoodi protsessidele raual.

DER EINFLUß EINIGER INHIBITOREN AUF DIE POLARISATION DER EISENELEKTRODE

V. Past und R. Klemm

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkung von Korrosionsinhibitoren (NaNO_2 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) mittels Potentialmessungen an Eisenelektroden untersucht. Dabei ergab sich, daß der Einfluß der obenerwähnten Inhibitoren auf die anodische Ionisation des Eisens vom Standpunkt des Mechanismus eine wichtige Rolle spielt. Die Überspannung des Ionisationsprozesses verminderte sich in neutralen und alkalischen Lösungen in Anwesenheit von geringen Inhibitormengen. Die Vergrößerung der Konzentration der Inhibitoren verursachte einen Zuwachs der Überspannung. Die Inhibitoren beeinflussten auch die Kathodenvorgänge am Eisen.

ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

А. Кооритс, Х. Нау, Э. Райдма

Кафедра неорганической химии

Концентрация водородных ионов раствора является одним из важнейших внешних факторов, влияющих на скорость коррозии.

Влияние pH на процесс коррозии может быть непосредственным и косвенным. Непосредственно pH влияет на катодные реакции, так как в этих реакциях участвуют или водородные, или гидроксильные ионы. Таким образом изменение pH вызывает и изменение скорости катодных реакций. На анодные реакции, т. е. на ионизацию атомов металла pH непосредственно не влияет. Более существенным, однако, является косвенное влияние pH, так как от этого зависит растворимость продуктов коррозии и образование защитных пленок.

Зависимость скорости коррозии от pH рассмотрено рядом авторов [1], [2], [3], [4], и основные закономерности уже установлены. Скорость коррозии определялась по потере веса, по выделяемому водороду или по поглощенному кислороду.

Для характеристики коррозии применяют стационарные потенциалы, которые дают возможность судить об интенсивности коррозионных процессов. Зависимость стационарного потенциала от pH изучена Розенфельдом [9] и Шаталовым [4], которые получили довольно сложную зависимость. Некоторые другие авторы [10], [11] указывают на иные результаты.

Целью настоящей работы было изучение применимости электрохимических методов для определения зависимости скорости коррозии и стационарного потенциала от pH раствора. Электрохимические методы определения скорости коррозии применялись по литературным данным только в кислых растворах [5], [6], [7], [8]. Полученные результаты оказались в количественном отношении недостаточно обнадеживающими, а часто авторы ограничивались только качественной характеристикой коррозионного процесса.

Методика проведения опытов

Объектами исследования были арматурное железо, сталь-2 и технически чистое железо — армко. Образцы в виде цилиндров длиной 110 мм и диаметром 8—10 мм очищались наждачной бумагой и для обезжиривания промывались этанолом и ацетоном.

Измерение потенциала корродирующего металла при поляризации внешним источником тока производилось в электролитической ячейке, схема которой представлена на рисунке 1.

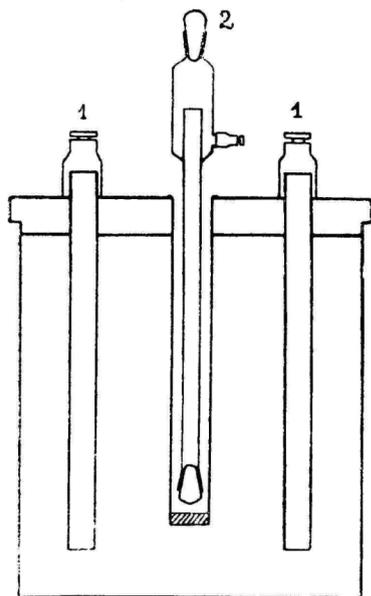


Рисунок 1. Электрическая ячейка.

1 — исследуемые электроды.

2 — электрод сравнения.

Источником тока при поляризации образцов использовалась аккумуляторная батарея. Сила тока регулировалась реостатами и измерялась миллиамперметром М-82. Потенциал металла определялся высокоомным потенциометром ППТВ-1 с точностью ± 1 мв. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

На основе экспериментальных данных были составлены поляризационные кривые в полулогарифмических координатах $\varphi - \log i$ и в координатах $\varphi - i$ (φ — потенциал исследуемого металла, i — плотность поляризующего тока).

Измерения производились при комнатной температуре в 0,1 N растворе Na_2SO_4 в воздухе. Для получения желаемого значения рН к раствору прибавляли 0,1 N раствор H_2SO_4 или 0,1 N раствор NaOH . Для определения потери веса образцы взвешивали на аналитических весах до опыта и после удаления продуктов коррозии. Продолжительность опыта была 24 часа.

Из поляризационных кривых была определена плотность тока саморастворения металла (i_c).

По кривым в полулогарифмических координатах плотность тока саморастворения определялась графически по точке пересечения продлинений прямолинейных частей поляризационных кривых (рис. 2).

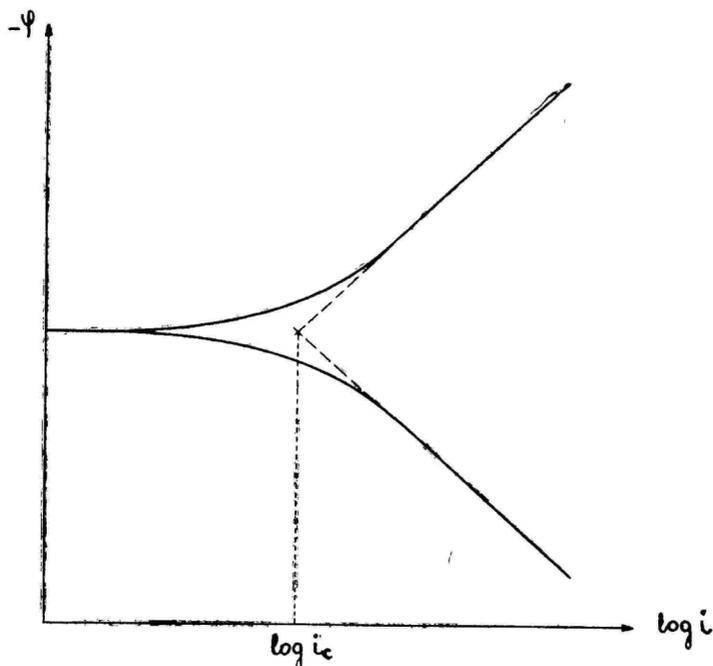


Рисунок 2. Катодная и анодная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах.

При малых плотностях поляризующего тока поляризационные кривые в координатах $\varphi - i$ являются прямыми (рис. 3). По наклону прямых также можно вычислять плотность тока саморастворения согласно уравнению

$$i_c = \frac{i \cdot b_a \cdot b_k}{\Delta\varphi \cdot b_k + b_a},$$

где $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала при поляризации, b_a и b_k — постоянные.

Приведенное уравнение нетрудно вывести на основе известных в электрохимии кинетических уравнений [11].

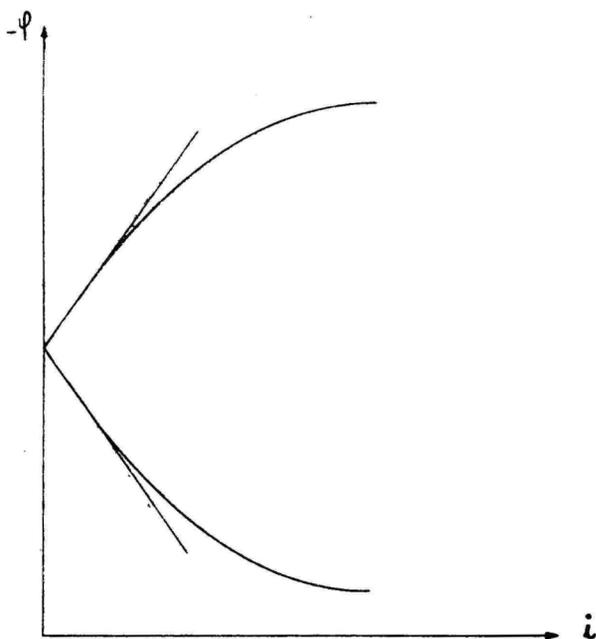


Рисунок 3. Катодная и анодная поляризационная кривая.

Результаты опытов

Результаты измерения стационарного потенциала и скорости коррозии представлены на рисунках 4 и 5.

Как видно на рисунках, электрохимически определенными скоростями коррозии имеют более низкие значения по сравнению с данными весовых определений. Разница скоростей, составляющая $0,2-0,3 \log i_c$, обусловлена тем, что по потере веса определяется средняя скорость коррозии. Электрохимические же методы дают истинную скорость коррозии в момент измерения. Измерения показали, что в начале опыта процесс протекает более интенсивно и скорость коррозии высока. Затем коррозия замедляется, и наконец через 15—20 часов достигается постоянное значение скорости.

Кривые логарифма скорости коррозии и стационарного потенциала корродирующего металла, представленные на рис. 4

и 5, имеют три участка, соответствующие разным механизмам коррозионного процесса.

В кислых растворах ($\text{pH} < 3$) растворение металла сопровождается с выделением водорода (коррозия с водородной деполаризацией). При этом не образуются труднорастворимых продуктов коррозии и концентрация водородных ионов влияет в

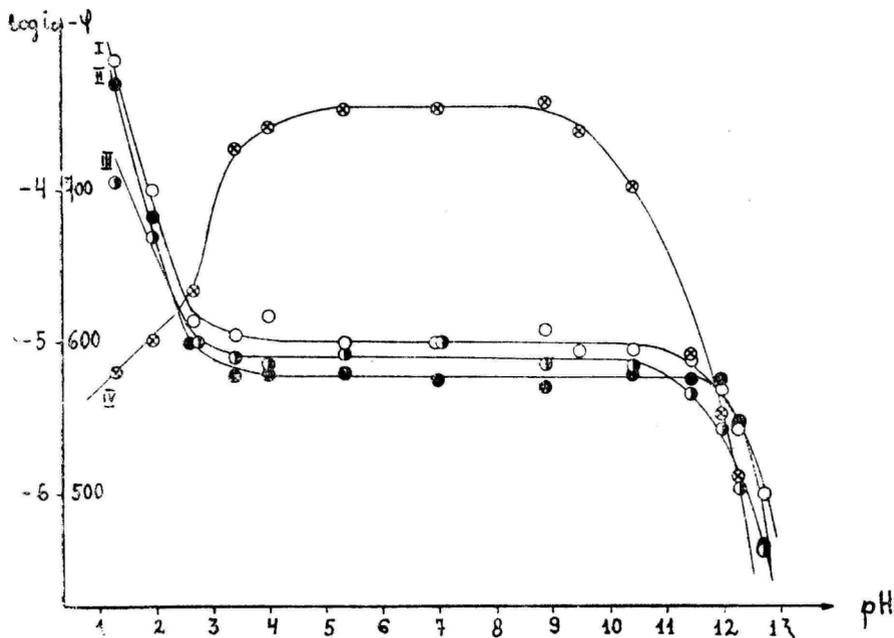


Рисунок 4. Зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала от рН (сталь — 2). I — скорость коррозии определена по потере веса; II — скорость коррозии определена из кривых $\varphi = f(\log i)$; III — скорость коррозии определена из кривых $\varphi = f(i)$; IV — стационарный потенциал.

первую очередь на процесс выделения водорода. При понижении рН раствора потенциал водородного электрода сдвигается в положительную сторону и процесс деполаризации облегчается, а тем самым увеличивается и скорость коррозии. Изменение стационарного потенциала железа составляет 59 мв на единицу рН.

Эти выводы находятся в согласии с электрохимической теорией растворения металлов [11].

Скорость выделения водорода определяется уравнением

$$i_1 = k_1 [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\varphi_c F}{2RT}\right), \quad (1)$$

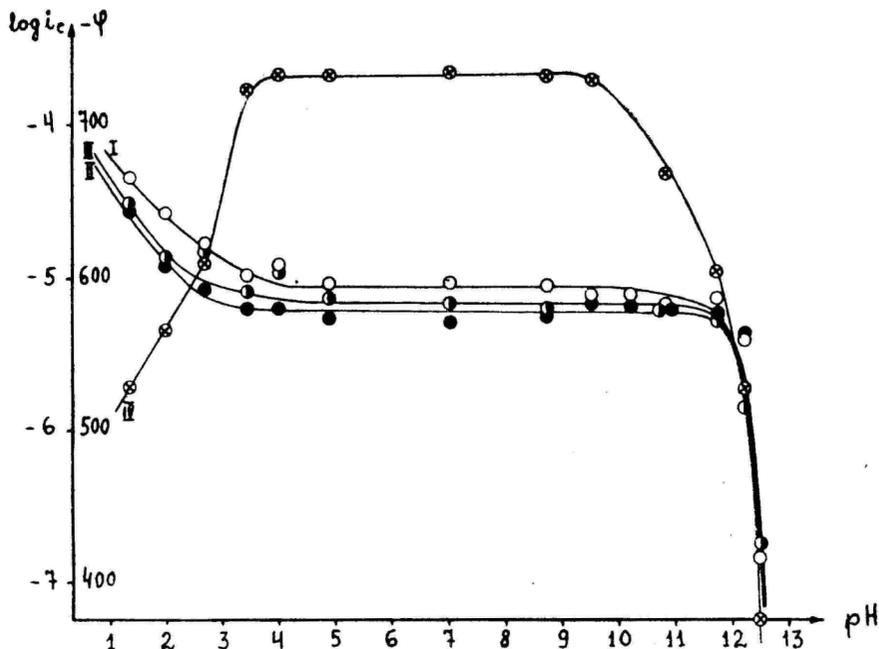


Рисунок 5. Зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала от рН (армко). I — скорость коррозии определена на потере веса; II — скорость коррозии определена из кривых $\varphi = f(\log i)$; III — скорость коррозии определена из кривых $\varphi = f(i)$; IV — стационарный потенциал.

а скорость растворения металла выражается формулой

$$i_2 = k_2 \exp\left(\frac{\varphi_c F}{2RT}\right). \quad (2)$$

В условиях стационарности $i_1 = i_2 = i_c$ и исходя из уравнений (1) и (2) получаем

$$\varphi_c = \text{const} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH},$$

$$\log i_c = \text{const} - \text{pH} - \frac{\varphi_c F}{2RT}.$$

В интервале рН от 4 до 10 скорость коррозии не зависит от концентраций водородных ионов. В этом интервале анодное растворение металла связано с катодным восстановлением кислорода (коррозия с кислородной деполаризацией). Контролирующим фактором при этом является доставка кислорода на катодные участки. Так как растворимость кислорода мало за-

висит от рН, то независимость скорости коррозии от рН становится понятной. С другой стороны поверхность корродирующего железа покрывается гидроокисями. Последние оказывают буферное действие в слоях раствора, прилегающих к поверхности электрода. В небуферных растворах происходит довольно быстрая стабилизация рН на величину 6, 9 [3], [12].

В этом случае φ_c также не зависит от концентрации водородных ионов. Это вытекает из соответствующих кинетических уравнений.

Скорость восстановления кислорода определяется уравнением

$$i_3 = k_3 [O_2] \exp\left(-\frac{\varphi_c F}{2RT}\right), \quad (3)$$

а скорость растворения металла по-прежнему выражается уравнением (2).

Исходя из этих уравнений, в условиях стационарности получаем

$$\varphi_c = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [O_2]. \quad (4)$$

Как видно из уравнений (4), стационарный потенциал не зависит от рН. Этот результат согласуется с экспериментальными данными.

В щелочной среде ($\text{pH} > 10$) растворимость продуктов коррозии резко уменьшается [13]. Происходит уплотнение окисного слоя на поверхности металла. Одновременно уменьшается доля активных участков и общая скорость коррозии падает. В результате этого сдвигается φ_c в положительную сторону.

Данные, приведенные в настоящей работе, показывают, что при коррозионных измерениях применимы поляризационные кривые как в полулогарифмических координатах ($\varphi - \log i$), так и в координатах $\varphi - i$. Однако последние дают лучше воспроизводимые результаты.

Выводы

1. С помощью поляризационных кривых измерена скорость коррозии железа при различных значениях рН и показано, что этот метод дает достаточно хорошо совпадающие с весовым методом данные.

2. Была изучена зависимость стационарного потенциала от рН и показана, что при $\text{pH} < 3$ он при увеличении рН сдвигается в отрицательную сторону. В интервале $\text{pH} = 3-10$ стационарный потенциал не зависит от рН, а при $\text{pH} > 10$ происходит сдвиг потенциала в положительную сторону.

Изменение скорости коррозии с концентрацией водородных ионов находится в соответствии с характером изменения стационарного потенциала.

3. Показано, что результаты измерения находятся в согласии с электрохимической теорией коррозии металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Whitman, G. W., Russel, P. P., Altieri, V. I., Ind. Eng. Chem., **16**, 665 (1924).
2. Catty, O., Spooner, E., The electrode potential behavior of corroding metals in aqueous solutions, Oxford 1938.
3. Лепинь Л. К., Вайваде А. Я., ЖФХ, **28**, 435 (1954); Лепинь Л. К., Вайваде А. Я., Ошис З. Ф., ЖФХ, **29**, 350 (1955).
4. Шаталов А. Я., Лаврова Н. Н., Труды Воронежского ун-та, **40**, 87 (1956); Шаталов А. Я., Труды Воронежского ун-та, **49**, 95 (1958).
5. Попов С. Я., Труды Новочеркасского политехн. ин-та, **25**, 27 (1954).
6. Кузнецов В. А., Иофа З. А., ЖФХ, **21**, 201 (1947).
7. Stegn, M., Corrosion, **14**, 60 (1958).
8. Антропов Л. И., Труды Новочеркасского Политехн. ин-та, **25**, 3 (1954).
9. Розенфельд И. Л., ЖФХ, **25**, 732 (1951).
10. Loodmaa, V., Palm, U., Past, V., TRU Toimetised **95**, 113 (1960).
11. Фрумкин А. Н., Багодский В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.
12. Жук Н. П., ЖФХ, **32**, 2754 (1958).
13. Акимов Г. В., Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1945.

Поступило 13 IX 1961

pH MÕJU RAUA KORROSIONI KIIRUSELE

A. Koorits, H. Nau, E. Raidma

Resümee

Polarisatsioonikõverate meetodil uuriti raua (teras-2 ja «Armko») korrosiooni kiiruse ja statsionaarse potentsiaali sõltuvust lahuse pH-st. Leiti, et korrosiooni kiiruse määramisel on kasutatavad nii polarisatsiooni kõverad poollogaritmilistes koordinaatides ($\varphi - \log i$) kui ka koordinaatides $\varphi - i$. Täpsemaid tulemusi annavad kõverad koordinaatides $\varphi - i$. Võrdluseks kasutati kaalukao määramise meetodil saadud tulemusi.

Happelises keskkonnas ($\text{pH} < 3$) korrosiooni kiirus pH suurenedes kahaneb ja statsionaarne potentsiaal nihkub negatiivses suunas. Vahemikus $\text{pH} = 4 - 10$ nii korrosiooni kiirus kui ka statsionaarne potentsiaal ei sõltu lahuse pH-st. Tugevalt leelises keskkonnas ($\text{pH} > 10$) langeb korrosiooni kiirus järsult ja statsionaarne potentsiaal nihkub positiivses suunas.

DER EINFLUß pH AUF DIE KORROSIONSGESCHWINDIGKEIT DES EISENS

A. Koorits, H. Nau, E. Raidma

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist der Korrosionsgeschwindigkeit des Armaturstahls (Stahl-2) und des «Armko»-Eisens durch Ermittlung der Polarisationskurven samt der Abhängigkeit des stationären Potentials vom pH-Wert der Lösung untersucht worden. Dabei stellte es sich heraus, daß zur Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit sowie die Kurven $\varphi = f(i)$ als auch ihre logarithmische Form $\varphi = f(\log i)$ anwendbar sind. Erstere liefern jedoch genauere Resultate, wie es sich aus dem Vergleich mit der Gewichtsabnahme folgern läßt.

Im Bereiche der niedrigen pH-Werte ($\text{pH} < 3$) vermindert sich die Korrosionsgeschwindigkeit mit dem Anwachsen des pH-s. Dabei verändert sich das stationäre Potential des Metalls in negativer Richtung. Bei größeren pH-Werten ($\text{pH} = 4 - 10$) läßt sich kein Gang der Korrosionsgeschwindigkeit sowie des stationären Potentials beobachten. Das Ansteigen des pH-s über den Wert 10 bedingt ein jähes Abklingen der Korrosionsgeschwindigkeit und eine Verschiebung des stationären Potentials in positiver Richtung.

УПРОЩЕННЫЙ ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА В ПОЧВАХ

Р. Тани и П. Ояри

Кафедра неорганической химии

Для прямого выделения микроэлемента цинка из почв можно применять разработанный В. Гейльманом и Р. Неэбом метод, согласно которому цинк восстанавливается водородом при высокой температуре и осаждается в виде зеркала в сублимационной трубке [1]. Этот метод был успешно применен для выделения цинка, содержащегося в почвах Эстонской ССР, и при этом были достигнуты удовлетворительные результаты в смысле воспроизводимости и точности [1].

Однако, как описывают В. Гейльман и Р. Неэб, при нагревании и восстановлении в металлическое зеркало наряду с цинком могут перейти также кадмий и свинец. Проведенные на нашей кафедре контрольные опыты показали, что в спектрограммах металлического зеркала кадмий совершенно отсутствует, а свинец встречается только в следах. Так как в почвах Эст. ССР содержание кадмия весьма низкое, указанный метод вполне применим для определения цинка. Следы свинца полностью связываются при более позднем определении диэтилдитиокарбаматом в устойчивый комплекс даже в том случае, если цинк и свинец имеются в соотношениях 1 : 2, 1 : 1, 1,5 : 1 и 2 : 1, как это показала в своей работе К. В. Веригина [3].

Так как зеркало содержит только цинк, то стало возможным значительно упростить предлагаемый Г. Г. Бергманом дитизоновый метод определения микроэлемента цинка [4].

По упрощенному методу определение цинка было осуществлено следующим образом. Образующееся в сублимационной трубке металлическое зеркало растворялось в горячей соляной кислоте в присутствии пергидрола. Полученный раствор собирался в кварцевую чашку и испарялся на водяной бане досуха. Осадок растворялся и переводился количественно в делительную воронку пятью порциями по 1 мл воды*. Затем раствор раз-

* Во всех случаях применялась дважды перегнанная вода.

бавлялся водой примерно вдвое. Далее в делительную воронку прибавлялись 2 мл 25% раствора лимоннокислого калия и 1—2 капли фенолфталеина и смесь нейтрализовалась разбавленным раствором аммиака (1:10) до слабо-розовой окраски ($pH = 8,3$). Затем прибавлялись 10 мл 0,2% свежеприготовленного раствора натрийдиэтилдитиокарбамата, 3—5 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и смесь взбалтывалась в течение двух минут. Нижний окрашенный слой четыреххлористого углерода отделялся в чистую делительную воронку. Экстрагирование цинка раствором дитизона в четыреххлористом углероде повторялось 1—2 раза, пока зеленая окраска дитизона переставала изменяться. Все экстракты собирались в делительную воронку, к ним прибавлялись 25 мл 0,01 н. раствора аммиака, и смесь взбалтывалась в течение двух минут. Нижний розовый слой отделялся в градуированную пробирку на 10 мл, доводился чистым четыреххлористым углеродом до метки и перемешивался. Через 10—15 минут определялась экстинкция раствора.

Все использованные реактивы должны быть химически чистыми, или очищены по методике, представленной Г. Г. Бергманом.

Для определения цинка в почвах производили параллельные опыты как по методу Г. Г. Бергмана, так и по упрощенному методу.

Пробы почв, взятые из числа типичных для Эст. ССР, с относительно малым и относительно большим содержанием цинка.

Пробы были следующие: 6 А₁ дерного-глеевая оподзоленная почва, 11 А₁ типично-подзолистая почва, 19 А₁ дерного-карбонатная сильно выщелоченная почва, 20 А₁ дерного-карбонатная типичная маломощная почва и 37 А₂ типично-среднеподзолистая песчаная почва. Результаты для ряда почв представлены в таблице.

| % пробы | Среднее содержание цинка в % | | Результаты упрощенного метода в % от метода Бергмана |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|--|
| | По методу Бергмана | По упрощенному методу | |
| 6 А ₁ | $8,65 \cdot 10^{-4}$ | $8,15 \cdot 10^{-4}$ | 94 |
| 11 А ₁ | $9,12 \cdot 10^{-4}$ | $8,63 \cdot 10^{-4}$ | 94 |
| 19 А ₁ | $1,13 \cdot 10^{-3}$ | $1,08 \cdot 10^{-3}$ | 95 |
| 20 А ₁ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $1,84 \cdot 10^{-3}$ | 90 |
| 37 А ₂ | $1,04 \cdot 10^{-3}$ | $9,86 \cdot 10^{-4}$ | 94 |

Представленные в таблице величины являются арифметическими средними из трех определений.

Из данных таблицы видно, что полученные по упрощенному методу результаты составляют 90—94% от результатов, полу-

ченных по методу Бергмана. Разница обусловлена тем, что по упрощенному методу использовалось приблизительно в 3 раза меньше реактивов и поэтому был предотвращен перенос с реактивами относительно больших количеств цинка. В этом легко убедиться на основе слепого опыта с соответствующими количествами реактивов.

Определение цинка в применяемых реактивах показало, что с ними вводят 0,4—0,6 $\mu\text{г}$ цинка. Эти данные приблизительно соответствуют разницам содержания, приведенным в таблице.

При использовании предлагаемого Дымовым, Гусинской и др. метода [5, 6] для оценки воспроизводимости и точности результатов было найдено из 4-х параллельных опытов, что воспроизводимость упрощенного дитизинового метода составляет $\pm 0,000113$ и точность $\pm 0,000181\%$. Истинное содержание цинка в почве было 0,00188%, что находится в допустимых пределах (0,00170—0,00206%). Таким образом можно сказать, что воспроизводимость и точность данного упрощенного метода являются удовлетворительными.

В то время как предлагаемый Бергманом дитизиновый метод определения цинка требует 30—40 минут, упрощенный метод — только 10—15 минут на одно определение. Кроме того, расход реактивов уменьшается при применении упрощенного метода приблизительно в три раза.

Заключение

Для выделения микроэлемента цинка из почв может быть успешно применен прямой метод восстановления В. Гейльмана и Р. Нееба.

1. Упрощенный дитизиновый метод по сравнению с методом Бергмана дает экономию времени и снижает расход реактивов приблизительно в три раза.

2. Воспроизводимость и точность упрощенного дитизинового метода являются удовлетворительными, и поэтому этот метод можно рекомендовать для определения микроэлемента цинка в почвах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geilmann, W. u. Neeb, R., *Angew. Chem.*, **67**, Jahrg. 1 (1955).
2. Тани Р., Винт М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **95**, 155 (1960).
3. Веригина К. В., Определение валового содержания меди, цинка и кобальта в почвах. (Методы определения микроэлементов в почвах и растениях, Изд. АН СССР, М., 1958.)

4. Бергман Г. Г., Определение малых количеств цинка в почвах, растительных и животных организмах. (Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950).
5. Дымов А. М., Гусинская С. А., Корнцкий О. Г., Шрейдер Ю. А., Зав. лаб., 21, 4, 504—506 (1955).
6. Длин А. М., Математическая статистика в технике, Изд. Сов. наука, 1951.

Поступило 17 X 1961

LIHTSUSTATUD DITISOONMEETOD MULDADES LEIDUVA TSINGI MÄÄRAMISEKS

R. Tani ja P. Ojari

R e s ü m e e

Mikroelement tsingi eraldamiseks muldadest võib edukalt kasutada W. Geilmanni ja R. Neebi otsesest tsingi taandamise meetodit vesiniku voolus.

Lihtsustatud ditisoonmeetodi kasutamine tsingi määramisel võimaldab lühendada nii analüüsiks kuluvat aega kui ka reaktiivide kulu ligikaudu kolm korda, võrreldes G. G. Bergmani meetodiga.

Lihtsustatud ditisoonmeetodi reprodutseeritavus ja täpsus on rahuldavad ning meetodit võib edukalt soovitada mikroelement tsingi määramiseks muldades.

DIE VEREINFACHTE DITHIZONMETHODE ZUR BESTIM- MUNG DES ZINKS IN DER ERDE

R. Tani und P. Ojari

Z u s a m m e n f a s s u n g

Zur Ausbeutung von Mikromengen des Zinks aus der Erde kann die direkte Entziehungsmethode im Wasserstoffstrom von W. Geilmann und R. Neeb erfolgreich angewendet werden.

Die Anwendung der vereinfachten Dithizonmethode zur Bestimmung des Zinks verkürzt die Zeit der Analysen und den Verbrauch der Reaktive ungefähr dreimal im Vergleich zur G. G. Bergmannschen Methode.

Die Reproduktion und die Genauigkeit der vereinfachten Dithizonmethode ist befriedigend, somit kann man diese Methode zur Bestimmung des Zinks als Mikroelement in der Erde empfehlen.

О ВЫБОРЕ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ СОЛЕЙ МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО ПРОТИВОТОЧНОГО ИОННОГО ОБМЕНА. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОНИТА И ВАЛЕНТНОСТИ ПРИМЕСИ НА ГЛУБИНУ ОЧИСТКИ

Л. Суйт

Кафедра неорганической химии

В предыдущем сообщении [1] указывалось на то, что при использовании высокеемких ионитов, характеризующихся благоприятной кинетикой обмена, можно осуществить очистку солей от примесей методом противоточного ионного обмена в равновесных условиях. Конструктивно этот метод осуществим, например, в виде известного метода корзин [2].

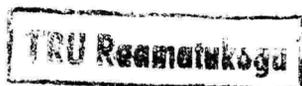
В работе [1] рассмотрен случай N равновалентных примесей. Полученные результаты позволяют произвести рациональный выбор условий очистки солей от некоторого числа равновалентных примесей, но оставляет открытым вопрос о влиянии качества регенерации ионита, а также различий в зарядах ионов. Настоящее сообщение является попыткой восполнить указанный пробел путем более общего подхода к решению задачи.

1. Основные предпосылки

Исходя из принципа независимости обмена любого иона примеси от присутствия в растворе других ионов, можно уравнение изотермы для j -той примеси представить в виде

$$\frac{S_j}{s^{v_j}} = \frac{1}{C^{v_j}} \cdot \frac{C_j}{K_j}, \quad (1)$$

где S и C — концентрации ионов основного компонента в твердой и жидкой фазах соответственно, S_j и C_j — то же для ионов j -той примеси, K_j — коэффициент селективности, $v_j = \frac{z_j}{z}$; z_j



и z — заряды ионов примеси и основного компонента соответственно.

При решении конкретной задачи очистки солей мы имеем дело с одним определенным основным компонентом, т. е. z имеет одно совершенно определенное значение. Тогда примеси можно разбить на валентные группы так, чтобы в пределах группы j было одинаковым для всех примесей. Обозначив индекс группы буквой p , можно уравнение (1) для каждого представителя одной валентной группы записать в виде:

$$S_{pj} = \frac{C_{pj}}{K_{pj}} \left(\frac{S}{C} \right)^{v_p} \quad (2)$$

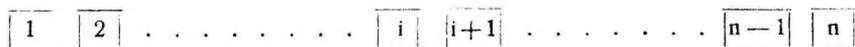
При этом следует отметить, что в рамках данной статьи имеет смысл рассматривать только случаи, когда

$$\frac{1}{3} \leq v_p \leq 3, \quad (3)$$

т. к. при $v_p < \frac{1}{3}$ и $v_p > 3$ должно оказывать сильное, если не определяющее влияние на процесс ионного обмена явление комплексообразования, требующее специального исследования.

2. Вывод основного уравнения рабочего цикла противоточной ионообменной установки для установившегося режима

Допустим, что в рабочем цикле находится n ячеек.



В противоточном установившемся режиме число n не изменяется во времени, т. к. после каждого акта поглощения вместо выводимой из цикла ячейки с истощенным ионитом вводится в конец цикла новая ячейка со свежим ионитом. При этом число последовательных порций раствора, проходящих через каждую ячейку, тоже равно n .

Характерной особенностью установившегося режима является то, что одна ячейка проходит в пределах рабочего цикла путем контакта с n порциями раствора в различных состояниях, идентичных с состояниями, которые проходят все остальные ячейки в течение рабочего цикла. Поэтому для описания всего рабочего цикла достаточно проследить работу одной ячейки.

Введем понятие убыли концентрации j -той примеси из группы p в i -той порции раствора

$$d_{pji} = C_{pji}^0 - C_{pji}, \quad (4)$$

где C_{pji}^0 — концентрация j -той примеси в i -той порции раствора до акта поглощения, C_{pji} — равновесная концентрация j -той примеси в i -той порции раствора (после акта поглощения).

В этом случае уравнение материального баланса для i -той порции раствора:

$$d_{pji} = C_{pji}^o - C_{pji} = \frac{g}{v} (S_{pji} - S_{pji}^o). \quad (5)$$

Здесь g — количество ионита в ячейке, v — объем одной порции раствора, S_{pji} — равновесная концентрация j -той примеси в ионите (после акта поглощения из i -той порции раствора), S_{pji}^o — концентрация j -той примеси в ионите до акта поглощения из i -той порции раствора.

Так как в наших условиях

$$S_{pji}^o = S_{pj(i+1)}, \quad (6)$$

то на основе (2), (5) и (6) имеем

$$d_{pji} = \frac{C_{pji}}{K_{pj}} \left(\frac{S_i}{C_i} \right)^{p_p} \frac{g}{v} - \frac{C_{pj(i+1)}}{K_{pj}} \left(\frac{S_{i+1}}{C_{i+1}} \right)^{p_p} \frac{g}{v}. \quad (7)$$

Это уравнение справедливо для всех порций раствора от $i = 1$ до $i = n - 1$. Введя величину

$$B_{pi} = \left(\frac{S_i}{C_i} \right)^{p_p} \frac{g}{v}, \quad (8)$$

получаем

$$d_{pji} = \frac{C_{pji}}{K_{pj}} B_{pi} - \frac{C_{pj(i+1)}}{K_{pj}} B_{p(i+1)}. \quad (9)$$

Для порции раствора $i = n$ имеем на основе (2), (5) и (8)

$$d_{pjn} = \frac{C_{pjn}}{K_{pj}} B_{pn} - S_{pjn}^o \frac{g}{v}. \quad (10)$$

Просуммировав уравнение (9) по всем i от некоторого m до $n - 1$ и уравнение (10), получим

$$\sum_{i=m}^{i=n} d_{pji} = \frac{C_{pjm}}{K_{pj}} B_{pm} - S_{pjn}^o \frac{g}{v}. \quad (11)$$

Здесь $i \leq m \leq n$. В установившемся режиме, однако, справедливо

$$\sum_{i=m}^{i=n} d_{pji} = C_{pjm}^o - C_{pjn}, \quad (12)$$

т. к. в этих условиях набор состояний отдельных порций раствора, охватываемый суммой, идентичен с набором состояний, которые проходит одна порция раствора за весь цикл от ячейки m до ячейки n . Кроме того, в установившемся режиме

$$C_{pjm}^{\circ} = C_{pj(m-1)}. \quad (13)$$

Тогда на основании (11), (12) и (13) имеем

$$C_{pj(m-1)} - C_{pjn} = \frac{C_{pjm}^{\circ}}{K_{pj}} B_{pjm} - S_{pjn}^{\circ} \frac{g}{v}$$

или

$$C_{pjm} = C_{pj(m-1)} \frac{K_{pj}}{B_{pjm}} - \left(C_{pjn} - S_{pjn}^{\circ} \frac{g}{v} \right) \frac{K_{pj}}{B_{pjm}}. \quad (14)$$

Таким образом имеем систему уравнений

$$\begin{aligned} C_{pj1} &= C_{pj1}^{\circ} \frac{K_{pj}}{B_{p1}} - \left(C_{pjn} - S_{pjn}^{\circ} \frac{g}{v} \right) \frac{K_{pj}}{B_{p1}} \\ C_{pj2} &= C_{pj1} \frac{K_{pj}}{B_{p2}} - \left(C_{pjn} - S_{pjn}^{\circ} \frac{g}{v} \right) \frac{K_{pj}}{B_{p2}} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ C_{pjn} &= C_{pj(n-1)} \frac{K_{pj}}{B_{pn}} - \left(C_{pjn} - S_{pjn}^{\circ} \frac{g}{v} \right) \frac{K_{pj}}{B_{pn}} \end{aligned}$$

Путем последовательного подставления C_{pj1} , C_{pj2} $C_{pj(n-1)}$ получаем в конечном итоге

$$\begin{aligned} \frac{C_{pj1}^{\circ}}{C_{pju}^{\circ}} &= 1 + \frac{B_{p1}}{K_{pj}} + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2}}{K_{pj}^2} + \dots + \frac{B_{p1} B_{p2} \dots B_{pn}}{K_{pj}^n} - \\ &- \frac{S_{pjn}^{\circ} \cdot g}{C_{pju}^{\circ} \cdot v} \left(1 + \frac{B_{p1}}{K_{pj}} + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2}}{K_{pj}^2} + \dots + \frac{B_{p1} B_{p2} \dots B_{p(n-1)}}{K_{pj}^{n-1}} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

или

$$\begin{aligned} \eta_{pj} &= 1 + \frac{B_{p1}}{K_{pj}} + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2}}{K_{pj}^2} + \dots + \frac{B_{p1} B_{p2} \dots B_{pn}}{K_{pj}^n} - \\ &- \beta_{pj} \left(1 + \frac{B_{p1}}{K_{pj}} + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2}}{K_{pj}^2} + \dots + \frac{B_{p1} B_{p2} \dots B_{p(n-1)}}{K_{pj}^{n-1}} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

где $\eta_{pj} = \frac{C_{pj1}^0}{C_{pjn}}$ — коэффициент очистки, показывающий во сколько раз снизилась концентрация примеси за весь рабочий цикл, т. е. характеризующий глубину очистки от данной примеси;

$\beta_{pj} = \frac{S_{pjn}^0 \cdot g}{C_{pjn} \cdot v}$ — остаточное ионное отношение, величина которого зависит от качества регенерации ионита.

Полученное уравнение представляет собой обобщенное уравнение по сравнению с (34) в [1], т. к.

1) V_{pi} — является носителем влияния валентности примеси (см. уравнение (8)) и концентрационных условий обмена.

2) Уравнение (16) содержит поправочный член, характеризующий глубину регенерации ионита и тем самым учитывающий невозможность снижения концентрации примеси в фазе ионита до нуля при любой степени совершенства цикла десорбции и регенерации.

Анализ выведенного уравнения (16) позволяет оценить возможности противоточной установки, вывести формулы расчета числа ячеек в рабочем цикле, достаточного для достижения заданного коэффициента очистки, и произвести рациональный выбор условий проведения процесса.

3. Оценка возможностей противоточной установки

Из уравнения (16) непосредственно следует, что при прочих равных условиях коэффициент очистки приобретает максимальное значение, когда остаточное ионное отношение β_{pj} предельно мало. Кроме того очевидно, что по мере понижения начальной концентрации примеси в очищаемом растворе необходимо при сохранении тех же условий обмена (неизменность числа ячеек n и величины V_{pi}) соответственно снизить остаточную концентрацию примеси в ионите для достижения прежнего коэффициента очистки. Другая возможность заключается в увеличении величины V_{pi} путем разбавления очищаемого раствора. Действительно, если, например, $\beta_{pj} = 1$, то уравнение (16) упрощается

$$\eta_{pj} = \frac{V_{p1} \cdot V_{p2} \cdot \dots \cdot V_{pn}}{K_{pj}^n} \quad (17)$$

и $\eta_{pj} > 1$ только при условии $V_{pi} > K_{pj}$, т. е. какая-либо очистка

возможна только тогда, когда концентрация основного компонента подчиняется соотношению

$$C_1 < \frac{S_1}{K_{pj}^{1/\nu_p}} \left(\frac{g}{v} \right)^{1/\nu_p}$$

(см. уравнение (8)), или в первом приближении, когда суммарная концентрация раствора

$$\sum C < \frac{S_m}{K_{pj}^{1/\nu_p}} \left(\frac{g}{v} \right)^{1/\nu_p},$$

где S_m — емкость ионита.

В то же время некоторая очистка возможна при достаточно малом β_{pj} даже если $V_{pi} \leq K_{pj}$. Рассмотрим прежде всего случай $V_{pi} < K_{pj}$. В этом случае можно, пользуясь признаком сравнения или признаком Даламбера [3], утверждать на основе (16), что

$$\eta_{pj} \leq \frac{1 - \beta_{pj}}{1 - \frac{\beta_{pj}}{K_{pj}}}, \quad (18)$$

где $V_{pi} \leq B < K_{pj}$. Из этого следует, что коэффициент очистки в таких условиях не может быть больше некоторой предельной величины независимо от числа ячеек в рабочем цикле противоточной установки. Тем не менее некоторая очистка возможна, если $\beta_{pj} < \frac{B_{pi}}{K_{pj}}$, т. к. в этом случае $\eta_{pj} > 1$.

Допустим теперь, что $V_{pi} \approx K_{pj}$. Тогда уравнение упрощается:

$$\eta_{pj} = n + 1 - n\beta_{pj}$$

или

$$\eta_{pj} = n(1 - \beta_{pj}) + 1. \quad (19)$$

В этих условиях теоретически возможно неограниченное увеличение коэффициента очистки, если только сохраняется $\beta_{pj} < 1$. При $\beta_{pj} \geq 1$, однако, $\eta_{pj} \leq 1$, т. е. очистка невозможна. Применяя более разбавленные растворы, т. е. условия, в которых $V_{pi} > K_{pj}$, можно теоретически также добиться сколь угодно глубокой очистки за один рабочий цикл путем увеличения числа ячеек n , если только $\beta_{pj} \leq 1$. К этому выводу мы приходим, преобразовав уравнение (16)

$$\eta_{pj} = \left(1 + \frac{B_{pj}}{K_{pj}} + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2}}{K_{pj}^2} + \dots + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2} \cdot \dots \cdot B_{p(n-1)}}{K_{pj}^{n-1}} \right) (1 - \beta_{pj}) + \frac{B_{p1} \cdot B_{p2} \cdot \dots \cdot B_{pn}}{K_{pj}^n}, \quad (20)$$

т. к. при неограниченном возрастании n η_{pj} будет неограниченно возрастать, даже если первый член в выражении η_{pj} равен нулю, т. е. $\beta_{pj} = 1$.

4. К расчету числа ионообменных ячеек, достаточных для достижения заданного коэффициента очистки

Поставленная задача решается просто, если можно принять, что $B_{pi} \approx K_{pj}$. В этом случае получаем упрощенное уравнение (19), из которого следует:

$$n = \frac{\eta_{pj} - 1}{1 - \beta_{pj}}. \quad (21)$$

При достаточно хорошей регенерации ионита β_{pj} пренебрежимо мало и

$$n = \eta_{pj} - 1. \quad (22)$$

Наоборот, при $\beta_{pj} \rightarrow 1$ $n \rightarrow \infty$, т. е. очистка становится невозможной, если остаточное ионное отношение равно единице (не-совершенство цикла десорбции и регенерации).

Уравнения (21) и (22) дают вполне точные результаты, если $B_{pi} = \text{const}$. Можно показать, что это соотношение имеет место в реальных условиях очистки солей, когда общее ионное отношение

$$\frac{S_m g}{v \Sigma C} \approx 1.$$

Здесь v и g имеют свое обычное значение (см. стр. 53), S_m является обменной емкостью ионита, а ΣC — суммарной концентрацией раствора.

При $B_{pi} = \text{const}$ решается относительно просто также более общая задача расчета числа ячеек n в рабочем цикле для случая $B_{pi} \neq K_{pj}$. Действительно, в этом случае можно уравнение (20) записать в виде

$$\eta_{pj} = \left[1 + \frac{B_{pi}}{K_{pj}} + \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} \right)^2 + \dots + \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} \right)^{n-1} \right] (1 - \beta_{pj}) + \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} \right)^n \quad (23)$$

или

$$\eta_{pj} = \frac{1 - \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} \right)^n}{1 - \frac{B_{pi}}{K_{pj}}} (1 - \beta_{pj}) + \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} \right)^n, \quad (24)$$

откуда

$$\left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}}\right)^n = \frac{\eta_{pj} \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - 1\right) + 1 - \beta_{pj}}{\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - \beta_{pj}}. \quad (25)$$

Логарифмируя уравнение (25), получаем

$$n \log \frac{B_{pi}}{K_{pj}} = \log \left[\eta_{pj} \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - 1\right) + 1 - \beta_{pj} \right] - \log \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - \beta_{pj}\right)$$

и наконец

$$n = \frac{\log \left[\eta_{pj} \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - 1\right) + 1 - \beta_{pj} \right] - \log \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - \beta_{pj}\right)}{\log \frac{B_{pi}}{K_{pj}}}. \quad (26)$$

В частном случае, когда можно пренебречь величиной остаточного ионного отношения примеси β_{pj} , уравнение (26) несколько упрощается:

$$n = \frac{\log \left[\eta_{pj} \left(\frac{B_{pi}}{K_{pj}} - 1\right) + 1 \right]}{\log \frac{B_{pi}}{K_{pj}}} - 1. \quad (27)$$

Уравнения (22) и (27) совпадают по форме с уравнениями (26) и (28) в работе [1], полученными несколько иным путем. Поэтому выводы, сделанные в цитированной статье, применимы также к уравнениям (22) и (27) данной работы.

Уравнения (21) и (26), учитывающие влияние остаточного количества примеси в фазе ионита после регенерации, приводит к выводу, что отрицательное действие слишком большого остаточного ионного отношения примеси можно в некоторых пределах компенсировать увеличением числа ячеек в рабочем цикле. В этом нетрудно убедиться путем пробных расчетов по указанным уравнениям.

Следует отметить, что выведенные уравнения (27) и (26) применимы также для расчета числа ячеек в рабочем цикле в более общем случае, когда B_{pi} — переменная величина, т. е. когда общее ионное отношение отличается от единицы. При этом можно вместо величины B_{pi} воспользоваться в качестве приближения ее начальными или конечными значениями, а в некоторых случаях обоими. Расчетные формулы для этой цели нетрудно получить на основе уравнения (8), исходя из прин-

ципа эквивалентности обмена, учитывая общий материальный баланс и пренебрегая малыми величинами второго порядка

$\sum_{pj} d_{pj1}$ и $\frac{v}{g} \sum_{pj} d_{pj2}$, в следующем виде:

$$B_{p1} = \left(\frac{S'_m - \frac{v}{g} \delta}{C_n - \delta} \right)^{\nu_p} \cdot \frac{g}{v} \quad (28) \quad \text{и} \quad B_{p2} = \left(\frac{S'_m}{C_n} \right)^{\nu_p} \cdot \frac{g}{v}, \quad (29)$$

где $S'_m = S_m - \sum_{pj} S_{pj0}$, т. е. «свободная» емкость ионита после

цикла регенерации; $C_n = \sum C - \sum_{pj} C_{pj2}$, т. е. выходная концентрация основного компонента (после рабочего цикла). При этом $\sum C$ — общая концентрация раствора. $\delta = \sum_{pj} \Delta C_{pj}$ — суммарная убыль концентраций всех примесей за весь рабочий цикл.

При использовании уравнения (28) можно без существенной ошибки принять $\delta = \sum_{pj} C_{pj0}$, т. е. суммарной концентрации всех

примесей в исходном растворе и $C_n = \sum C$, пренебрегая в обоих случаях остаточной концентрацией примесей.

Разделив уравнение (28) на (29), получаем

$$\frac{B_{p1}}{B_{p2}} = \left(\frac{1 - \frac{v\delta}{gS'_m}}{1 - \frac{\delta}{C_n}} \right)^{\nu_p} \quad (30)$$

или

$$\frac{B_{p1}}{B_{p2}} = \left(\frac{1 - \frac{\delta}{hC_n}}{1 - \frac{\delta}{C_n}} \right)^{\nu_p}, \quad (31)$$

где

$$h = \frac{gS'_m}{vC_n}.$$

Уравнение (31) позволяет оценить величину интервала, в пределах которого изменяется B_{p1} . Если ионное отношение h не очень много отличается от единицы, то, т. к. $C_n \gg \delta$, величина

на этого интервала вообще невелика. В этом случае целесообразно использовать в качестве приближения для V_{pi} меньшее из двух упомянутых значений, гарантируя таким путем достижение заданного коэффициента очистки. При этом следует иметь в виду, что при

$$\begin{array}{l} \text{при} \\ \text{и при} \end{array} \quad \begin{array}{l} h > 1 \\ h = 1 \\ h < 1 \end{array} \quad \begin{array}{l} V_{pi} > V'_{pn}, \\ V_{pi} = V_{pn} \\ V_{pi} < V_{pn}. \end{array}$$

Однако в некоторых случаях величина интервала V_{pi} может достигать десятков процентов от V_{pi} , напр. при $h < 1$ и $\nu_p = 3$. Если и в данных условиях исходить при расчете числа ячеек из меньшего значения V_{pi} , то это приведет к излишним расходам на ионит. При использовании в качестве приближения для V_{pi} большего из двух крайних значений получаются для числа ячеек заниженные результаты, не обеспечивающие достижение заданного коэффициента очистки. В подобных случаях можно вести расчет числа ячеек, пользуясь в качестве приближения для V_{pi} геометрическим средним ее крайних значений.

В заключение рассмотрим влияние всех примесей на процесс очистки основного компонента от одной из этих примесей. В наших условиях $C_n \gg \delta$. Поэтому величина V_{pi} , включающая в неявной форме влияние остальных примесей, очень мало зависит от изменения концентрации всех примесей, имеющей место при переходе раствора от ячейки к ячейке и в течение всего рабочего цикла.

Принимая во внимание все вышеуказанное, можно расчет числа ячеек проводить по одной из примесей и затем, зная n , определить выходные концентрации остальных примесей в общем случае по следующему уравнению:

$$C_{pjn} = \frac{C_{pj1}^0 \left(\frac{V_{pi}}{K_{pi}} - 1 \right) + S_{pjn}^0 \frac{g}{v} \left[\left(\frac{V_{pi}}{K_{pi}} \right)^n - 1 \right]}{\left(\frac{V_{pi}}{K_{pi}} \right)^{n+1} - 1}. \quad (32)$$

Это уравнение нетрудно получить из (23), если вместо η_{pj} и β_{pj} подставить их первоначальные значения. Аналогичным путем получаем на основе (19) уравнение

$$C_{pjn} = \frac{C_{pj1}^0 + n \frac{g}{v} S_{pjn}^0}{n + 1}, \quad (33)$$

пригодное для расчета выходных концентраций остальных примесей в случаях, когда $V_{pi} = K_{pi}$.

5. Влияние валентности примеси и основного компонента

Пользуясь уравнениями (21), (22), (26) или (27), можно произвести расчет числа ячеек в рабочем цикле, достаточного для достижения заданного коэффициента очистки в любых имеющих практический смысл условиях. При этом, однако, следует не упускать из виду соотношение (18). Результаты такого расчета приводят к следующим выводам относительно влияния валентности примеси и основного компонента на возможную глубину очистки последнего в зависимости от различных начальных концентрационных условий.

1) Легче всего достигаются сравнительно большие коэффициенты очистки, если валентность примеси выше валентности основного компонента ($\nu_p > 1$ или $z_p > z$). При этом удается добиться коэффициентов очистки порядка $10^2 - 10^3$ применением лишь небольшого числа ячеек в рабочем цикле и исходя из растворов относительно высоких концентраций (напр. $h = 0,5$, что соответствует примерно $2n$ раствору).

2) Очистка от равновалентной примеси ($\nu_p = 1$ или $z_p = z$) удается до достаточно высоких коэффициентов очистки применением небольшого числа ячеек только из более разбавленных растворов ($h > 1$, что соответствует $\Sigma C < 1n$). При $h = 1$ число необходимых ячеек приблизительно равно коэффициенту очистки. В этом случае может оказаться выгодным проведение очистки в несколько ступеней.

3) Если валентность примеси меньше валентности основного компонента ($\nu_p < 1$ или $z_p < z$), то достаточно глубокая очистка возможна только из сильно разбавленных растворов (порядка $10^{-2} n$). В противном случае получаются весьма малые коэффициенты очистки (вплоть до $\eta_{pj} = 1$) и поэтому приходится применять многоступенчатую очистку даже для снижения концентрации примеси всего лишь на один порядок.

В заключение можно на основе всего вышеизложенного рекомендовать определенный порядок выбора рациональных условий очистки солей методом равновесного противоточного ионного обмена. Прежде всего необходимо выяснить, какую из примесей целесообразно взять за основу при расчете числа ячеек в рабочем цикле. В общем случае, очевидно, следует исходить из примеси с наименьшей валентностью, коэффициент селективности для которой обладает наибольшим значением, чтобы обеспечить такую же или еще лучшую очистку от всех остальных примесей. На практике можно примеси часто классифицировать на «вредные» и «безвредные» или немешающие. В этом случае за основу расчета берется наиболее трудно удаляемая примесь из «вредных».

Для таким образом выбранной «главной» примеси находят максимальную общую концентрацию раствора, позволяющую получить удовлетворительный коэффициент очистки за один рабочий цикл. С этой целью строят график экспериментальной кривой $K_{рj} = f(C_n)$. Координаты точки пересечения полученной кривой с кривой, построенной на основе уравнения*.

$$K_{рj} = 0,834 \left(\frac{S'_m}{C_n} \right)^{v_p} \cdot \frac{g}{v},$$

представляют из себя, по-видимому, максимальную концентрацию очищаемого раствора и соответствующий ей коэффициент селективности. Затем рассчитывают $V_{рj}$ и наконец число ячеек в рабочем цикле. После этого можно, зная n , уже рассчитать выходные концентрации остальных интересующих нас примесей.

В заключение автор выражает благодарность проф. Ф. М. Шемякину за ценные советы и интерес к работе.

Выводы

1. Предложен путь приближенного расчета рабочего цикла очистки солей методом равновесного противоточного ионного обмена для случая N разновалентных примесей.

2. Выведены формулы расчета рабочего цикла с учетом несовершенства цикла регенерации ионита.

3. Показаны предельные возможности упомянутого метода очистки солей в зависимости от условий проведения процесса.

4. Выяснено влияние валентности примесей и основного (очищаемого) компонента на возможности очистки солей указанным методом.

5. Показано, что в некоторых случаях (напр. примеси низкой валентности) очистку целесообразно проводить в несколько ступеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суйт Л., Уч. зап. ТГУ. Труды по химии, Тарту 1960, 95, 126—138.
2. Hollis, R. F., McArthur, C. K., Mining Engng., 9, 4, 443—449 (1957).
3. Батунер Л. М., Позин М. Е., Математические методы в химической технике. Госхимиздат, Л., 1960, стр. 265, 266.

Поступило 20 XII 1961.

* См. уравнение (29), а также стр. 136 в [1].

TINGIMUSTE VALIKUST SOOLADE PUHASTAMISEKS TASAKAALULISEL VASTUVOOLULISEL IOONIVAHETUS- MEETODIL. 2. IONIIDI REGENEREERIMISASTME JA LISANDI VALENTSI MÖJU SAAVUTATAVA PUHTUSE ASTMELE

L. Suit

Resümee

Käesolevas töös selgitatakse soolade puhastamise võimalused vastuvoolu põhimõttel töötava tasakaalulise ioonivahetuse seadme abil. Töös tuletatud lähendvõrrandid võimaldavad hinnata vastuvoolu seadme maksimaalseid võimalusi ja arvutada ioonivahetusrakkude arvu töötsükli üldjuhul, kui lisandite ja põhikomponendi ionide laengud on erinevad ja lisandite arv on meelevaldne. Peale selle on võrranditesse sisse viidud parandustegur iooniidi regenereerimisastme arvestamiseks.

Mainitud võrrandite abil teostatud arvutused võimaldavad teha mõningaid järeldusi, mis on olulised puhastamistingimuste valikul. Selgub nimelt, et saavutatav puhtuse aste on veel suhteliselt väikese rakkude arvu korral töötsükli seda kõrgem, mida suurem on lisandi valents põhikomponendi omaga võrreldes ja väiksem selektiivsuse koefitsient ning lahuse üldkontsentratsioon. Edasi võib järeldada, et iooniidi regenereerimise täiuslikkus mõjustab oluliselt soolade puhastamisvõimalusi. Regenereerimise täiuslikkuse kasv loob võimalused tunduvalt soodsamate puhastustingimuste valikuks.

Mõningatel juhtudel ei õnnestu aga saavutada nimetamisväärtset soolade puhastumist ühe töötsükli abil. Nii on see eriti siis, kui lisandi valents on madalam põhikomponendi omast ja selektiivsuse koefitsiendi väärtus on liiga suur. Sellistel juhtudel on soolade puhastamine mitmeastmelise skeemi alusel vältimatu.

ÜBER DIE WAHL DER BEDINGUNGEN ZUR REINIGUNG VON SALZEN MITTELS IONENAUSTAUSCH IM GLEICHGEWICHTSGEGENSTROMVERFAHREN. 2. EINFLUß DER REGENERATIONSGÜTE DES IONENAUSTAUSCHERS UND IONENVALENZ DER BEIMENGMUNG AUF DEN ERZIELBAREN REINHEITSGRAD

L. Suit

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten einer Reinigung von Salzen mit Hilfe des Ionenaustausches im Gleichgewichtsgegenstromverfahren erörtert. Die Auswertung der zu diesem Zweck abgeleiteten Gleichungen ermöglicht eine Beurteilung der maximalen Möglichkeiten des Gegenstromionenaustauschverfahrens in Hinsicht des erreichbaren Reinheitsgrades sowie eine annähernde Berechnung des Arbeitszyklus für den allgemeinen Fall von N Mikrobeimengungen verschiedener Valenz. Die obenerwähnten Gleichungen ziehen auch in Rechnung die Unmöglichkeit einer absoluten Regenerierung des Ionenaustauschers.

Auf Grund von Berechnungen lassen sich manche Schlüsse ziehen, die von Bedeutung für eine rationelle Auswahl von Reinigungsbedingungen sind. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der erreichbare Reinheitsgrad bei noch verhältnismäßig kleiner Zellenzahl im Arbeitszyklus desto höher ist, je größer das Verhältnis der Valenz der Beimengung zur Valenz der Hauptkomponenten, je kleiner der Selektivitätskoeffizient und die Gesamtkonzentration der Lösung ist. Ferner läßt sich ohne Weiteres schlußfolgern, daß die Regenerationsgüte des Ionenaustauschers die Möglichkeiten der Reinigung von Salzen erheblich beeinträchtigt. Mit dem Anwachsen der Regenerationsgüte können die Reinigungsbedingungen bedeutend günstiger gewählt werden.

In einigen Fällen läßt sich dagegen keine erwähnenswerte Reinigung in einem Einstufenverfahren erzielen. Dies ist insbesondere bei niedriger Valenz der Beimengung der Fall. Auch zu große Werte der Selektivitätskoeffizienten machen ein Mehrstufenverfahren unentbehrlich.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК АЦЕТОНА НА ПРОТОНИЗАЦИЮ НИТРОАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl

Ю. Халдна, Л. Плоом, А. Маароос

Лаборатория химической кинетики и катализа

В работе Гасса и Кольтгофа [1] высказано предположение о том, что на основе влияния, оказываемого малыми добавками какого-либо прибавляемого растворителя на протонизацию индикаторов, можно характеризовать протолитическое равновесие между прибавленным растворителем и растворителем, служившим средой. В работе [1] определялись так называемые константы обмена протонами между водой и различными спиртами. При этом в качестве среды использовался соответствующий спирт и необходимая кислотность среды создавалась введением сухого HCl. Для обработки экспериментальных данных в работе [1] выведено уравнение, описывающее связь между измеряемым соотношением $J = [B]/[BH^+]$ индикатора и количеством прибавленного растворителя $[S]_0$. Из полученного уравнения вытекает, что при $[HCl]_0 = \text{const.}$ между J и $[S]_0$ имеется линейная зависимость, что подтверждалось и экспериментальными данными. Константа основности прибавляемого растворителя в данных условиях вычисляется исходя из численного значения углового коэффициента зависимости $J = \varphi([S]_0)$.

Вышеназванная методика исследования некоторых протолитических равновесий применялась и в работах Н. А. Измайлова и В. В. Александрова [2, 3]. По существу аналогичная методика применялась и в работе Кыргызсаара и В. Пальма [4] для определения основности воды в этаноле.

Все вышеупомянутые работы были выполнены в неводных средах. Влияние добавок органических растворителей на протонизацию индикаторов в водных растворах минеральных кислот при $[AH]_0 = \text{const.}$ изучалось в работах [5, 6]. Оказалось, что прибавление малых количеств органических растворителей ведет в этих условиях к уменьшению степени протонизации индикатора. Это явление может быть, на наш взгляд, объяснено

двумя причинами: во-первых, уменьшением $[H_3O^+]$ за счет протонизации прибавляемого органического растворителя (образование $[SH^+]$) и, во-вторых, изменением соответствующих коэффициентов активности ($f_s, f_{SH^+}, \gamma_B, \gamma_{BH^+}, f_B, f_{BH^+}$). Поскольку имеющиеся в литературе экспериментальные данные недостаточны для решения вопроса о характере влияния малых добавок органических растворителей на протонизацию индикаторов в водных растворах минеральных кислот (при $[AH]_0 = \text{const.}$), оказалось необходимым выполнить в первую очередь соответствующие экспериментальные исследования. С этой целью была предпринята настоящая работа по исследованию влияния малых добавок ацетона на протонизацию *m*-, *p*- и *o*-нитроанилинов в водных растворах HCl при $[HCl]_0 = \text{const.}$ Кроме того, методом растворимости определялись численные значения единого нулевого коэффициента активности γ_{OV} для *p*- и *o*-нитроанилинов.

Экспериментальная часть

Ацетон очищался по методике, описанной в [7]. Собиралась фракция, кипящая при $56,10 \pm 0,05^\circ C$ (760 мм Hg).

Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода и HCl марки ч. д. а.

Индикаторы многократно перекристаллизовывались в смеси этанола с водой и имели следующие температуры плавления:

- m*-нитроанилин $112,5 \pm 0,1^\circ C$,
- p*-нитроанилин $148,1 \pm 0,3^\circ C$ и
- o*-нитроанилин $71,4 \pm 0,2^\circ C$.

Табл. I

Молярные коэффициенты погашения *m*-нитроанилина в воде (ϵ_B) и в 2 н. HCl (ϵ_{BH^+})

| λ мμ | Значения ϵ_B при | | | | Значения ϵ_{BH^+} при | | | |
|-----------------|---------------------------|------|------|------|--------------------------------|------|------|------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 325 | 1050 | 1053 | 1058 | 1060 | 302 | 311 | 325 | 345 |
| 340 | 1247 | 1235 | 1224 | 1216 | 202 | 208 | 214 | 231 |
| 358 | 1370 | 1359 | 1350 | 1334 | 112 | 116 | 120 | 132 |
| 370 | 1286 | 1282 | 1272 | 1272 | 64 | 65 | 75 | 82 |
| 385 | 1042 | 1050 | 1057 | 1062 | 26 | 26 | 29 | 33 |
| 395 | 846 | 867 | 875 | 890 | 13 | 13 | 16 | 19 |
| 410 | 575 | 593 | 607 | 624 | 5 | 5 | 7 | 10 |

Табл. 2

Молярные коэффициенты погашения п-нитроанилина в воде (ϵ_B)
в 8,1 н. HCl (ϵ_{BH^+})

| λ м μ | Значения ϵ_B при | | | | Значения ϵ_{BH^+} при | | | |
|----------------------|---------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|------|------|------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 350 | 9680 | 9600 | 9465 | 9240 | 203 | 271 | 295 | 302 |
| 360 | 11290 | 11240 | 11130 | 10860 | 148 | 234 | 259 | 265 |
| 370 | 12530 | 12400 | 12320 | 12270 | 105 | 203 | 228 | 240 |
| 378 | 12970 | 12770 | 12750 | 12570 | 80 | 191 | 216 | 222 |
| 385 | 12600 | 12640 | 12860 | 12510 | 62 | 179 | 203 | 209 |
| 395 | 11550 | 11600 | 11640 | 11680 | 49 | 154 | 172 | 185 |
| 405 | 9400 | 9620 | 9580 | 9620 | 37 | 117 | 135 | 148 |

Табл. 3

Молярные коэффициенты погашения о-нитроанилина в воде (ϵ_B)
и в 70% H₂SO₄ (ϵ_{BH^+})

| λ м μ | Значения ϵ_B при | | | | Значения ϵ_{BH^+} при | | | |
|----------------------|---------------------------|------|------|------|--------------------------------|------|------|------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 380 | 3175 | 3170 | 3165 | 3160 | 45 | 40 | 40 | 35 |
| 390 | 3770 | 3760 | 3750 | 3740 | 25 | 20 | 17 | 15 |
| 400 | 4240 | 4210 | 4180 | 4170 | 13 | 9 | 8 | 8 |
| 412 | 4474 | 4422 | 4380 | 4346 | 9 | 5 | 4 | 4 |
| 420 | 4350 | 4305 | 4280 | 4260 | 8 | 5 | 1 | 1 |
| 430 | 3915 | 3915 | 3900 | 3900 | 6 | 3 | 1 | 0 |

Протонизация индикаторов измерялась спектрофотометрически при помощи прибора СФ-4. Все спектральные измерения производились при 15, 25, 35 и 45° С. Используемые кюветы и способ термостатирования описаны в [8]. В таблицах 1 ÷ 3 приведены полученные значения коэффициентов молярного погашения протонизованной (BH⁺) и непротонизованной (B) формы использованных индикаторов. В среде ацетона спектры поглощения непротонизованных п- и м-нитроанилинов значительно отличаются от соответствующих спектров в воде [8].

В связи с этим измерялись спектры поглощения непротонизованных форм использованных индикаторов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$, где $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1.0 \div 1.5$ моль/л (см. таблицы 4 \div 6). Спектральные измерения производились при нескольких значениях λ около максимумов поглощения непротонизованной формы использованных индикаторов.

Для измерения протонизации индикаторов готовились растворы соответствующих индикаторов в среде $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$. Стехиометрическая концентрация $[\text{HCl}]_0$ поддерживалась постоянной в пределах одной серии опытов, изменяя

Табл. 4

Молярные коэффициенты погашения м-нитроанилина
в водном растворе ацетона $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1,13$ моль/л

| λ М μ | Значения $\epsilon_{\text{B(S)}}$ при | | | |
|----------------------|---------------------------------------|------|------|------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 325 | 1016 | 1021 | 1025 | 1031 |
| 340 | 1215 | 1205 | 1199 | 1185 |
| 358 | 1334 | 1330 | 1324 | 1310 |
| 370 | 1274 | 1274 | 1274 | 1268 |
| 385 | 1065 | 1065 | 1067 | 1067 |
| 395 | 880 | 888 | 896 | 906 |
| 410 | 617 | 627 | 637 | 647 |

Табл. 5

Молярные коэффициенты погашения п-нитроанилина
в водном растворе ацетона $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1,36$ моль/л

| λ М μ | Значения $\epsilon_{\text{B(S)}}$ при | | | |
|----------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 350 | 9050 | 9120 | 9050 | 9110 |
| 360 | 10980 | 10950 | 10700 | 10980 |
| 370 | 12290 | 12380 | 12410 | 12290 |
| 378 | 12710 | 12730 | 12620 | 12760 |
| 385 | 12630 | 12700 | 12670 | 12800 |
| 395 | 12060 | 12010 | 11640 | 12190 |
| 405 | 10130 | 10170 | 10230 | 10220 |

Молярные коэффициенты погашения о-нитроанилина
в водном растворе ацетона $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1,36$ моль/л

| λ м μ | Значения $\epsilon_{\text{B(S)}}$ при | | | |
|----------------------|---------------------------------------|------|------|------|
| | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 380 | 3189 | 3165 | 3158 | 3142 |
| 390 | 3869 | 3830 | 3791 | 3752 |
| 400 | 4455 | 4314 | 4268 | 4213 |
| 412 | 4651 | 4604 | 4588 | 4572 |
| 420 | 4611 | 4558 | 4486 | 4416 |
| 430 | 4236 | 4166 | 4096 | 4025 |

при этом стехиометрическую концентрацию ацетона $O \ll [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \ll 1,5$ моль/л. Кроме того, в пределах одной серии опытов поддерживалась постоянная стехиометрическая концентрация индикатора ($[\text{B}]_0$). Постоянные количества HCl и индикатора вводились пипетированием соответствующих стандартных растворов в 50 мл мерные колбочки, после чего объем раствора доводился до метки водным раствором ацетона с заданной концентрацией (или дистиллированной водой). Компенсационная кювета заполнялась раствором, содержащим HCl и ацетон в точно таких же концентрациях, как и раствор в измерительной кювете. На основе измеренных оптических плотностей $D_{x,\lambda}$ вычислялось соотношение

$$J_\lambda = \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{D_{x,\lambda} - D_{\text{BH}^+,\lambda}}{D_{\text{B},\lambda} - D_{x,\lambda}}, \quad (1)$$

где $[\text{B}]$ и $[\text{BH}^+]$ — концентрации непротонизованной и протонизованной форм индикатора, $D_{\text{B},\lambda}$, $D_{\text{BH}^+,\lambda}$ — соответствующие значения оптической плотности при выбранной для данной серии опытов стехиометрической концентрации индикатора.

Значения J_λ определялись всегда при следующих длинах волн: м-нитроанилин — 325, 340, 358, 395, 410 м μ , п-нитроанилин — 350, 360, 370, 378, 385, 395, 405 м μ , о-нитроанилин — 380, 390, 400, 412, 420, 430 м μ . При этом учитывалось влияние ацетона на значения $D_{\text{B},\lambda}$ (см. таблицы 4–6). Из полученных значений J_λ (1) вычислялись средние значения J для изученной части спектра. Соответствующие данные приведены в таблице 7, где при 25° С приведены и средние квадратические ошибки $\pm \sigma$ для арифметической средней J .

Значения $J = \frac{[B]}{[BH^+]}$ при 15, 25, 35 и 45° С

| Индикатор | [НС]₀ моль/л | ацетон моль/л | Значения J при | | | | |
|---------------|-----------------|------------------|----------------|---------------|-------|-------|--|
| | | | 15°С | 25°С | 35°С | 45°С | |
| м-нитроанилин | 2,30 · 10⁻³ | 0,000 | 1,13 | 1,51 ± 0,02 | 1,94 | 2,43 | |
| | | 0,255 | 1,35 | 1,79 ± 0,01 | 2,32 | 2,83 | |
| | | 0,509 | 1,36 | 1,78 ± 0,02 | 2,29 | 2,82 | |
| | | 0,785 | 1,48 | 1,94 ± 0,02 | 2,50 | 3,12 | |
| | | 1,021 | 1,60 | 2,09 ± 0,02 | 2,68 | 3,31 | |
| | | 1,315 | 1,75 | 2,34 ± 0,03 | 3,06 | 3,83 | |
| | | | | | | | |
| м-нитроанилин | 8,08 · 10⁻³ | 0,000 | 0,348 | 0,459 ± 0,001 | 0,591 | 0,751 | |
| | | 0,231 | 0,363 | 0,471 ± 0,001 | 0,612 | 0,772 | |
| | | 0,521 | 0,382 | 0,512 ± 0,002 | 0,665 | 0,847 | |
| | | 0,738 | 0,426 | 0,558 ± 0,006 | 0,740 | 0,94 | |
| | | 1,073 | 0,449 | 0,596 ± 0,004 | 0,783 | 1,00 | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| п-нитроанилин | 0,0923 | 0,000 | 0,856 | 1,01 ± 0,01 | 1,21 | 1,45 | |
| | | 0,258 | 0,949 | 1,13 ± 0,01 | 1,35 | 1,63 | |
| | | 0,504 | 1,063 | 1,26 ± 0,01 | 1,51 | 1,80 | |
| | | 0,744 | 1,16 | 1,38 ± 0,01 | 1,62 | 1,91 | |
| | | 0,934 | 1,33 | 1,56 ± 0,01 | 1,83 | 2,14 | |
| | | 1,119 | 1,51 | 1,78 ± 0,03 | 2,09 | 2,48 | |
| | | | | | | | |
| п-нитроанилин | 0,348 | 0,000 | 0,188 | 0,220 ± 0,001 | 0,264 | 0,317 | |
| | | 0,159 | 0,204 | 0,239 ± 0,001 | 0,285 | 0,338 | |
| | | 0,304 | 0,221 | 0,258 ± 0,001 | 0,310 | 0,364 | |
| | | 0,508 | 0,242 | 0,278 ± 0,001 | 0,327 | 0,393 | |
| | | 0,759 | 0,269 | 0,318 ± 0,001 | 0,374 | 0,432 | |
| | | 0,920 | 0,282 | 0,333 ± 0,001 | 0,403 | 0,475 | |
| | | 1,111 | 0,305 | 0,363 ± 0,002 | 0,424 | 0,496 | |

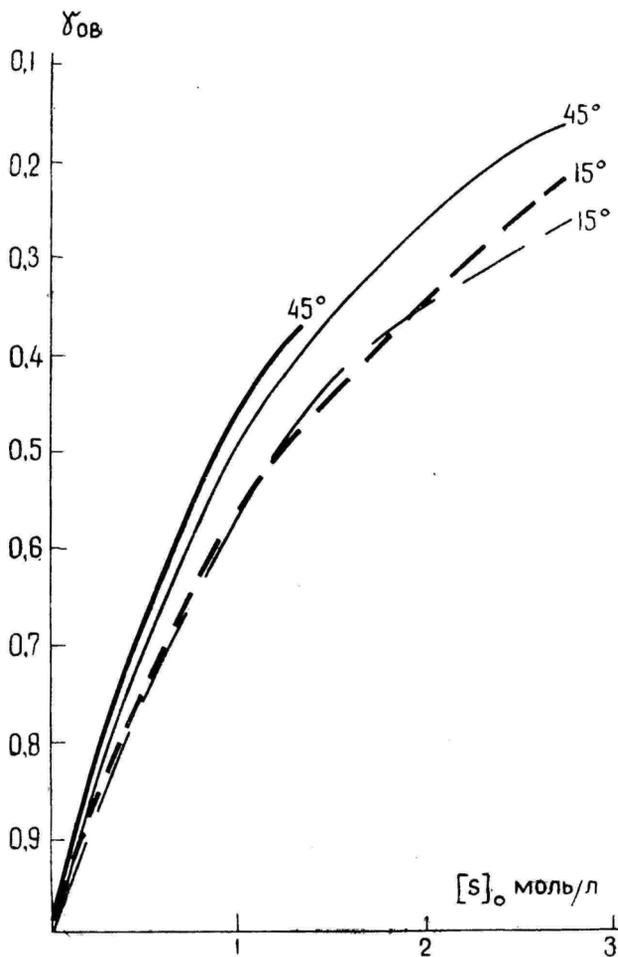
Продолжение табл. 7

| Индикатор | [HCl] ₀ моль/л | ацетон моль/л | Значения J при | | | |
|---------------|------------------------------|------------------|----------------|-------------|-------|-------|
| | | | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| о-нитроанилин | 0,923 | 0,000 | 1,20 | 1,37±0,02 | 1,51 | 1,68 |
| | | 0,250 | 1,32 | 1,47±0,02 | 1,64 | 1,82 |
| | | 0,478 | 1,42 | 1,60±0,02 | 1,81 | 1,98 |
| | | 0,758 | 1,64 | 1,86±0,03 | 2,08 | 2,27 |
| | | 1,020 | 1,82 | 2,08±0,02 | 2,33 | 2,56 |
| | | 1,245 | 2,02 | 2,31±0,04 | 2,58 | 2,88 |
| | | | | | | |
| о-нитроанилин | 2,31 | 0,000 | 0,265 | 0,304±0,002 | 0,345 | 0,385 |
| | | 0,189 | 0,286 | 0,328±0,003 | 0,372 | 0,415 |
| | | 0,385 | 0,312 | 0,357±0,004 | 0,403 | 0,449 |
| | | 0,633 | 0,345 | 0,397±0,005 | 0,466 | 0,498 |
| | | 0,818 | 0,365 | 0,416±0,006 | 0,471 | 0,521 |
| | | 1,017 | 0,395 | 0,452±0,006 | 0,507 | 0,570 |
| | | | | | | |

Табл. 8

**Растворимость п- и о-нитроанилинов в воде
и в водных растворах ацетона в зависимости от температуры**

| Растворенное соединение | ацетон моль/л | Растворимость (моль/л) · 100 | | | |
|----------------------------|------------------|------------------------------|-------|-------|-------|
| | | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| п-нитроанилин | 0,00 | 0,268 | 0,388 | 0,637 | 0,964 |
| | 0,68 | 0,396 | 0,647 | 1,085 | 1,61 |
| | 1,36 | 0,601 | 1,031 | 1,69 | 2,25 |
| | 2,72 | 1,29 | 2,68 | 4,03 | 7,17 |
| о-нитроанилин | 0,00 | 0,666 | 0,888 | 1,41 | 2,17 |
| | 0,68 | 0,975 | 1,413 | 1,94 | 3,69 |
| | 1,36 | 1,77 | 1,98 | 3,49 | 5,96 |
| | 2,72 | 3,17 | 5,63 | 7,34 | 8,44 |



Значения п- и о-нитроанилинов в системе вода-ацетон:
 — п-нитроанилин; - - - о-нитроанилин.

Единые нулевые коэффициенты активности непротонизованных форм п- и о-нитроанилинов определялись из растворимости [9]:

$$\gamma_{ов} = \frac{S_{0,в}}{S_{1,в}}, \quad (2)$$

где $S_{0,в}$ и $S_{1,в}$ — растворимости данного вещества в стандартном растворителе (в воде) и в нестандартном растворителе (смесь ацетона с водой) соответственно.

Насыщенные растворы индикаторов готовились длительным перемешиванием (1—4 часов) избытка индикатора с соответствующим растворителем. Сосуд с суспензией индикатора термостатировался с помощью ультратермостата ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Отбор проб производился путем всасывания исследуемого раствора в пипетку (через фильтр из ваты). Концентрация индикатора в растворе устанавливалась спектрофотометрически, используя значения $\epsilon_{\nu, \lambda}$ из таблиц 1—3. Растворимость п- и о-нитроанилинов в воде и в водных растворах ацетона характеризуется данными, приведенными в таблице 8. На рисунках 1 и 2 приведена зависимость $\gamma_{\text{ОВ}}$ от концентрации ацетона.

Обсуждение результатов

Допуская, что увеличение соотношения J , наблюдаемое в случае прибавления ацетона к водному раствору HCl , обусловлено уменьшением концентрации H_3O^+ за счет протонизации ацетона, можно определить численное значение константы основности ацетона исходя из зависимости $J = \varphi([\text{S}]_0)$. Тогда, согласно Гассу и Кольтгофу [1], эта зависимость может быть представлена в первом приближении уравнением

$$J = \frac{K_{a[\text{B}]}}{[\text{HCl}]_0} + \frac{K_{a[\text{B}]}}{K_{a[\text{S}]}} \frac{[\text{S}]}{[\text{HCl}]_0}, \quad (3)$$

где $K_{a[\text{B}]}$ и $K_{a[\text{S}]}$ — так называемые концентрационные константы основности индикатора (B) и ацетона (S) соответственно, отнесенные к стандартному состоянию водного раствора с данной $[\text{HCl}]_0 = \text{const}$. $[\text{HCl}]_0$ — стехиометрическая концентрация HCl в растворе и $[\text{S}]$ — концентрация непротонизованного ацетона в растворе. Уравнение (3) выведено при условии $[\text{HCl}]_0 = \text{const}$.

Из уравнения (3) вытекает, что при малых кислотностях, где $[\text{SH}^+] \ll [\text{S}]$ и, следовательно, $[\text{S}] \approx [\text{S}]_0$, зависимость $J = \varphi([\text{S}]_0)$ представляет собой уравнение прямой (3) в координатах J и $[\text{S}]_0$.

Данные, приведенные в таблице 7, показывают, что зависимость $J = \varphi([\text{S}]_0)$ действительно имеет в ряде случаев практически линейный характер до $[\text{S}]_0 \approx 1$ моль/л. Но при концентрациях ацетона $[\text{S}]_0 \leq 0,2$ моль/л можно рассматривать зависимость $J = \varphi([\text{S}]_0)$ во всех изученных случаях как линейную. Это обстоятельство позволяет на основе (3) вычислить значения $K_{a[\text{S}]}$, принимая при этом

$$K_{a[\text{B}]} = J'[\text{HCl}]_0, \quad (4)$$

где J' — значение соотношения J в водном растворе HCl , не содержащей ацетона.

Тогда на основе уравнений (3) и (4) мы получим:

$$K_{a[S]} = \frac{[S][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SH}^+]} = \frac{J'[S]_0}{J - J'} \quad (5)$$

Результаты расчета значений $K_{a[S]}$ согласно (5) с использованием данных из таблицы 7 приведены в таблице 9.

Табл. 9

Значения $K_{a[S]}$ по (5)

| Индикатор | $[\text{HCl}]_0$ моль/л | Значения $K_{a[S]}$ при | | | |
|---------------|----------------------------|-------------------------|------|------|------|
| | | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| м-нитроанилин | $2,30 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 | 2,8 | 2,8 | 3,2 |
| | $8,08 \cdot 10^{-3}$ | 2,8 | 3,5 | 2,8 | 3,7 |
| п-нитроанилин | 0,0923 | 2,4 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| | 0,348 | 1,8 | 1,7 | 1,8 | 1,9 |
| о-нитроанилин | 0,923 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 3,1 |
| | 2,31 | 2,1 | 2,1 | 2,2 | 2,2 |

Хотя вышеизложенный метод Гасса и Кольтгофа нашел некоторое применение [1, 2, 3], он страдает рядом недостатков: во-первых, он применим при условии $[\text{SH}^+] \ll [S]$, т. е. $[S] \approx [S]_0$;

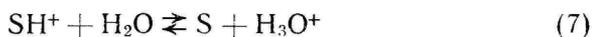
во-вторых, активность растворителя, использованного в качестве среды, принимается постоянной при прибавлении другого растворителя;

в третьих, все коэффициенты активности упущены, вместо активностей пользуются концентрациями.

Из упомянутых недостатков, на наш взгляд, наиболее существенным является последний (пренебрежение всеми коэффициентами активности). В силу этих обстоятельств следует иметь в виду, что результаты, полученные этим методом (см. таблицу 9), имеют весьма сомнительную ценность. Во всяком случае к ним следует относиться с большой осторожностью.

Вышеперечисленные недостатки метода Гасса и Кальтгофа могут быть устранены, если внести соответствующие дополнения

в уравнения (3) и (5). Для этого запишем константы реакций



в виде

$$K_1^* = \frac{a_{\text{B}}^* \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{a_{\text{BH}^+}^* \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \quad (8)$$

$$K_2^* = \frac{a_{\text{S}}^* \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{a_{\text{SH}^+}^* \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^*}. \quad (9)$$

Все активности (а также K_1^* и K_2^*) в уравнениях (8) и (9) обозначены индексами *, так как они отнесены к стандартному состоянию водного раствора HCl с постоянной концентрацией $[\text{HCl}]_0$.

Из уравнения (9) мы получим:

$$K_2^* a_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SH}^+]} \cdot \frac{f_{\text{S}} f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{SH}^+}} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (10)$$

Здесь (10) и в дальнейшем через γ обозначены коэффициенты активности, учитывающие т. н. первичный эффект среды, а через f_{S} , f_{SH^+} и т. д. — концентрационные коэффициенты активности [3, 9].

Аналогично из (8) получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_1^* a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{J} \cdot \frac{\gamma_{\text{BH}^+} f_{\text{BH}^+}}{\gamma_{\text{B}} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{B}} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (11)$$

но поскольку

$$K_1^* = J' \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^*} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} = J' \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]' \cdot f_{\text{B}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot f_{\text{BH}^+}}, \quad (12)$$

мы имеем, пренебрегая концентрационными коэффициентами активности (f_{B} , f_{BH^+} и $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{J'}{J} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^*} [\text{H}_3\text{O}^+]' \cdot \frac{\gamma_{\text{BH}^+}}{\gamma_{\text{B}} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (13)$$

Численные значения величин J , $a_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в выбранном стандартном состоянии обозначены через J' , $a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]' = [\text{HCl}]_0$.

Так как $[\text{HCl}]_0 = \text{const.}$,

$$[\text{SH}^+] = [\text{HCl}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (14)$$

и

$$[\text{S}] = [\text{S}]_0 - [\text{SH}^+] = [\text{S}]_0 - [\text{HCl}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+], \quad (15)$$

где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ дается уравнением (13).

Подставляя (13), (14) и (15) в (10), мы получим:

$$K_{\text{aS}}^* = K_2^* \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{\left\{ [\text{S}]_0 - [\text{HCl}]_0 \left(1 - \frac{J'}{J} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}} \cdot \frac{\gamma_{\text{BH}^+}}{\gamma_{\text{B}'\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \right\} J' a_{\text{H}_2\text{O}}^* \gamma_{\text{BH}^+} f_{\text{S}}}{\left(1 - \frac{J'}{J} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}} \cdot \frac{\gamma_{\text{BH}^+}}{\gamma_{\text{B}'\text{H}_3\text{O}^+}} \right) J a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'} \gamma_{\text{B}'\text{H}_3\text{O}^+} f_{\text{SH}^+}}. \quad (16)$$

Полученное уравнение (16) переходит в (5), если мы пренебрегаем всеми коэффициентами активности и принимаем $a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'} = 1$ и $[\text{S}] = [\text{S}]_0$. Таким образом, в уравнении (16) устранены недостатки, имеющиеся в уравнении (5), полученном методом Гасса и Кольгофа [1].

Но для определения значений K_{aS}^* по (16) требуются численные значения для всех входящих в (16) коэффициентов активности, а также для $a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}$. В результате обработки литературных данных [10] о парциальных давлениях паров ацетона и воды над системой ацетон-вода мы пришли к выводу, что при температурах $15 \div 45^\circ \text{C}$ в интервале $0 < [\text{S}]_0 < 1,5$ моль/л отношение $a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}$ = 1,00 \div 1,10. Что касается коэффициентов активности, входящих в (16), то их численные значения неизвестны. В связи с этим мы были вынуждены применять приближенный метод расчета, заключающийся в том, что вместо K_{aS}^* (16) при различных значениях $[\text{S}]_0$ вычислялись величины

$$L_{\text{S}} = \frac{\left\{ [\text{S}]_0 - [\text{HCl}]_0 \left(1 - \frac{J'}{J} \right) \right\} J'}{J - J'}. \quad (17)$$

Уравнение (17) отличается от (5) только тем, что принимается во внимание протонизация сольвента (S). При графическом экстраполировании полученных значений L_{S} до $[\text{S}]_0 = 0$ можно определить K_{aS}^*

$$\lim_{[\text{S}]_0 \rightarrow 0} L_{\text{S}} = K_{\text{aS}}^*, \quad (18)$$

так как

$$\lim_{[\text{S}]_0 \rightarrow 0} \frac{\gamma_{\text{BH}^+}}{\gamma_{\text{B}'\text{H}_3\text{O}^+}} = \lim_{[\text{S}]_0 \rightarrow 0} \frac{\gamma_{\text{BH}^+} f_{\text{S}}}{\gamma_{\text{B}'\text{H}_3\text{O}^+} f_{\text{SH}^+}} = \lim_{[\text{S}]_0 \rightarrow 0} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}} = 1. \quad (19)$$

Полученные согласно (18) значения K_{aS}^* можно привести к единому стандартному состоянию, в качестве которого принимается бесконечно разбавленный водный раствор,

$$K_{aS}^0 = K_{aS}^* \frac{h_0}{[HCl]_0} \quad (20)$$

при условиях

$$\frac{\gamma_{OS}}{\gamma_{OSH^+}} = \frac{\gamma_{OB}}{\gamma_{OBH^+}} = 1 \quad (21)$$

и

$$\gamma_{OH^+} = f_{H_2O^+} = \frac{h_0}{[HCl]_0} \quad (22)$$

K_{aS}^0 — константа основности основания S в едином стандартном состоянии, h_0 — кислотность среды согласно Гаммету [11].

Результаты обработки данных, имеющихсся в таблице 7, согласно (17), (18) и (20) приведены в таблице 10. Численные значения h_0 для водных растворов HCl взяты из работ [12, 13, 14].

Табл. 10

Значения константы основности ацетона согласно (17), (18), (20)

| Индикатор | [HCl] ₀ моль/л | Значения K_{aS}^0 при | | | |
|--|------------------------------|-------------------------|------|------|------|
| | | 15°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| м-нитроанилин | $2,30 \cdot 10^{-3}$ | 2,4 | 3,0 | 3,0 | 3,3 |
| | $8,08 \cdot 10^{-3}$ | 2,2 | 3,1 | 2,7 | 3,0 |
| п-нитроанилин | 0,0923 | 1,9 | 1,6 | 1,9 | 1,6 |
| | 0,348 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 2,1 |
| о-нитроанилин | 0,923 | 2,0 | 2,6 | 2,5 | 3,3 |
| | 2,31 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Средние значения K_{aS}^0 | | 1,98 | 2,36 | 2,34 | 2,66 |
| Значения K_{aS}^0 , полученные методом электропроводности [15] | | 4,06 | 4,74 | 5,47 | 6,26 |

Значения K_{aS}^0 , приведенные в таблице 10, в среднем в два раза меньше значений K_{aS}^0 , полученных методом электропроводности [15]. Кроме того, при $[HCl]_0 = 2,31$ моль/л были получены значения $K_{aS}^0 < 0.1$. Пока этот факт может быть объяснен только допущением, что в условиях значительной протонизации ацетона ($H_0 = -0,7$) использованный приближенный метод расчета неприменим.

В экспериментальной части работы определялись единые нулевые коэффициенты активности γ_{0B} для п- и о-нитроанилинов в системе вода-ацетон до $[S]_0 \leq 2,7$ моль/л. Допуская, что $\gamma_B = \gamma_{0B}$, можно внести соответствующие численные значения γ_B в уравнение

$$L_{S,\gamma} = \frac{[S]_0 - [HCl]_0 \left(1 - \frac{J'}{J\gamma_B}\right)}{\frac{J\gamma_B}{J'} - 1}, \quad (23)$$

полученное аналогично (17). При вычислении L_S по (17) принимается

$$\frac{\gamma_{BH^+} \cdot a_{H_2O}^*}{\gamma_B \gamma_{H_3O^+} a_{H_2O}^{*'}} = 1 \quad (24)$$

и

$$\frac{f_S \gamma_{BH^+} a_{H_2O}^*}{f_{SH^+} \gamma_B a_{H_2O}^{*'}} = 1. \quad (25)$$

Аналогично при вычислении $L_{S,\gamma}$ по (23) принимается

$$\frac{\gamma_{BH^+} a_{H_2O}^*}{\gamma_{H_3O^+} a_{H_2O}^{*'}} = 1 \quad (26)$$

и

$$\frac{\gamma_{BH^+} f_S a_{H_2O}^*}{f_{SH^+} a_{H_2O}^{*'}} = 1. \quad (27)$$

Следует ожидать, что при $[S]_0 > 0$ условие (26) выполняется лучше, чем (24), так как BH^+ и H_3O^+ являются оба одинаково заряженными частицами. Но такое уточнение при вычислении K_{aS}^0 не дало положительного результата: оказалось, что во всех изученных случаях $J'/J\gamma_B \geq 1$. Так, например, при $15^\circ C$ $1,02 \leq J'/J\gamma_B \leq 1,25$ и при $45^\circ C$ $1,1 \leq J'/J\gamma_B \leq 1,6$ (для

интервала $0 \leq [S]_0 \leq 1,3$ моль/л. В связи с этим пришлось отказаться от применения $L_S \gamma$ (23), так как во всех случаях $L_S < 0$, что не имеет физического смысла. Этот факт еще раз подчеркивает необходимость принять во внимание все коэффициенты активности при вычислении K_{as}^* ; допущения (24) и (25) имеют, по-видимому, грубо приближенный характер в изученном интервале значений $[S]_0$.

Имея в виду (26) и $J'/J_{pB} \geq 1$, можно сделать вывод, что в условиях наших экспериментов не происходило заметной протонизации ацетона. Такой вывод как будто бы противоречит результатам работ [7, 15, 16], где показано, что ацетон имеет $pK_{as}^0 \geq -1$. Однако в сообщении [17] предложена гипотеза о ступенчатой протонизации ацетона. Согласно этой точке зрения в условиях наших экспериментов образуются практически лишь частицы $S \cdot H_3O^+ \cdot nH_2O$. Если допустить, что эти частицы в равновесии (6) не отличаются от H_3O^+ (или $H_3O^+ \cdot nH_2O$), тогда в связи с (26) становится понятным, почему $J'/J_{pB} \geq 1$. Но в таком случае неизбежно вытекает, что экспериментальный материал, изложенный в настоящей работе, не может характеризовать равновесие между $H_3O^+ \cdot nH_2O$ и $S \cdot H_3O^+ \cdot nH_2O$ и, следовательно, нет никаких оснований для вычисления значений K_{as} по этим данным.

Выводы

1. Исследовалось влияние малых добавок ацетона на протонизацию м-, п- и о-нитроанилинов в водных растворах HCl. Измерения производились в широком диапазоне концентраций HCl (от $2,3 \cdot 10^{-3}$ до 2,3 моль/л) и при 15, 25, 35 и 45° С.

2. Исследовалась растворимость п- и о-нитроанилинов в воде и в водных растворах ацетона ($[S]_0 \leq 2,7$ моль/л) при 15, 25, 35 и 45° С.

3. Полученный экспериментальный материал не позволяет однозначно решить вопрос о том, можно ли на основе использованной экспериментальной методики характеризовать основность ацетона в данных условиях. Обсуждение возможности вычисления K_{as} ацетона из полученных экспериментальных данных привело к значениям K_{as} , довольно близким к литературным. Но, с другой стороны, весь рост соотношения $J = [B]/[BH^+]$ индикаторов может быть истолкован как результат увеличения растворимости использованных индикаторов при прибавлении ацетона.

Авторы выражают глубокую благодарность доценту В. А. Пальму за обсуждение настоящей работы, а также Л. Соколову и А. Иевевре за участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guss, L. S., Kolthoff, J. M., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1494, (1940).
2. Измайлов Н. А., Александров В. В., ЖФХ, **31**, 2619, (1957).
3. Измайлов Н. А., Александров В. В., Иванова Е. Ф., Труды Химического факультета и Научно-исследовательского Института химии Харьковского гос. университета, **18**, 6, (1957).
4. Кыргызсаар А., Пальм В., Ученые записки Тартуского гос. университета, **95**, 3, (1960).
5. Bgaude, E. A., Stegn, E. S., J. Chem. Soc., **1948**, 1976.
6. Salomaa, P., Acta Chem. Scand., **11**, 125, (1957).
7. Халдна Ю. Л., Ученые записки Тартуского гос. университета, **95**, 66, (1960).
8. Маймвере В., Халдна Ю., Ученые записки Тартуского гос. университета, **95**, 79, (1960).
9. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского гос. университета, Харьков (1959).
10. Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Госхимиздат, Ленинград (1957).
11. Hammett, L. P., Deuyur, A. J., J. Am. Chem. Soc., **54**, 279, (1934).
12. Винник М. И., Круглов Р. Н., Чирков Н. М., ЖФХ, **30**, 827, (1956).
13. Гельбштейн А. Н., Щеглова Г. Г., Темкин М. И., ДАН СССР, **107**, 108, (1956).
14. Bell, R. P., Dowding, A. L., Noble, J. A., J. Chem. Soc., **1955**, 3106.
15. Халдна Ю. Л., Пальм В. А., ДАН СССР, **135**, 667 (1960).
16. Халдна Ю. Л., Тальвик А. И., Пальм В. А., ДАН СССР, **126**, 119, (1959).
17. Халдна Ю. Л., Пальм В. А., Тальвик А. И., ЖФХ, (в печати).

Поступило 11 V 1961

VÄIKESTE ATSETOONI LISANDITE MÕJUST NITROANILIINIDE PROTONISATSIOONILE SOOLHAPPE LAHUSTES

Ü. Haldna, L. Ploom, A. Maaroo

Resümee

Spektrofotomeetriliselt jälgiti väikeste atsetooni lisandite ($[S]_0 < 1,3 \text{ M}$) mõju m-, p- ja o-nitroaniliinide protonisatsioonile soolhappe lahustes. HCl kontsentratsioon varieerus piirides $2,3 \cdot 10^{-3} \div 2,3 \text{ M}$. Töö teostati 15, 25, 35 ja 45° C juures.

Mõõdeti p- ja o-nitroaniliinide lahustuvust vees ja atsetooni vesilahustes kuni $[S]_0 \leq 3,4 \text{ M}$; tulemustest arvutati vastavad aktiivsuskoeffitsiendid γ_{OVB} .

Saadud katseandmed võimaldavad kahesugust interpretatsiooni.

1. Juhul kui indikaatori protonisatsiooni aste kahaneb atsetooni protonisatsiooni tõttu, on võimalik saadud andmete alusel

iseloomustada atsetooni aluselisust; käesolevas töös on tuletatud täpsustatud seosed vastavateks arvutusteks ning kontrollitud nende rakendatavust. Saadud atsetooni K_{as} väärtused on küllaltki lähedased varem teada olevatele atsetooni K_{as} väärtustele.

2. Täheldatud indikaatori protonisatsiooni astme kahanemist on võimalik seletada ka ainult indikaatori lahustuvuse suurenemisega atsetooni lisandite mõjul, kusjuures atsetooni protonisatsioonist tingitud efekt ei etenda märkimisväärset osa. Sel juhtumil ei ole võimalik saadud katseandmete alusel iseloomustada atsetooni aluselisust.

A STUDY OF THE ACIDITY IN THE SYSTEM

$H_2O-HCl-CH_3COCH_3$

Ü. Haldna, L. Ploom, A. Maaroo

Summary

The influence of the small amounts of acetone on the protonization of m-, p- and o-nitroanilines in the system H_2O-HCl has been measured at different concentrations of HCl and various temperatures. The solubilities of p- and o-nitroanilines in water and in water-acetone mixtures (about 20% acetone) have been measured at 15, 25, 35 and 45° C.

The results have been discussed for the calculation of the basicity constant of acetone. The possibility is considered that the change in the value of indicator ratio $[B]/[BH^+]$ in acetone-water mixtures, compared with pure water solutions, is the consequence of the increasing solubility of the non-protonized indicators in acetone-water mixtures.

О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЭТИЛАЦЕТАТА

А. Тальвик, А. Мей

Лаборатория химической кинетики и катализа

В обычных условиях скорость реакции гидролиза сложных эфиров определяется уравнением первого порядка независимо от истинного механизма.

В ацетоне с эквимолекулярной концентрацией воды скорость реакции пропорциональна концентрации воды [1]. Следовательно, реакция гидролиза является бимолекулярной.

Механизм типа А-2 хорошо согласуется с экспериментальным фактом, что введение в кислоту электроотрицательного заместителя приводит к увеличению скорости гидролиза [2—3]. На основе этого механизма объясняется также большее значение энергии активации кислотного гидролиза по сравнению со щелочным [2]. Исходя из механизма А-2 Тафтом [5] предложен метод определения индукционных констант заместителей в смеси органический растворитель — вода, универсальность которых можно считать критерием правильности механизма А-2.

С другой стороны данные, полученные в сильноокислых средах, хорошо подчиняются закономерностям, принятым для мономолекулярных реакций [6].

Экспериментальная часть

Полученные нами ранее [6] данные заметно отличаются от приведенных Беллом [7] и Саломая [8]. Можно предполагать, что это является следствием несоблюдения закона Ламберта-Беера. Проверка такого допущения производилась в 5,32 и 11,5 молярных растворах H_2SO_4 как для этилацетата, так и уксусной кислоты. (Оптическая плотность растворов этилацетата разных концентраций определялась путем экстраполяции кинетических кривых гидролиза к моменту начала реакции.) Отличная прямолинейная зависимость оптической плотности от кон-

центрации реагентов (рис. 1) свидетельствует о соблюдении закона Ламберта-Бееера.

Нами была измерена скорость кислотного гидролиза этилацетата в растворах HClO_4 при разных температурах. Использо-

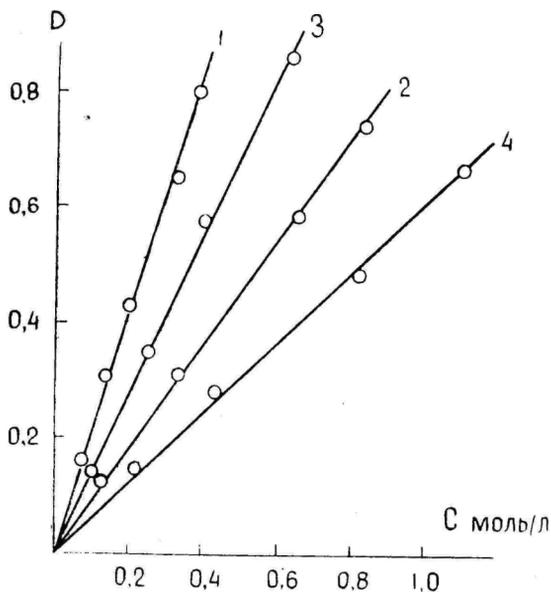


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от концентрации этилацетата и уксусной кислоты: 1 — EtOAc в 5,32, 2 — EtOAc в 11,50, 3 — AcOH в 5,32 и 4 — AcOH в 11,50 молярном растворах H_2SO_4 .

зовалась разработанная [6] и проверенная нами методика спектрофотометрического контроля за ходом реакции. Результаты обработки экспериментальных кинетических кривых приведены в табл. 1.

Истинная константа скорости k_0 и pK_a в системе $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (если кажущуюся энергию активации для разбавленного раствора принять равной 16400 кал. [10—12]) определяются следующими уравнениями:

$$\lg k_0 \approx 6,4 - \frac{13000}{4,574T} \quad (1)$$

и

$$pK_a \approx \frac{7,8}{4,574} - \frac{3400}{4,574T} \quad (2)$$

Табл. 1

| C_{HClO_4} моль/л | $-H_0$ при 25°C [9] | $t^\circ C$ | $k_1 \cdot 10^4$ | $-\lg k_1$ |
|------------------------|------------------------|-------------|------------------|------------|
| 0,75 | 0,04 | 25 | 1,28 | 3,89 |
| 2,40 | 0,96 | 25 | 3,09 | 3,51 |
| 4,88 | 2,17 | 25 | 5,44 | 3,26 |
| 6,00 | 2,84 | 15 | 2,88 | 3,54 |
| | | | 6,40 | 3,19 |
| | | 25 | 6,05 | 3,22 |
| | | 35 | 12,8 | 2,89 |
| 7,80 | 4,19 | 25 | 7,65 | 3,14 |
| 8,03 | 4,35 | 15 | 4,30 | 3,37 |
| | | 25 | 9,60 | 3,02 |
| | | 35 | 17,7 | 2,75 |
| 9,82 | 5,65 | 25 | 5,24 | 3,28 |
| 9,90 | 5,72 | 15 | 2,62 | 3,58 |
| | | 25 | 6,90 | 3,16 |
| | | | 7,94 | 3,10 |
| | | 35 | 16,4 | 2,89 |

В системе $H_2SO_4 + H_2O$ ($E_{каж.} = 16\ 400$ кал):

$$\lg k_0 = 8,90 - \frac{16\ 200}{4,574T} \quad (3)$$

и

$$pK_a = -\frac{3,66}{4,574} - \frac{200}{4,574T} \quad (4)$$

Нами была также измерена скорость гидролиза ацетала в системе диоксан — вода. Использовалась спектрофотометрическая методика. Рабочая длина волны — 278 μ . Результаты измерений приведены в таблице 2.

Табл. 2

| С диоксан % | 15°C | | 25°C | | 35°C | | 45°C | |
|----------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|
| | $k \cdot 10^3$ | $-\lg k$ | $k \cdot 10^3$ | $-\lg k$ | $k \cdot 10^3$ | $-\lg k$ | $k \cdot 10^3$ | $-\lg k$ |
| 0 | 1,92 | 2,71 | 6,86 | 2,16 | 22,0 | 1,66 | | |
| 20 | 1,20 | 2,92 | 4,10 | 2,39 | 12,4 | 1,91 | | |
| 40 | 0,53 | 3,28 | 1,85 | 2,73 | 5,75 | 2,41 | | |
| 60 | | | 0,74 | 3,13 | 2,40 | 2,62 | 7,60 | 2,12 |
| 80 | | | 0,41 | 3,39 | 1,39 | 2,86 | 4,20 | 2,38 |
| 90 | | | 0,42 | 3,36 | 1,46 | 2,85 | 4,28 | 2,37 |
| 95 | | | 0,68 | 3,21 | 2,00 | 2,69 | 5,90 | 2,23 |

Если в данных условиях примем основной постулат Гаммета, то ввиду мономолекулярности реакции

$$\frac{k_I}{k_0[H^+]} = \frac{h_0}{[H^+]} \quad (5)$$

(k_I — наблюдаемая константа скорости, k_0 — мономолекулярная константа скорости в стандартных условиях).

Значения обеих величин (приняв для гидролиза ацеталя стандартным состоянием 0,00493 молярный водный раствор HCl) приведены в таблице 3.

Табл. 3

| С диоксан % | $k_I/k_0[H^+]$ | $h_0/[H^+]^{14/}$ |
|----------------|----------------|-------------------|
| 0 | 1,00 | 0,978 |
| 20 | 0,575 | 0,537 |
| 40 | 0,262 | 0,214 |
| 60 | 0,109 | 0,059 |
| 80 | 0,063 | 0,041 |
| 90 | 0,066 | 0,081 |

Разность двух величин незначительна, и любая из них может служить приближенной количественной мерой кислотности в системе диоксан — вода.

Обсуждение

Принципиальное отличие функции кислотности от других способов измерения кислотных свойств среды заключается в возможности учитывать влияние коэффициентов активности всех частиц, входящих в уравнение скорости мономолекулярной реакции. Исходя из этого можно предположить, что скорость только мономолекулярных реакций является строго количественной функцией кислотности среды.

Предположение о мономолекулярности гидролиза этилацетата [6] не противоречит вышеизложенным данным, свидетельствующим о бимолекулярности реакции в смесях вода—органический растворитель [15, 16], поскольку инверсия механизма (мономолекулярна в средах с высокой диэлектрической постоянной и бимолекулярна — с низкой) согласуется с основными положениями теории растворов [17].

Нами были обработаны результаты кинетических измерений гидролиза ряда сложных эфиров в водной среде [12, 18]. Используя определенные Тафтом [16] в смеси ацетон-вода стерические константы замещения E_s для водной среды, мы получили линейную зависимость

$$\lg k/k_0 \approx E_s. \quad (6)$$

Это означает, что гидролиз всех этих сложных эфиров, в том числе и этилацетата, протекает в водном растворе по бимолекулярному механизму.

Следовательно, инверсия должна произойти при переходе от воды к концентрированным растворам кислот. Однако, если k_0 в концентрированных растворах действительно характеризуют истинную скорость мономолекулярного превращения и уравнение

$$k = \frac{k_0 \cdot h_0}{K_a + h_0} \quad (7)$$

зависимость наблюдаемой мономолекулярной константы скорости от свойств среды в случае мономолекулярного процесса, реакция оказалась бы мономолекулярной и при бесконечных разбавлениях.

Кажется вероятным, что реакция гидролиза этилацетата как в чистой воде, так и в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ бимолекулярна. В таком случае, исходя из хорошей применимости (7), должно соблюдаться соотношение

$$\frac{i_{\text{BH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{i_{\neq}} = \text{const.}, \quad (8)$$

что находится в качественном согласии с экспериментальными фактами, свидетельствующими об увеличении скорости реакции между ионом и нейтральной молекулой при значительной ионной силе раствора [17].

Из приведенных соображений вытекает недостаточность кинетического анализа в качестве критерия механизма кислотно-каталитической реакции, так как моно- и бимолекулярные реакции могут описываться одним и тем же макрокинетическим законом [7].

В системе диоксан-вода скорость гидролиза этилацетата не описывается функцией кислотности [10] (рис. 2).

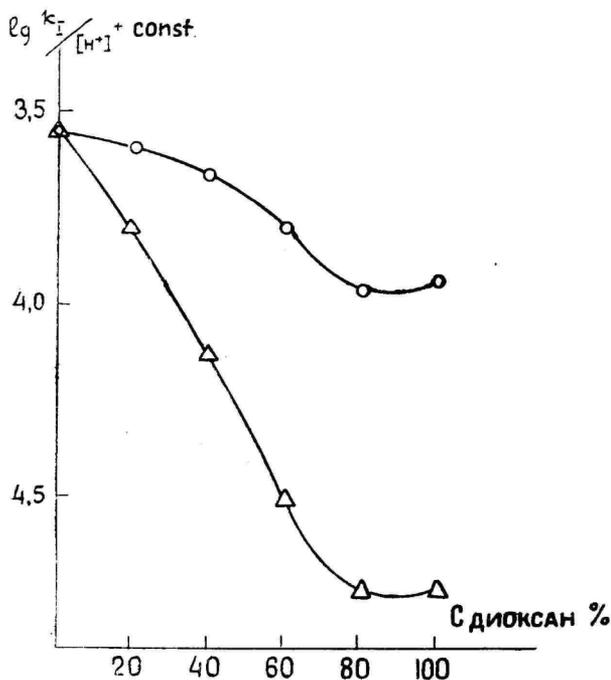


Рисунок 2. Зависимость констант скоростей гидролиза от состава смеси диоксан — вода при 35°C:
 Δ-ацеталь, ●-этилацетат.

Следовательно, в этих условиях моно- и бимолекулярные механизмы различимы.

Результаты исследования кинетики гидролиза сложных эфиров (как в растворах сильных кислот, так и в смеси диоксан—вода) могут объясняться возможностью специфической сольватации протонизованного эфира водой.

Относительная стабильность



привела бы к отклонению наблюдаемой скорости гидролиза от пропорциональности с средней активностью воды (в согласии с экспериментальными данными) до тех пор, пока сольватная оболочка не нарушена.

Следует отметить аналогичную проблему в случае гидролиза амидов кислот, где Лейстен [19] с сотрудниками показал, что в данном случае изменение скорости зависит от свойств среды, а не от характера соединений.

Выводы

1. Измерена скорость кислотного гидролиза этилацетата в растворе HClO_4 от 0,75 до 10 молярного и ацетала в системе диоксан—вода от 0 до 95% (по объему) диоксана, используя спектрофотометрическую методику.

2. Показано, что в водных растворах скорость данных моно- и бимолекулярных кислотнокаталитических реакций описывается одной и той же закономерностью, в системе диоксан—вода — разными.

3. Выдвинуто предположение, что такое явление может объясняться специфической сольватацией протонизованного карбонильного соединения.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность В. Пальму и Ю. Халдна за ценные указания в интерпретации полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedemann, H. G., Elmore, B. V., J. Am. Chem. Soc., **63**, 864 (1941).
2. Newling, W. B. S., Hinshelwood, C. N., J. Chem. Soc., **1936**, 1357.
3. Davies, G., Evans, P., J. Chem. Soc., **1940**, 339.
4. Pekkarinen, L., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A II** **62** (1954).
5. Taft, R. W. Jr., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3120 (1952).
6. Тальвик А. И., Пальм В. А., ЖФХ, **33**, № 6, 1214 (1959).
7. Bell, R. D., Dowding, A. L., Noble, J. A., J. Chem. Soc., **1955**, 3106.
8. Salomaa, P., Suomen Kemistilehti, **B** **32**, 81 (1959).
9. Long, F. A., Paul, M. A., Chem. Revs., **57**, 1 (1957).
10. Nair, P. M., Anantakrishnan, S. V., Proc. Indian Acad. Sci., **32**, 85 (1950).
11. Price, O. R., Gorin, G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1749 (1953).
12. Tommila, E., Hella, A., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A II**, **Chemica**, **53** (1954).

13. Kreevoy, M. M., Taft, R. W. Jr., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5596 (1955).
14. Brande, E. A., Stern, E. S., J. Chem. Soc., **1948**. 1976.
15. Hine, J., Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Co., New York, Toronto, London, 1956.
16. Taft, R. W. Jr., 13 глава в книге: Newman, M. S., Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley and Sons., New York, Chapman and Hall, London 1956.
17. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М., 1948.
18. Tommila, E., Hietala, S., Nyркиö, J., Suomen Kemistilehti, **B 28**, 143 (1955).
19. Duffy, J. A., Leisten, J. A., J. Chem. Soc., **1960**, 853.

Поступило 24 IV 1961

ETÜÜLATSETAADI HAPPELISE HÜDROLOÜSI MEHCHANISMIST

A. Talvik, A. Mei

Resümee

Mõõdeti etüülatsetaadi ja dietüülatsetaali happelise hüdrolüüsi kineetikat vastavalt $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ja $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{—H}_2\text{O}$ segudes.

Näidati, et mono- ja bimolekulaarsete happekatalüütiliste reaktsioonide kiirus vesilahustes on kirjeldatav sama seaduspärasusega, süsteemis $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ — erinevate seaduspärasustega.

Oletatakse, et saadud tulemused on seletatavad protoniseeritud karbonüülühendi spetsiifilise solvatatsiooniga vee molekulide poolt.

ON THE MECHANISM OF THE ACID-CATALYZED HYDROLYSIS OF ETHYL ACETATE

A. Talvik and A. Mei

Symmary

The kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of ethyl acetate in HClO_4 solution and of acetate in various dioxane-water mixtures is determined.

Although the tetrahedral addition intermediate must be formed, the rate constant of the hydrolysis of ethyl acetate in HClO_4 and H_2SO_4 solutions is represented by the equation

$$k = \frac{k_o h_o}{K_a + h_o}$$

in contradiction to the theory of acid catalysis.

The solvent effect on the rate constant of hydrolysis of acetate in dioxane-water mixtures is shown to be approximately represented by h_o . The solvent effect on the rate constant of hydrolysis of ethyl acetate in this mixture is not represented by h_o .

On the basis of present data these acid-catalyzed A-1 and A-2 reactions are to be distinguished only in dioxane-water mixtures, but not in solutions of strong acid in water.

It is assumed that the observed solvent effects can be explained on the basis of specific interaction between the water molecules of the solvent and the protonated carbonylic compound.

ОТНОСИТЕЛЬНО ПРОТОНИЗАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕХАНИЗМА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В. Пальм, Ю. Халдна, А. Тальвик, А. Мей

Лаборатория химической кинетики и катализа

В области исследования протолитического равновесия между карбонильными соединениями и кислотами имеется ряд противоречивых данных. Так, например, путем использования метода электропроводностей для ацетона было получено $pK_a \approx -0,5$ [1]. Это значение pK_a согласуется с данными по исследованию кинетики кислотной энолизации ацетона [2, 3] и подтверждает, что медленной стадией этой реакции является взаимодействие между протонизованной формой ацетона и основанием. При $H_0 \leq -2$ практически весь ацетон присутствует в виде реакционноспособной формы, которая рассматривалась нами, как его сопряженная кислота. Однако этому противоречат результаты измерения ультрафиолетовых спектров ацетона в кислых средах [4]. При кислотностях $H_0 \geq -5,5$ спектр изменяется мало (сдвиг максимума) [3, 4], однако в интервале $-6 \geq H_0 \geq -8$ полоса поглощения карбонильной группы (около 260μ) постепенно пропадает. Если предположить, что это является следствием протонизации ацетона, то это приводит к значению $pK_a = -7,2$ [4]. Спектрофотометрическое значение pK_a для ацетофенона равно также $-6,03$ [5].

Такое же положение имеет место в случае этилацетата. Из данных по кинетике гидролиза (спектрофотометрическая методика) при больших кислотностях в водной H_2SO_4 было получено значение $pK_a = -0,92$ [6]. Эти экспериментальные данные подтверждены путем использования интерферометрической методики и в смесях $H_2O - HClO_4$ [7]. Однако в интервале $0 > H_0 > -2$ коэффициент погашения этилацетата при $\lambda = 220 \mu$ изменяется мало [6, 7].

Скорость гидролиза этилацетата не зависит от состава среды в интервале концентрации H_2SO_4 от 40,0 до 72% ($-2,33 > H_0 > -5,98$), что было интерпретировано как доказательство истинной мономолекулярности распада протонизованной формы

этилацетата [6]. Однако, с другой стороны, данные о зависимости константы скорости гидролиза сложных эфиров $R\text{-COOC}_2\text{H}_5$ от их строения в разбавленных водных растворах минеральных кислот говорят за то, что в активированном комплексе углерод находится в I-ом валентном состоянии, так как $\lg k/k_0$ находится в линейной зависимости не от индукционной константы σ^* Тафта [8] для заместителя R , а от величины стерической константы E_s Тафта [8] этого заместителя (см. рис. 1)

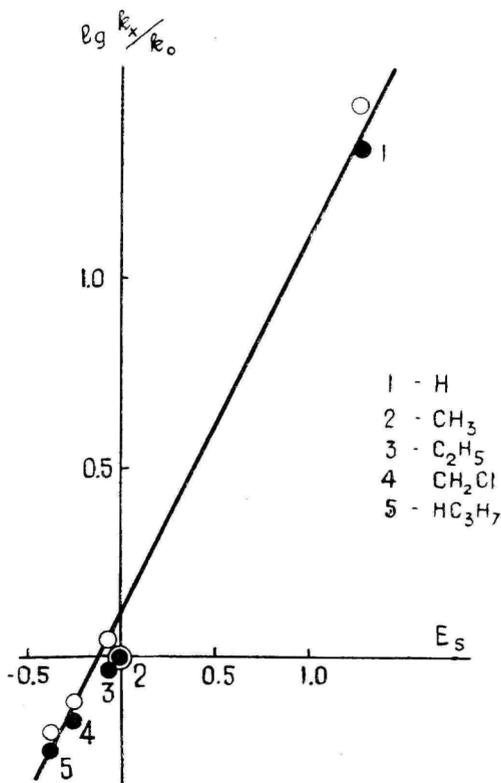


Рисунок 1. Зависимость $\lg k_x/k_0k_0$, где k_x — каталитическая константа кислотного гидролиза эфира $X\text{-COOC}_2\text{H}_5$ и k_0 — то же для этилацетата, в разбавленных водных растворах минеральных кислот от стерической констант заместителей E_s Тафта; \circ — при 25° С и \bullet — при 50° С.

[7]. Следовательно, нуклеофильная атака воды на карбонильный углерод происходит не после медленной стадии реакции, как это должно иметь место в случае мономолекулярного механизма. Поскольку наблюдаемая мономолекулярная константа скорости гидролиза этилацетата описывается во всем интервале

$+0,73 > H_0 > -5,98$ формулой $k = k_0 h_0 / h_0 + K_a$ [6, 7], изменение механизма реакции где-либо в этом интервале является мало вероятным. Однако, как показало произведенное нами измерение кинетики этой реакции при еще больших кислотностях, при $H_0 < -6$ константа скорости начинает довольно резко расти при увеличении кислотности (см. рис. 2). Этот результат также

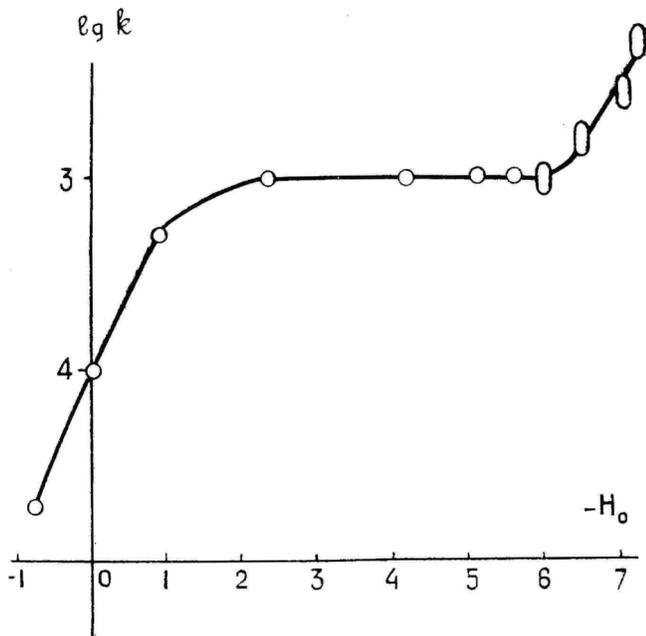
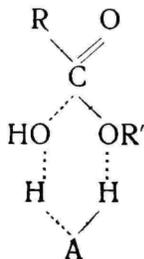


Рисунок 2. Зависимость логарифма константы скорости (в сек⁻¹) гидролиза этилацетата от функции кислотности H_0 в системе $H_2SO_4 - H_2O$ при 25° С.

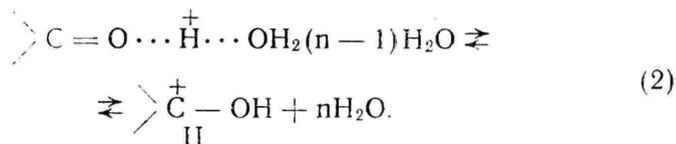
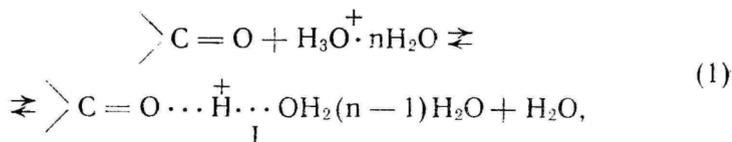
противоречит предположению об истинной мономолекулярности лимитирующей стадии.

Кроме того, некоторые авторы [9] считают, что активированное состояние в случае реакции кислотного гидролиза сложных эфиров представляет собою шестичленный цикл вида



где АН — кислота-катализатор. Считается, что эта точка зрения подтверждается наличием общего кислотного катализа и связана с пропорциональностью скорости реакции не с функцией кислотности H_0 , а концентрацией кислоты [9].

Все указанные взгляды и факты могут быть объединены в рамках единой гипотезы, как бы противоречивыми они не показались на первый взгляд. Для этого следует принимать следующий механизм протонизации карбонильных оснований:

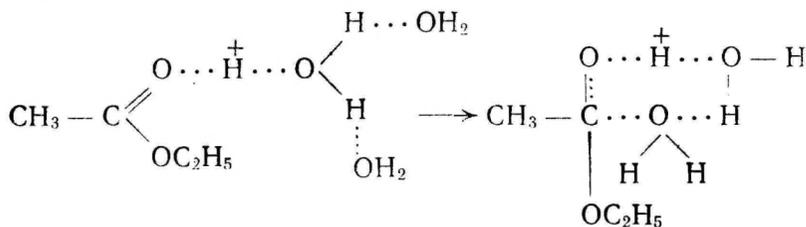


Процесс (1) осуществляется при умеренных кислотностях. Образующиеся гидратированные частицы характеризуются связями между протонами и кислородами карбонила и воды, которые могут быть грубо характеризованы как промежуточные между водородными и ковалентными. Этим объясняется резкое увеличение химической активности карбонильного соединения при «протонизации» по схеме (1) (каталитический эффект). Образующиеся частицы могут иметь механизм передачи протона, аналогичный гидратированному иону H_3O^+ , что является причиной наблюдаемой нами относительно большой подвижности этих частиц в противоположность протонизованным формам о- и п-нитроанилинов [1]. Процесс (1) не должен привести

к исчезновению ультрафиолетовой полосы поглощения $>C=O$ ($n \rightarrow \pi^*$ переход) вследствие отмеченного промежуточного характера связи $=O \cdots \overset{+}{N}$. Заметим еще, что ионы I могут рассматриваться как сольватированные ионы гидроксония, в которых одна молекула воды заменена карбонильным основанием. В связи с этим можно допустить, что $n = 3$ [4].

При умеренных кислотностях равновесие (2) полностью смещено влево. Ионы $=C^+ - OH$ образуются в заметной степени только в концентрированном H_2SO_4 вследствие резкого падения активности воды. Образующая по (2) протонизованная частица является аналогом иона карбония и не содержит карбонильной группы, что находится в согласии с указанными спектральными данными. Эта частица должна обладать также и большей реак-

ционной способностью, чем можно объяснить «загиб» вверх кривой зависимости $\lg k$ от H_0 на рис. 2. Из приведенной схемы следует, что такое увеличение реакционной способности обусловлено не увеличением кислотности, а падением активности воды. Независимость скорости реакции гидролиза этилацетата от концентрации воды в широком интервале может быть объяснено путем допущения, что вода, атакующая карбонильный углерод, берется из числа $n - 1$ молекул, входящих в состав гидратированной протонизованной частицы, что должно привести к первому порядку реакции. При этом в процессе активации должен образоваться шестичленный цикл:



Выделение молекул воды в процессе (1) является причиной, почему указанное равновесие должно количественно следовать функции кислотности H_0 Гамметта [1, 3].

Таким образом, принимая указанную гипотезу о механизме протонизации карбонильных оснований, можно с единой точки зрения объяснить все приведенные факты. При этом нет необходимости полностью отвергнуть ни одну из точек зрения на механизм кислотно-каталитических реакций с участием карбонильных оснований в качестве реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А., Халдна Ю. Л., ДАН СССР, **135**, 667 (1960).
2. Халдна Ю. Л., Тальвик А. И., Пальм В. А., ДАН СССР, **126**, 119 (1959).
3. Халдна Ю. Л., Ученые зап. Тартуского гос. ун-та, **95**, 66 (1960).
4. Campbell, H. J., Edward, J. T., Can. J. Chem., **38**, 2109 (1960).
5. Flexner, L., Hammett, L. P., Dingwall, A., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2103 (1935).
6. Тальвик А. И., Пальм В. А., ЖФХ, **33**, 1214 (1959).
7. Тальвик А. И., К проблеме механизма и реакционной способности в случае некоторых кислотно-каталитических реакций, Диссертация, Ин-т Хим. Физ. АН СССР, Москва (1961).
8. Тафт Р. У., мл., Пространственные эффекты в органической химии, ИИЛ, Москва (1960).
9. Сыркин Я. К., Моисеев И. И., Успехи химии, **27**, 717 (1958).

Поступило 12 X 1961

MÕNINGAID KÜSIMUSI SEoses KARBONUÜLÜHENDITE PROTONISATSIOONIGA NING ESTRITE HAPPELISE HÜDROLUÜSI MEHHAANISMIGA

V. Palm, Ü. Haldna, A. Talvik, A. Mei

Resümee

Töös on vaadeldud mitmete autorite poolt saadud eksperimentaalset materjali, mille teoreetilisel lahtimõtestamisel on jõutud vastuoluliste tulemusteni. Mainitud vastuolud langevad ära, kui ülalnimetatud eksperimentaalset materjali interpreteerida, lähtudes töös esitatud karbonüülühendite protonisatsiooni reaktsiooni üldisest skeemist, mille järgi karbonüülühendid moodustavad mineraalhapete vesilahustes, kus vee aktiivsus on veel küllalt suur, hüdrateeritud protoniseeritud vormi. Sealjuures säilib põhiliselt karbonüülühendi struktuur, kuid tekkinud vorm on märksa reaktsioonivõimelisem kui vastav mitteprotoniseeritud vorm. Kontsentreeritud väävelhappe lahustes toimub vee aktiivsuse vähenemise tõttu karbonüülühendi protoniseeritud vormi dehüdrateerumine, mis omakorda kajastub nii ultravioletsetes neeldumisspektrites kui ka ühendi reaktsioonivõime tõusus.

SOME PROBLEMS IN CONNECTION WITH THE PROTONATION OF CARBONYL COMPOUNDS AND THE MECHANISMS OF THE ACID HYDROLYSIS OF ESTERS

V. Palm, Ü. Haldna, A. Talvik, A. Mei

Summary

The experimental results and viewpoints of several authors, which contradict each other, are discussed.

A new scheme of the protonation of carbonyl compounds is suggested. According to this the stable hydrates of the protonated carbonyl compounds are formed when the activity of the water in the solvent-mixture is sufficient. In particles of this kind the electron structure of the carbonyl group is preserved, but it is suggested that the bonding between the proton and the carbonyl oxygen is much more intense comparably to the usual hydrogen bonding. This would explain the great increase of reactivity which is observed when the protonation of the carbonyl compound occurs. In the concentrated sulphuric acid the activity of water becomes very low, and the molecules of water are removed from the protonated form. The last process is suggested as the reason for the disappearance of the ultraviolet spectrum of the carbonyl group in concentrated sulphuric acid.

Табл. 1

| № | Формула | Мол. вес. | Темп. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | MR | | Н акт. эксп. | Cl % | | Цвет после продолж. стояния в ампуле |
|-----|--|---|-------------------|------------|------------|-------|---------|--------------|-------|---------|--------------------------------------|
| | | | | | | эксп. | вычисл. | | эксп. | вычисл. | |
| I | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ | $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ 160 | 56—57° 1 мм | 1,4702 | 1,0280 | 43,57 | 43,53 | 0,96 | 21,50 | 21,88 | светло-желтый |
| II | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OCl}$ 174,5 | 98—99° 10 мм | 1,4703 | 1,0027 | 48,58 | 48,09 | 0,90 | 20,45 | 20,34 | светло-желтый |
| III | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCl}$ 188 | 87—88° 2 мм | 1,4693 | 0,9982 | 52,64 | 52,77 | 0,93 | 18,50 | 18,83 | светло-желтый |
| VI | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCl}$ 188 | 80—82° 2 мм | 1,4670 | 0,9967 | 52,62 | 52,77 | 0,95 | 18,54 | 18,83 | светло-желтый |
| V | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ | $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl}$ 194,5 | 121—125° 10 мм | 1,5815 | 1,2097 | 53,62 | 53,73 | 0,94 | 17,70 | 18,03 | при стоянии темнеет |

Хлоргидрины были очищены путем повторной вакуумной ректификацией. Все эти соединения, кроме гидрина V, являются прозрачными, почти бесцветными и со своеобразным «сладким» запахом маслянистыми жидкостями, которые после длительного стояния в запаянных ампулах приобретают светло-желтую окраску. Свежеперегнаный гидрин V является бесцветным, но через несколько часов темнеет и приобретает красно-бурую окраску.

Инфракрасные спектры были сняты при помощи спектрофотометра ИКС-14. В промежутке $400 - 700 \text{ см}^{-1}$ использовалась призма из KBr , при $700 - 2000 \text{ см}^{-1}$ призма из NaCl и в промежутке $2000 - 3800 \text{ см}^{-1}$ призма из LiF .

Гидрины I—IV поглощают заметно при $575 - 579 \text{ см}^{-1}$, гидрин V при 559 см^{-1} и 582 см^{-1} . По-видимому, поглощение при $575 - 579 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентному колебанию $\text{C} - \text{Cl}$ [2], то же самое можно сказать о поглощении гидрина V при 559 см^{-1} (или 582 см^{-1}) (см. рис. 1, 4, 7, 10, 13). Спектры гидринов I—IV в промежутке поглощения $700 - 2000 \text{ см}^{-1}$ почти одинаковы, все они имеют поглощения при следующих частотах: $750, 948, 1082 - 1086, 1134 - 1142, 1176 - 1182, 1220 - 1228, 1264, 1372 - 1380, 1430 - 1434, 1462 - 1468 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, 5, 8, 11).

Гидрин V поглощает сильно при 698 см^{-1} и 784 см^{-1} , это соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям группы $\text{C} - \text{H}$ монозамещенных бензольных производных. Плоскостным деформационным колебаниям для замещенного бензольного кольца соответствуют поглощения при 1118 см^{-1} и 1076 см^{-1} . Валентным колебаниям $\text{C} - \text{H}$ группы бензольного кольца соответствуют поглощения при 2988 см^{-1} и 3060 см^{-1} . $\text{C} = \text{C}$ плоскостным колебаниям соответствуют поглощения при 1442 см^{-1} , 1488 см^{-1} и 1592 см^{-1} (см. рис. 14, 15, 16). У всех гидринов проявляется сильное поглощение при $3390 - 3408 \text{ см}^{-1}$, которое обусловлено деформационным колебанием группы $\text{O} - \text{H}$. У гидринов I—IV имеется сильное поглощение в промежутке $2842 - 2960 \text{ см}^{-1}$. Это соответствует валентным колебаниям группы $\text{C} - \text{H}$. Соответствующая полоса очень слаба у гидрина V (см. рис. 3, 6, 9, 12, 16). Все гидрины поглощают слабо при 2330 см^{-1} и 2362 см^{-1} . Интенсивность этих полос увеличивается у соответствующих гидрированных гидринов VI, VII, VIII (см. рис. 17, 18, 19). Поглощение при $2230 - 2248 \text{ см}^{-1}$ вызвано валентным колебанием $\text{C} \equiv \text{C}$ двухзамещенных алкинов типа $\text{R}_1\text{C} \equiv \text{CR}_2$. Подтверждается это тем, что при гидрировании эта полоса у гидринов VI, VII, VIII исчезает [2] (см. рис. 3, 17, 12, 18, 16, 19).

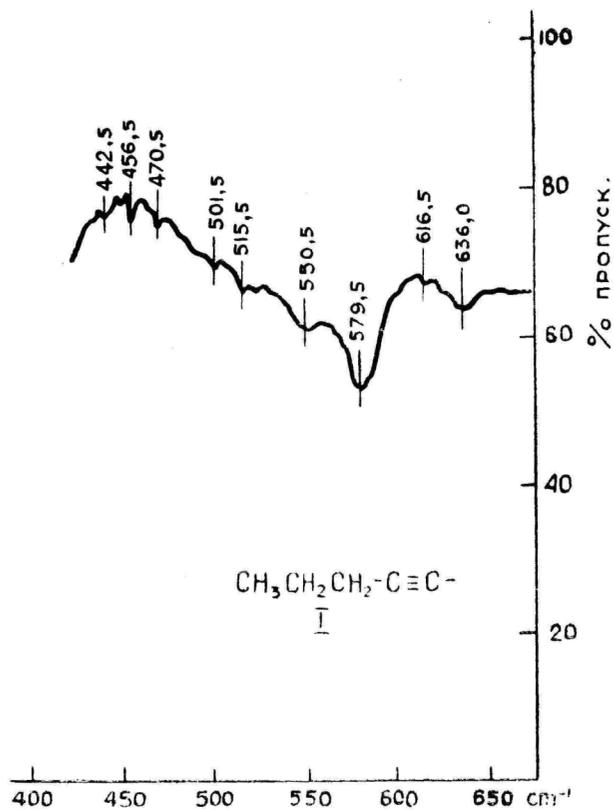


Рисунок 1.

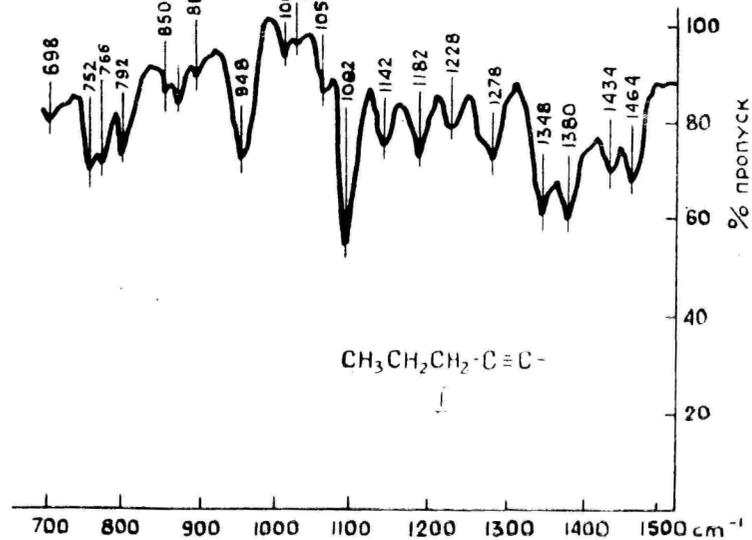


Рисунок 2.

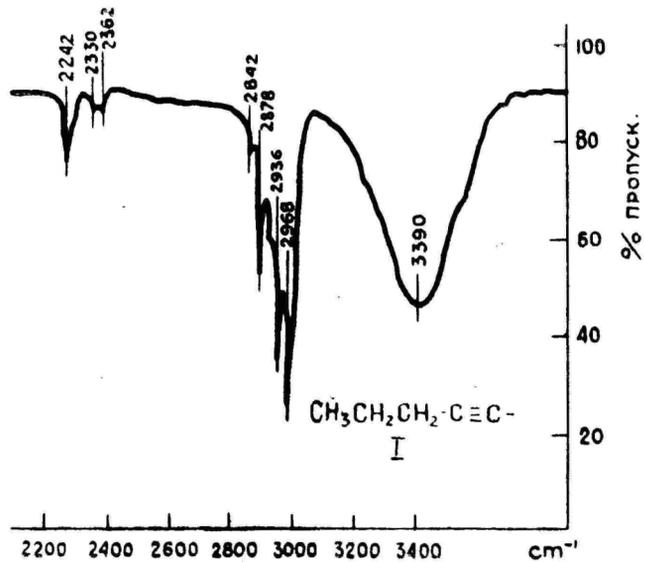


Рисунок 3.

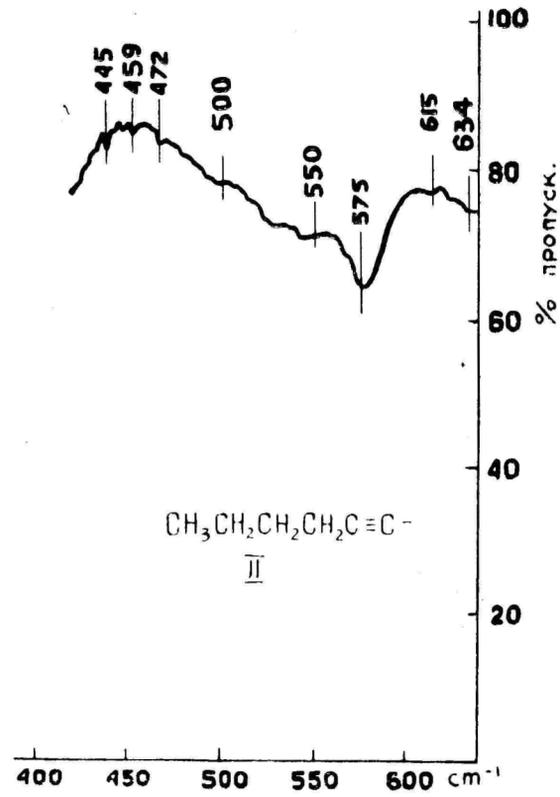


Рисунок 4.

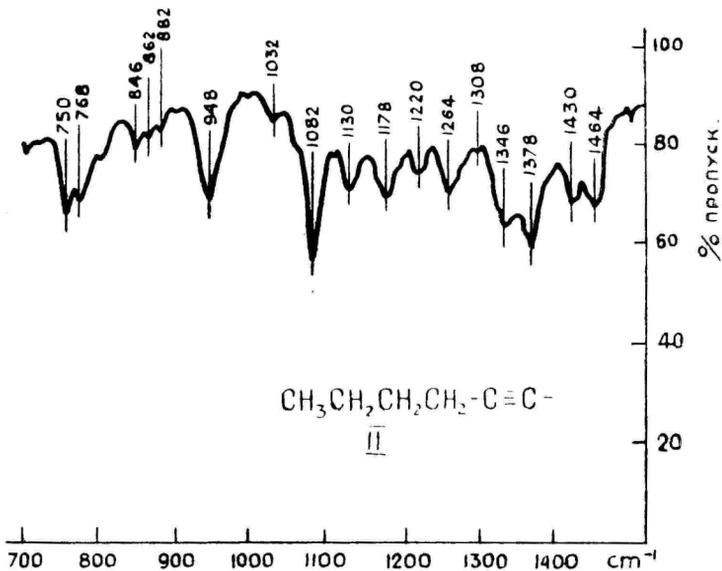


Рисунок 5.

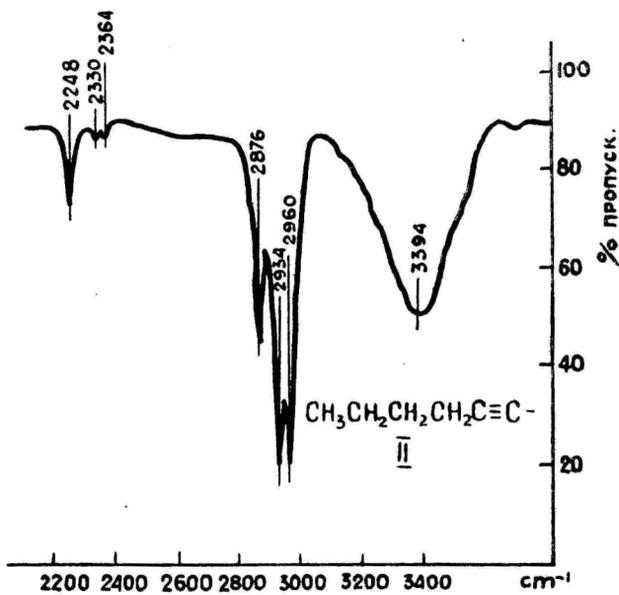


Рисунок 6.

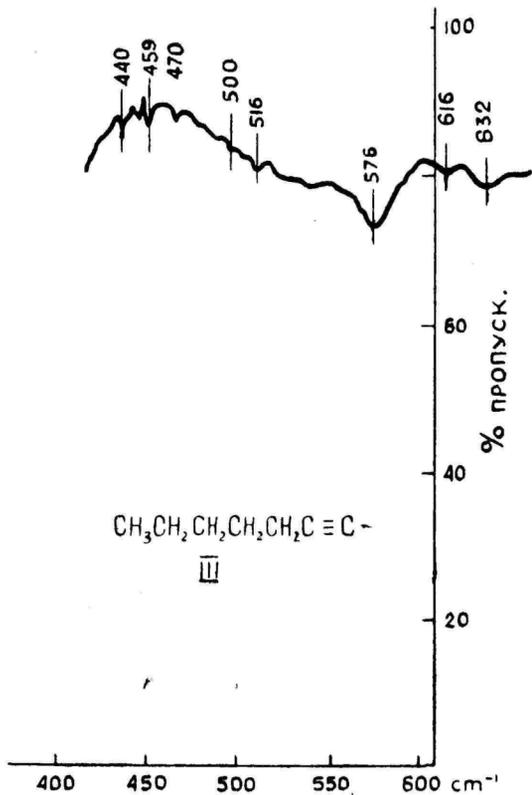


Рисунок 7.

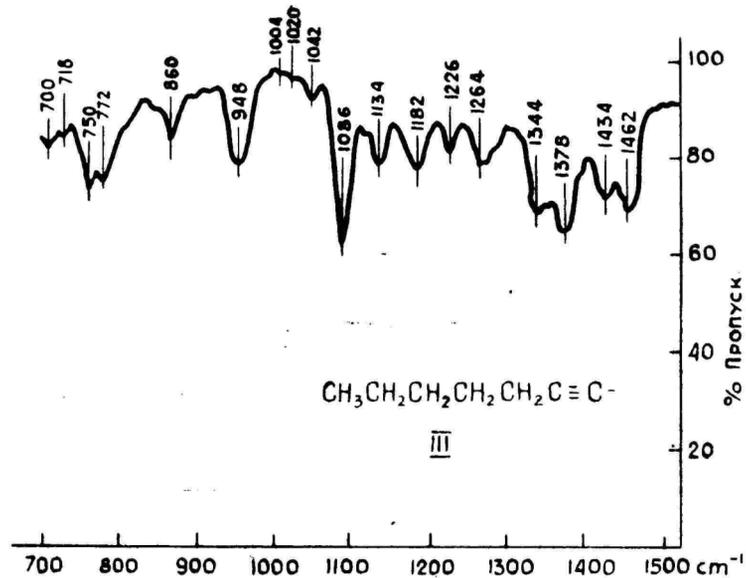


Рисунок 8.

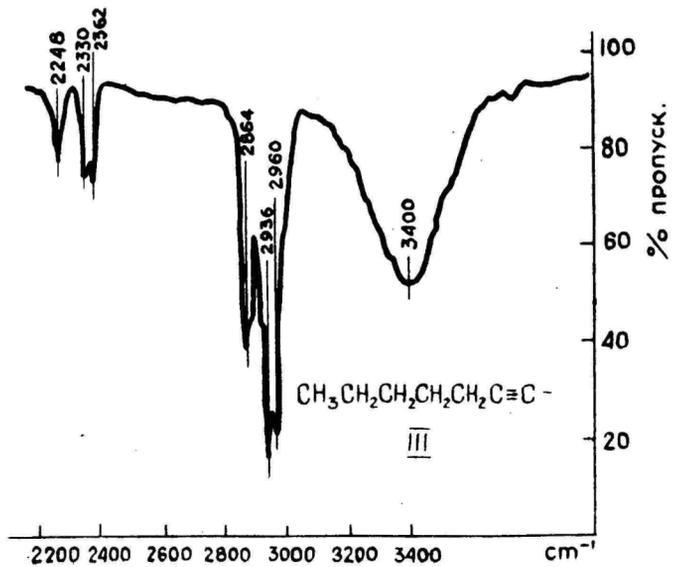


Рисунок 9.

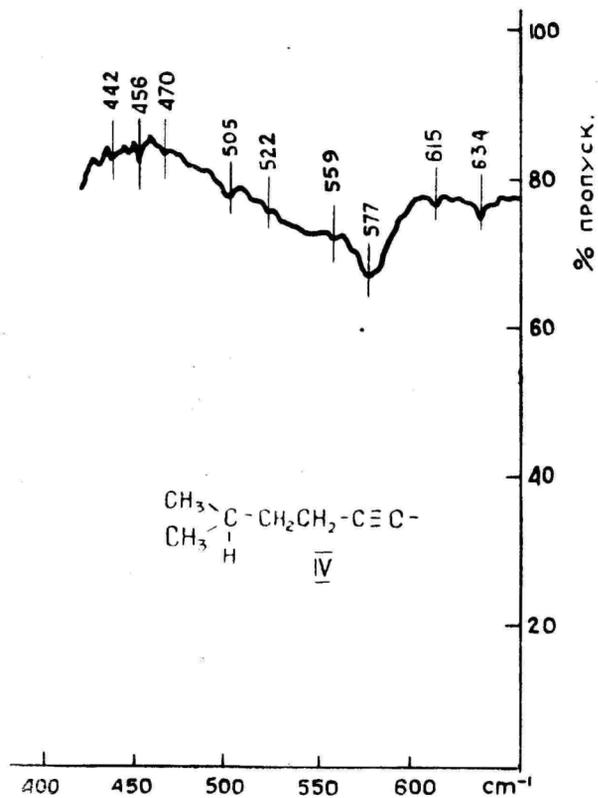


Рисунок 10.

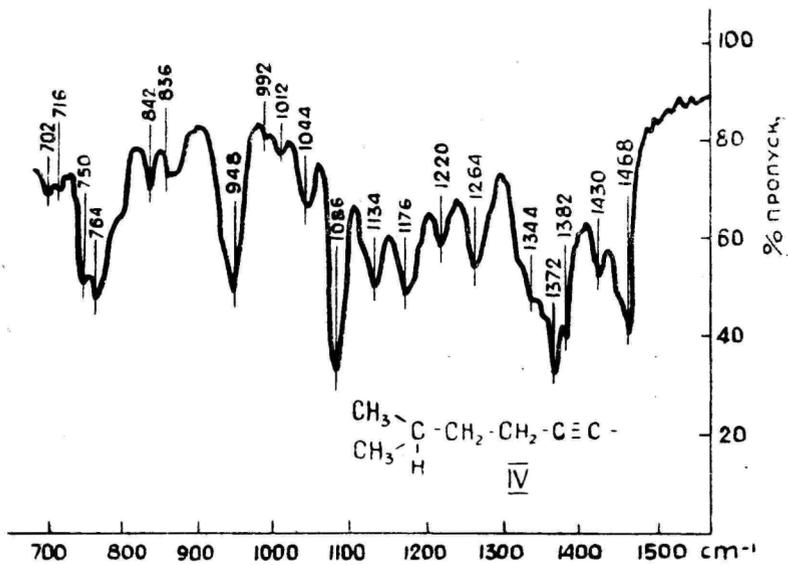


Рисунок 11.

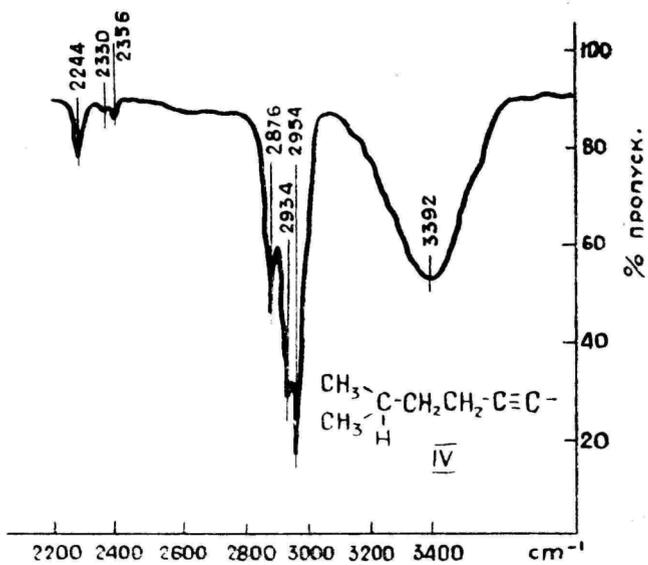


Рисунок 12.

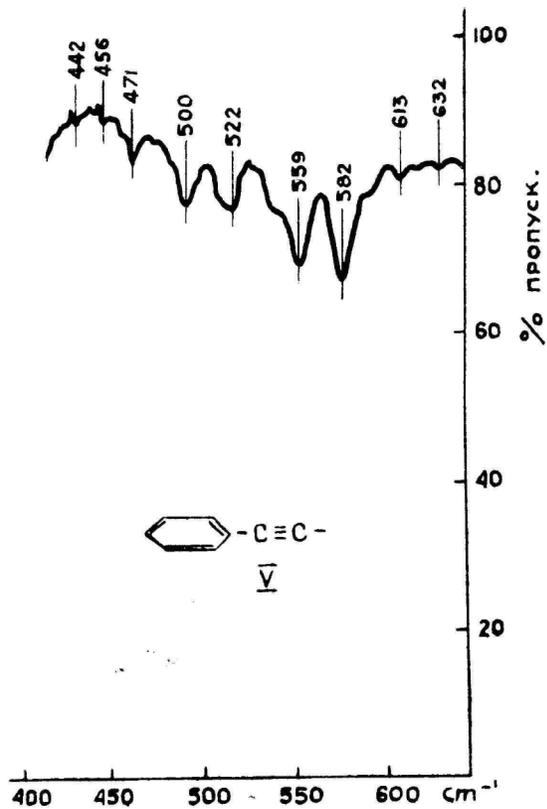


Рисунок 13.

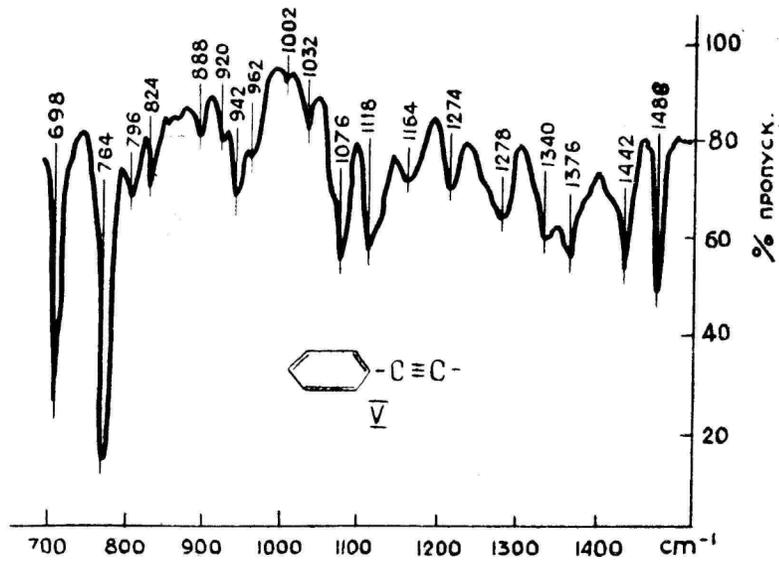


Рисунок 14.

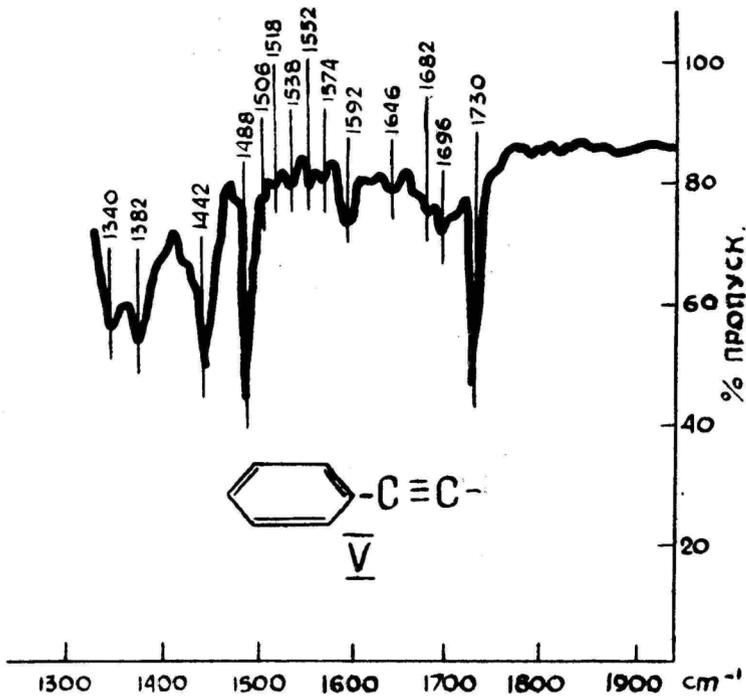


Рисунок 15.

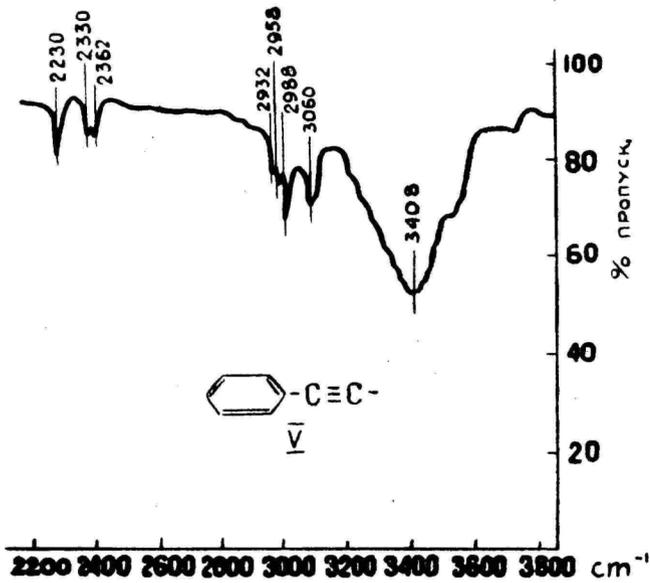


Рисунок 16.

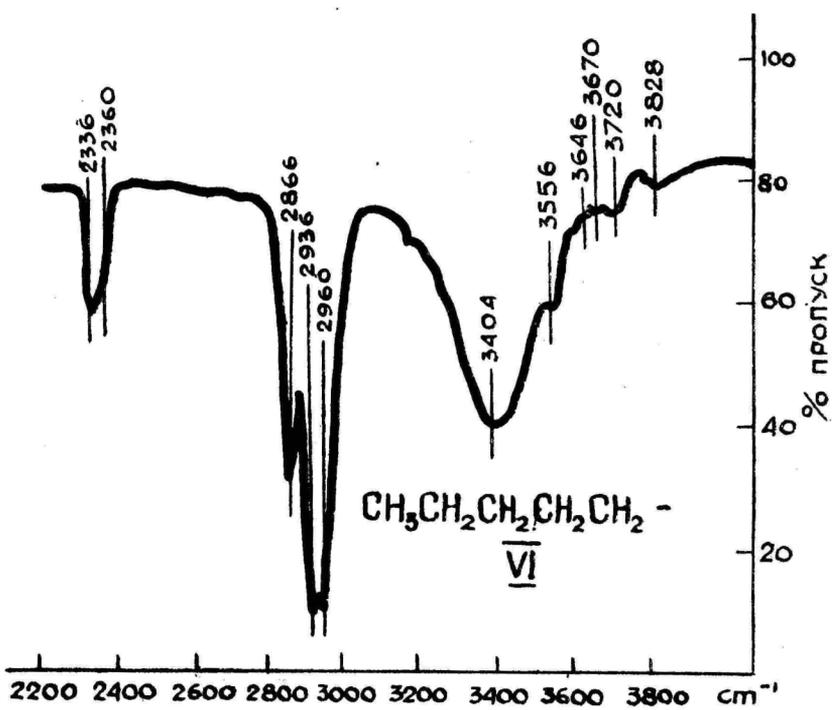


Рисунок 17.

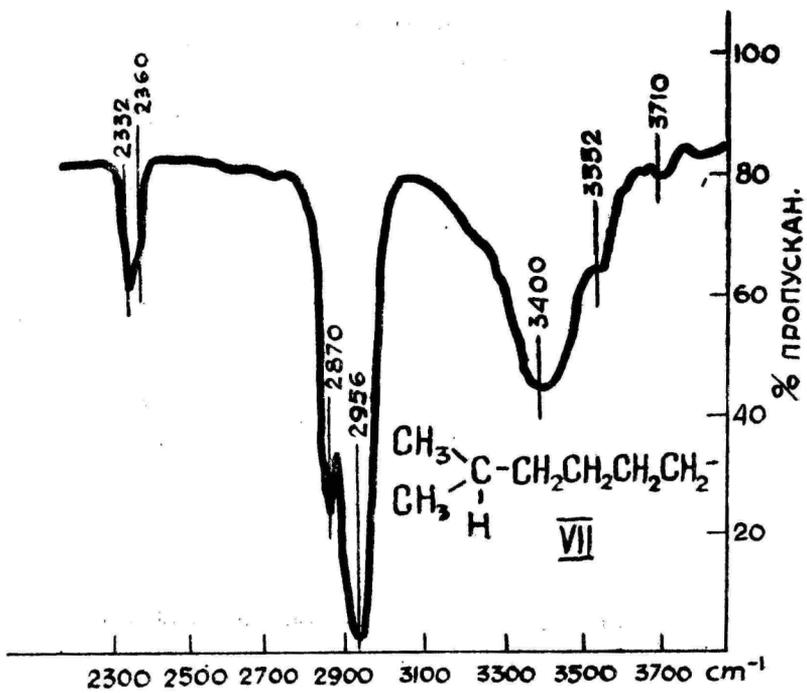


Рисунок 18.

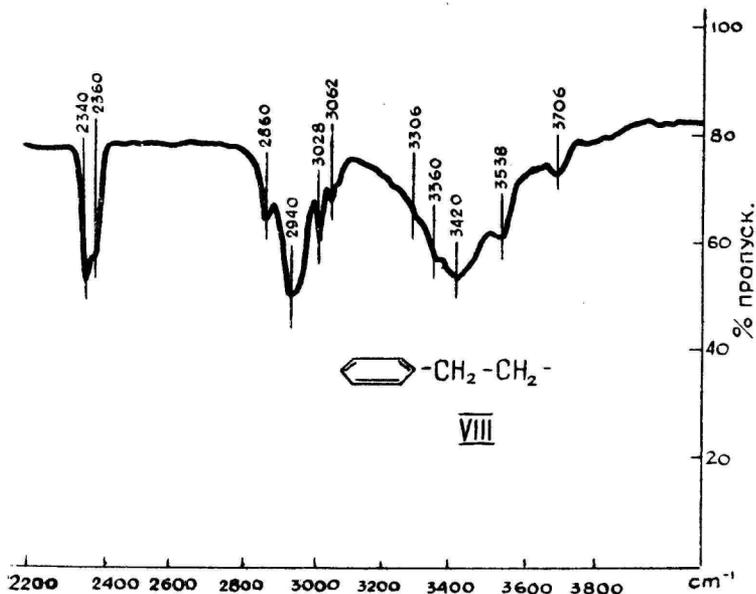


Рисунок 19.

Выводы

Исследованы ИК-спектры в области $400 - 3800 \text{ см}^{-1}$ следующих α -хлоргидринов ацетиленового ряда:

- 1-хлор-2-метил-гептин-3-ол-2,
- 1-хлор-2-метил-октин-3-ол-2,
- 1-хлор-2-метил-нонин-3-ол-2,
- 1-хлор-2,7-диметил-октин-3-ол-2,
- 1-хлор-4-фенил-бутин-3-ол-2,

и определены частоты, соответствующие группам $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ в этих соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Первеев Ф. Я., ЖОХ, 18, 481 (1948);
Иванова А. А., ЖОХ, 17, 1116 (1947).
2. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва 1959.
Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, Москва 1957;
Кросс А., Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, Москва 1961.

Поступило 10 I 1962

MÖNINGATE ATSETÜLEENREA α -HALOGEENHÜDRIINIDE INFRAPUNASED SPEKTRID

T. Ilomets, U. Soogenbits, A. Nigol

Resüme e

Uuriti järgmiste atsetüleenrea α -kloorhüdriinide infrapunaseid spektreid vahemikus 400—3800 cm:

- 1-kloor-2-metüül-heptiin-3-ool-2,
- 1-kloor-2-metüül-oktiin-3-ool-2,
- 1-kloor-2-metüül-noniin-3-ool-2,
- 1-kloor-2,7-dimetüül-oktiin-3-ool-2,
- 1-kloor-4-fenüül-butiin-3-ool-2.

Määrati kindlaks neis rühmades O—H, C—Cl ja C \equiv C iseloomulikud neeldumisalad.

ÜBER DIE IR-SPEKTREN EINIGER α -CHLORHYDRINE DER ACETYLENREIHE

T. Ilomets, U. Soogenbits, A. Nigol

Zusammenfassung

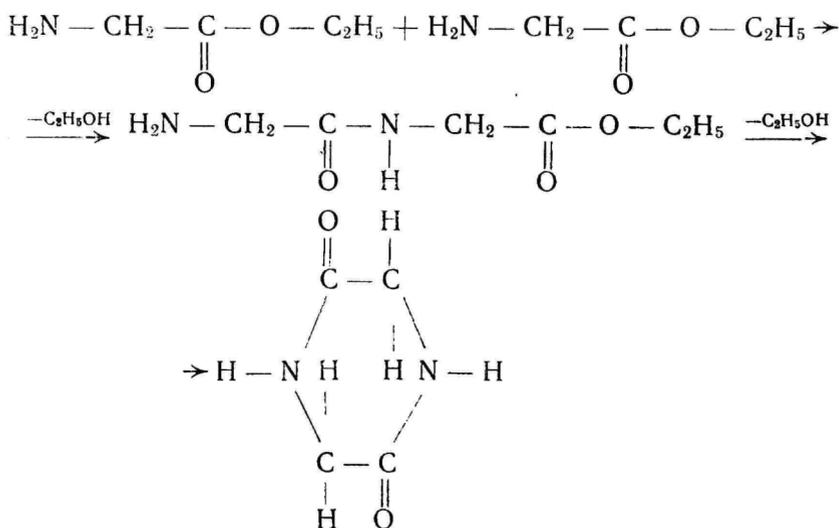
Es wurden die IR-Spektren folgender α -Chlorhydrine der Acetylenreihe zwischen 400—3800 cm⁻¹ erforscht:

- 1-Chlor-2-methyl-heptin-3-ol-2
- 1-Chlor-2-methyl-oktin-3-ol-2
- 1-Chlor-2-methyl-nonin-3-ol-2
- 1-Chlor-2,7-dimethyl-oktin-3-ol-2
- 1-Chlor-4-phenyl-butin-3-ol-2

Es wurden die charakteristischen Absorptionsbanden der Gruppen O—H, C—Cl und C \equiv C in diesen Verbindungen festgestellt.

α -окись была получена из 1-хлор-2-метилнонин-3-ол-2 согласно приведенной в литературе методике [3]. Этиловый эфир аминокислоты был получен по методу Э. Фишера [4]. Реакция проводилась в закрытой кварцевой трубке. К окиси было добавлено несколько капель воды и свежеприготовленный эфир аминокислоты. Смесь нагревалась при температуре 70° в течение 20—28 часов.

Образование производного пиррола начинается уже в начале реакции, о чем свидетельствует проба с соляной кислотой смоченной сосновой лучинкой (кроваво-красная окраска). Часть этилового эфира аминокислоты с окисью не взаимодействует, так как протекает побочная реакция:



вследствие которой из реакционной смеси выпадает белый порошкообразный осадок. Полученное производное пиррола — желтоватая жидкость, темнеющая при стоянии. Реакция Эрлиха на холоду положительна — образуется вишнево-красная окраска.

Ртутного производства и пикрата получить не удалось. Вещество растворяется в водных растворах КОН и NaOH. При азосочетании с диазотированным *p*-анизидином [5] получается желтый азокраситель с температурой плавления 94° С.

Спиртовой раствор азокрасителя дает с реактивом Эрлиха уже на холоду красную окраску. Из этого можно сделать вывод, что α -положение у производного пиррола свободно, и получился β -азокраситель. Были сняты ультрафиолетовые спектры пиррольного производного и его азокрасители (см. рис. 1, 2). Спектр азокрасителя имеет интенсивный максимум при 394 μ и еще

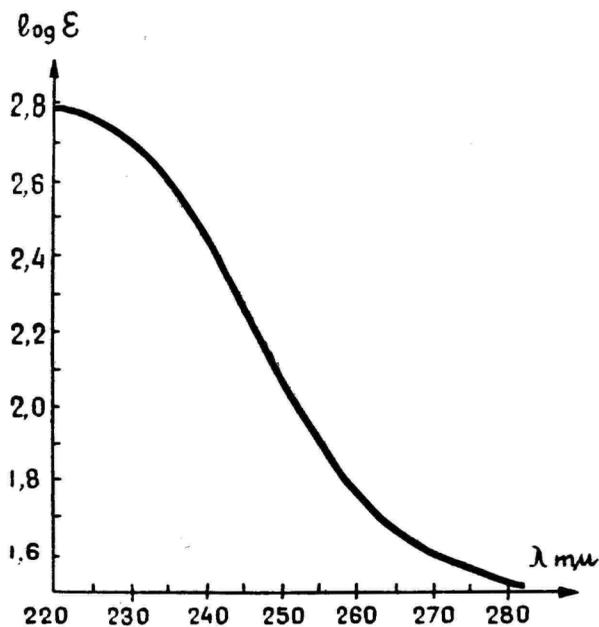
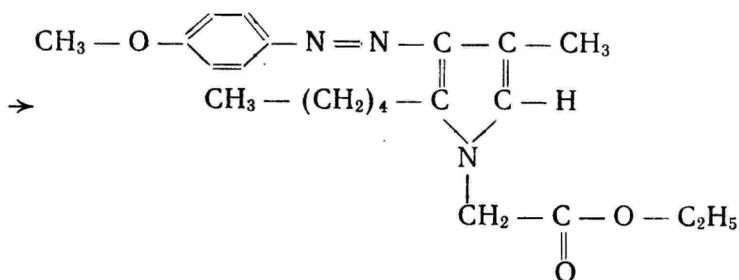
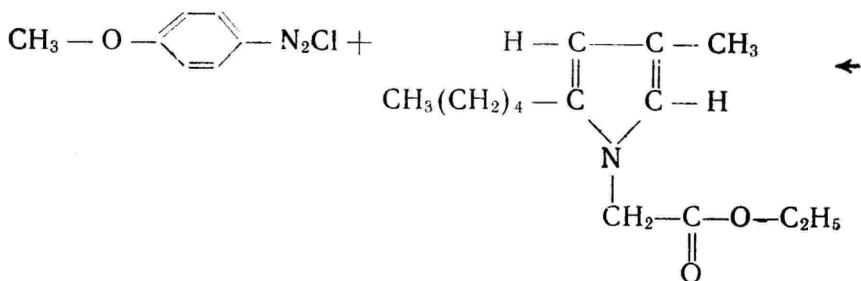


Рисунок 1. УФ — спектр пиррольного производного.
 Раств. EtOH, $c = 10,7 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см.

максимумы поглощения при 230 μ , 246 μ и 310 μ . Для доказательства строения пиррола был снят спектр поглощения на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 с призмой NaCl в диапазоне 690—2000 см^{-1} (см. рис. 3). Сильное поглощение при

1650—1800 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ [6]. Поглощение при 1490—1530 см^{-1} должно соответствовать колебаниям пиррольного кольца [1, 2].

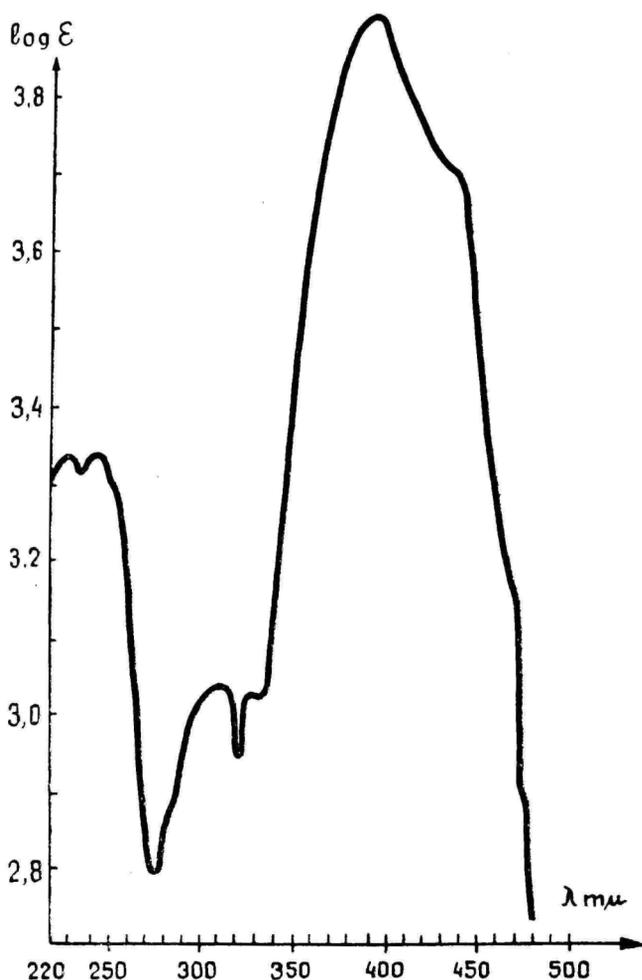


Рисунок 2. УФ — спектр азокрасителя.
 Раств. EtOH, $c = 1,21 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см.

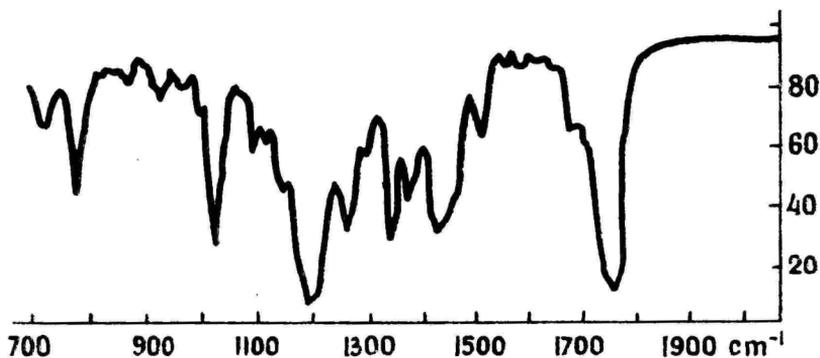


Рисунок 3. ИК — спектр пиррольного производного.

В таблице 1 указаны главные полосы поглощения и их относительные интенсивности.

Таблица 1

| см ⁻¹ | Относительная интенсивность | см ⁻¹ | Относительная интенсивность |
|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| 1753 | 10 | 1290 | 4 |
| 1745 | 10 | 1256 | 7 |
| 1734 | 9 | 1201 | 10 |
| 1721 | 9 | 1186 | 10 |
| 1704 | 5 | 1147 | 6 |
| 1680 | 4 | 1093 | 4 |
| 1615 | 1 | 1071 | 2 |
| 1586 | 1 | 1027 | 8 |
| 1554 | 1 | 1001 | 3 |
| 1507 | 4 | 973 | 2 |
| 1458 | 6 | 965 | 2 |
| 1439 | 7 | 932 | 2 |
| 1422 | 7 | 871 | 2 |
| 1367 | 6 | 780 | 6 |
| 1339 | 8 | 717 | 3 |

$l = 0,01$ см.

Экспериментальная часть

Синтез этилового эфира аминокусусной кислоты

Синтез был проведен в круглой колбе, снабженной обратным холодильником и трубкой для пропускания HCl. Для реакции брали 500 мл абсолютного спирта, 103 г (1,5 моля) аминокусусной кислоты и пропускали в реакционную смесь до растворения аминокусусной кислоты, предварительно высушенной HCl. Реакционную смесь подогревали. При охлаждении выпала

белая кристаллическая масса. Кристаллы отсасывались, и осадок промывали небольшим количеством абсолютного спирта и сушили в вакуум-эксихаторе. Температура плавления 144—145°.

Для получения этилового эфира аминокислоты брали 20 г полученной соли, добавляли 10 мл воды и 40 мл эфира и 16 мл 30%-ного раствора NaOH. Образовалось два слоя. Добавлялся безводный поташ до тех пор, пока водный слой не превратился в кашеобразную массу; слой эфира отделяли и остаток еще раз экстрагировали эфиром. Экстракты соединяли и сушили над Na₂SO₄. Эфир отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Температура кипения 40—45°/11 мм, 50—52°/20 мм. Выход 66% от теоретического.

d_4^{20} 1,0246; n_D^{20} 1,4220; $MR_{\text{эксп.}}$ 25,43; $MR_{\text{вычисл.}}$ 25,89; C₄H₉O₂N.

При стоянии в закрытой стеклянной посуде по истечении некоторого времени продукт реакции превращается в белую порошкообразную массу.

Синтез 1-хлор-2-метилнонин-3-ол-2 и 2-метилнонин-3-оксидо-1,2

Синтез был проведен согласно методике, приведенной в литературе [3]. Выход хлоргидрина 50—60% от теоретического, считая на хлорацетон. Температура кипения 125°/20 мм. Светло-желтая жидкость со своеобразным запахом. Даже после продолжительного стояния цвет жидкости не изменяется.

d_4^{20} 0,9903; n_D^{20} 1,4695; $MR_{\text{эксп.}}$ 52,93; $MR_{\text{вычисл.}}$ 52,77; $n_{\text{акт.}}$ 1,09, 1,08; C₁₀H₁₇OCl.

Выход окиси 60—70%, температура кипения 92—95°/15 мм.

d_4^{20} 0,8784; n_D^{20} 1,4500; $MR_{\text{эксп.}}$ 46,45; $MR_{\text{вычисл.}}$ 46,41; C₁₀H₁₆O.

Синтез производного пиррола

Реакцию провели в кварцевой трубке, в которую помещали 7,6 г (0,074 м) свежеприготовленного сложного эфира, 5 г (0,038 м) окиси и 0,5 мл воды. Трубку закрыли каучуковой пробкой и нагревали при температуре 70°С в течение 28 часов. Реакционная смесь окрасилась в коричнево-красный цвет; выпал осадок. По окончании реакции осадок отделяли фильтрованием, фильтрат подкисляли разбавленным раствором серной кислоты и экстрагировали петролейным эфиром. После отделения петролейного эфира сухой экстракт перегоняли в вакууме. Была собрана фракция, кипящая в пределах 100—109°/1 мм. Получено 1,0 г светло-желтой жидкости, темнеющей при стоянии. Выход 29% от теоретического.

d_4^{20} 0,9970; n_D^{20} 1,4809; $MR_{\text{эксп.}}$ 68,90; $MR_{\text{вычисл.}}$ 69,19;

молекулярный вес, определенный по методу Раста [7] 233.

Вычислено M 237; C₁₄H₂₃O₂N.

Найдено % N: 5,70.

Вычислено % N: 5,91.

Вывод

При взаимодействии 2-метилнонин-3-оксидо-1,2 с этиловым эфиром аминокислотной кислоты реакция протекает по общей схеме, данной Ф. Я. Первеевым, и образуется, очевидно, этиловый эфир N-(3-метил-5-н-пентил-) -пиррилуksусной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Первеев Ф. Я., Кузнецова Е. М., ЖОХ, 28, 2360 (1958).
2. Первеев Ф. Я., Мартинсон Э., ЖОХ, 29, 2922 (1959).
3. Первеев Ф. Я., ЖОХ, 18, 481 (1948).
Первеев Ф. Я., ЖОХ, 19, 1304 (1949).
4. Fischer, E., Ber., 34, 436 (1901).
5. Reichstein, T., Helv. Chim. Acta, 10, 387 (1927).
6. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
7. Линстед Р. и др., Современные методы исследования в органической химии, ИЛ, М., 1959.

Поступило 20 XII 1961

2-METÜÜLNONIIN-3-OKSÜÜDO-1,2 REAGEERIMINE AMIINÄADIKHAPPE ETÜÜLESTRIGA

T. Homets ja O. Karask

Resüme e

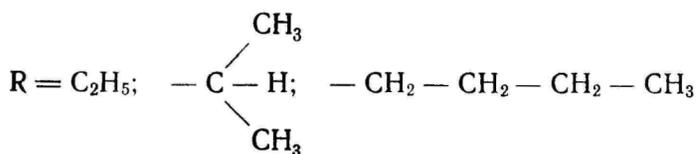
2-Metüülnoniin-3-oksüüdo-1,2 reageerimisel amiinädikhappe etüülestriga tekib N(3-metüül-5-n-pentiin)-pürrüülädikhappe etüülester.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON 2-METHYL-NONIN-3-OXYDO-1,2 AUF DEN ÄTHYLESTER DER AMINOESSIGSÄURE

T. Homets und O. Karask

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von 2-Methyl-nonin-3-oxydo-1,2 auf den Äthylester der Aminoessigsäure entsteht der Äthylester der N-(3-Methyl-5-n-pentyl)-essigsäure.



С целью характеристики пиррольных соединений и их азокрасителей были сняты УФ-спектры (см. рис. 1, 2, 3, 4, 5, 6). Максимумы поглощения даны в таблице 1.

Таблица 1

| Производное пиррола | макс. произв. пиррола в μ | макс. азокрасителя в μ |
|---|-------------------------------|----------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{--- C --- O --- C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 290 | 400 290 245 |
| $\begin{array}{c} \text{--- C --- O --- C --- H} \\ \qquad \diagup \qquad \diagdown \\ \text{O} \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ | 300 | 400 310 245 |
| $\begin{array}{c} \text{--- C --- O --- CH}_2 \text{--- CH}_2 \text{--- CH}_2 \text{--- CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 298 | 400 305 245 |

В целях доказательства структуры производных пиррола были сняты инфракрасные спектры на приборе ИКС-14 с призмой из NaCl (см. рис. 7, 8, 9). Для всех полученных пиррольных соединений характерно сильное поглощение в промежутке 1650—1800 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям группы --- C --- [2].



Максимум поглощения находится у всех при 1730—40 см^{-1} . Поглощение в области 1590—1610 см^{-1} соответствует колебаниям бензольного ядра. Поглощение при 706 см^{-1} и 760 см^{-1} характерно для монозамещенных бензольных производных. В промежутке 1490—1500 см^{-1} , где в спектре имеются полосы поглощения, частоты колебания пиррольного и бензольного колец совпадают. Для производных пиррола характерным должно быть поглощение при 1144 см^{-1} , 1338 см^{-1} . У всех сильное поглощение при 792 см^{-1} , 1038 см^{-1} , 1160—1208 см^{-1} и 1454 см^{-1} [2].

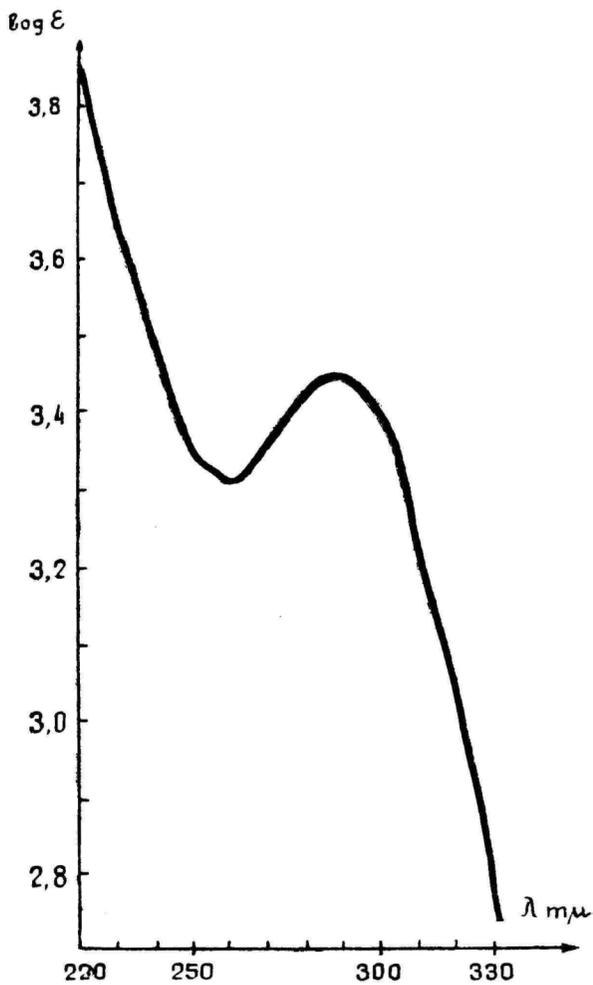


Рисунок 1. УФ — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_2H_5$; $c = 8,18 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $l = 1,0$ см; раствор. EtOH.

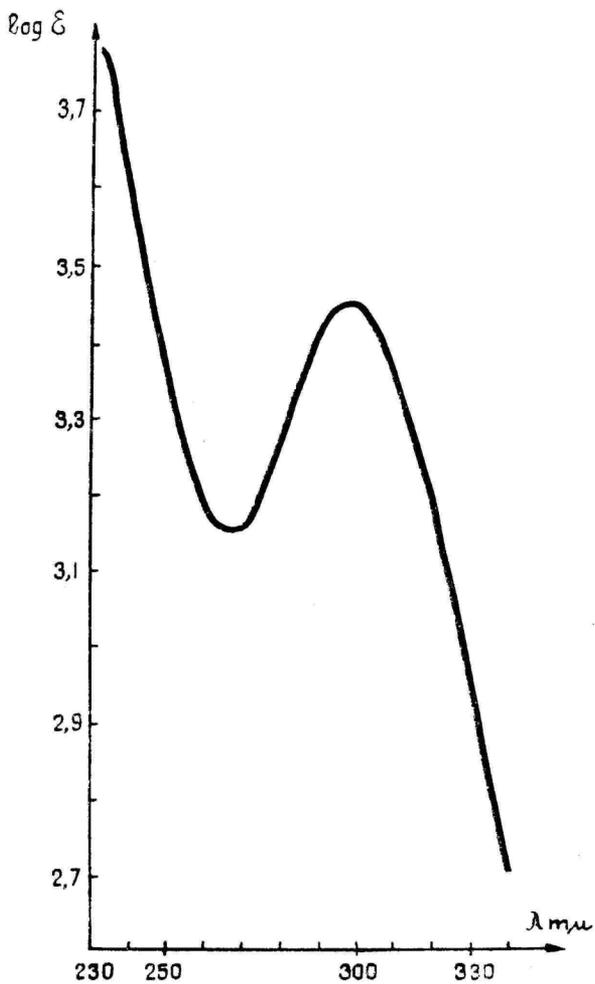


Рисунок 2. УФ — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_3H_7$; $c = 3,32 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см;
 раствор. EtOH.

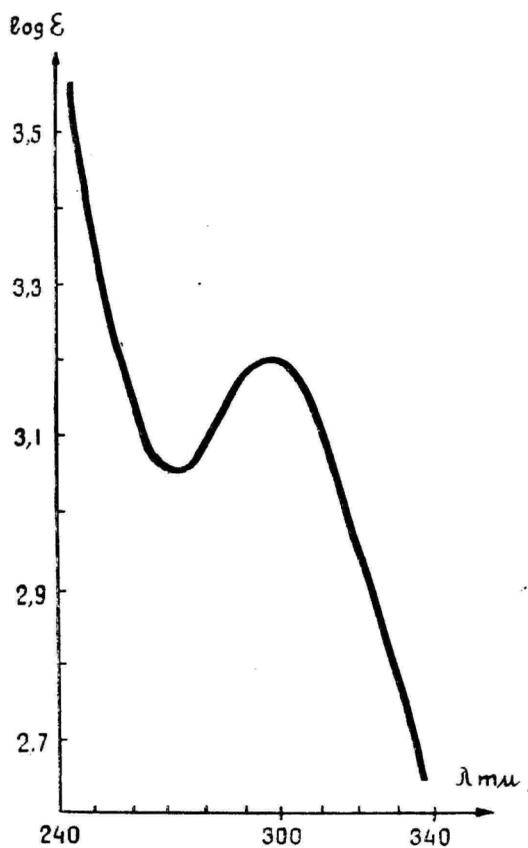


Рисунок 3. УФ — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_4H_9$; $c = 4,64 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см;
 раствор. EtOH.

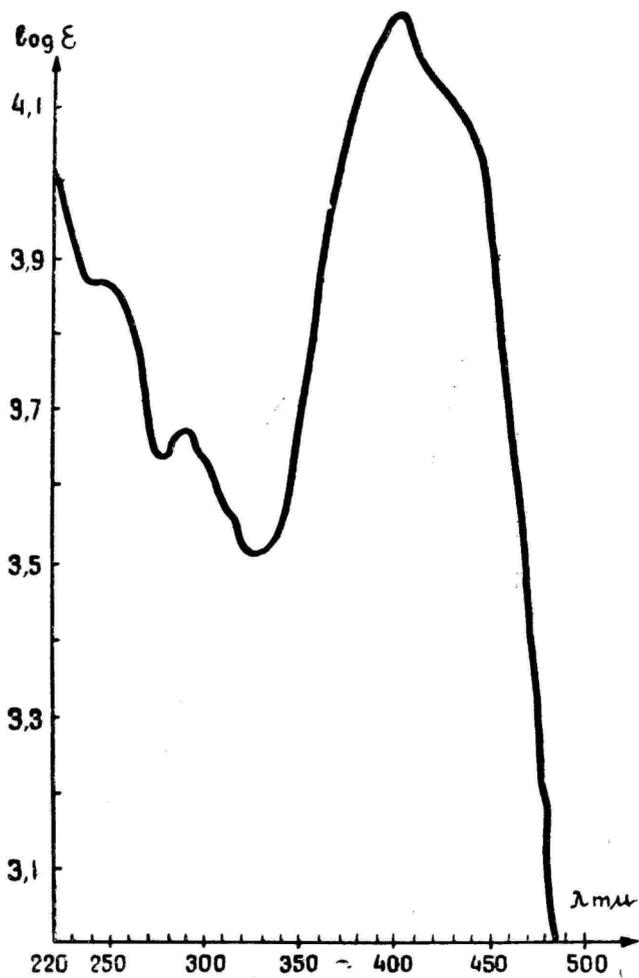


Рисунок 4. УФ — спектр азокрасителя.
 $R = -C_2H_5$; $c = 2,84 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $l = 1,0$ см; раствор. EtOH.

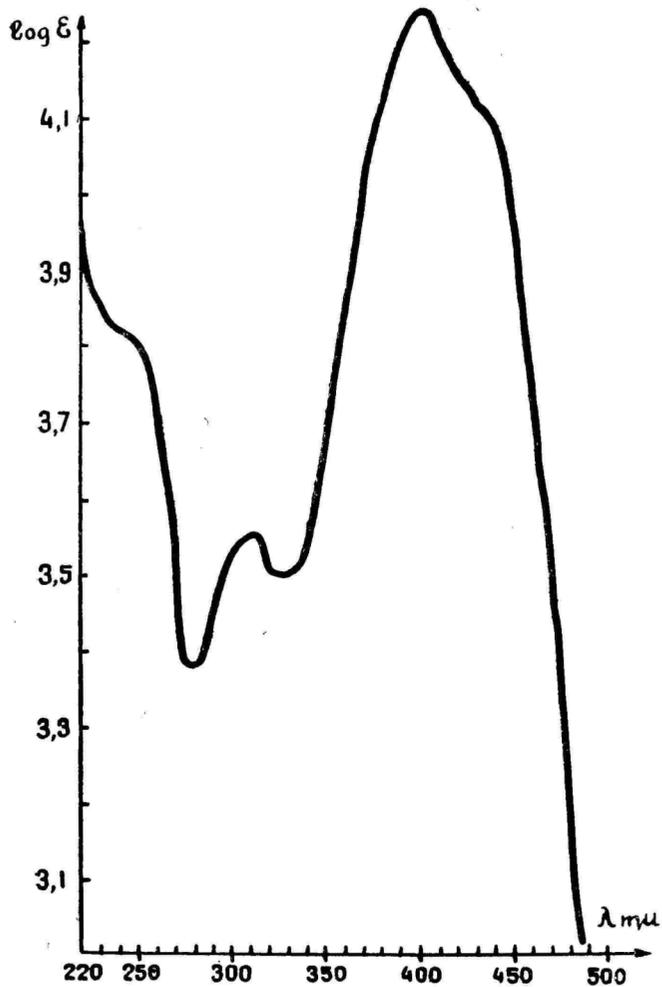


Рисунок 5. УФ — спектр азокрасителя.
 $R = -C_3H_7$; $c = 5,36 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $l = 1,0$ см; раствор.
 EtOH.

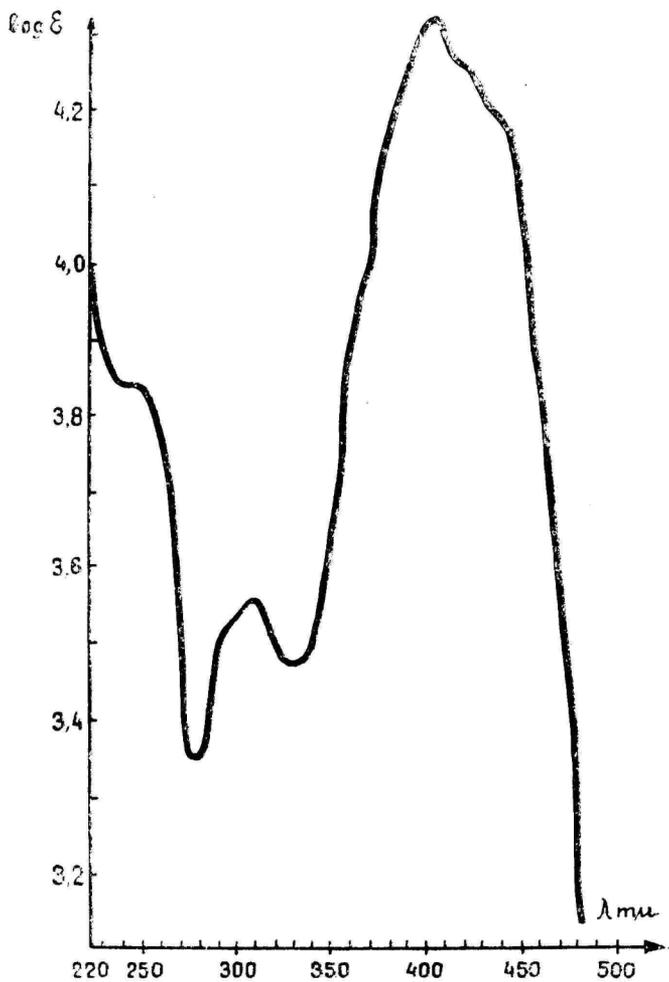


Рисунок 6. УФ — спектр азокрасителя.
 $R = -C_4H_9$; $c = 2,43 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $l = 1,0$ см; раствор. EtOH.

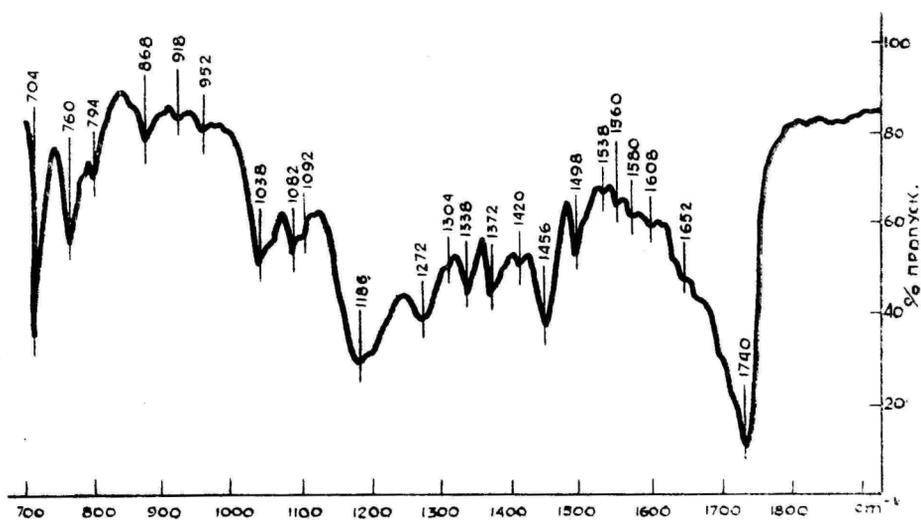


Рисунок 7. ИК — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_2H_5$.

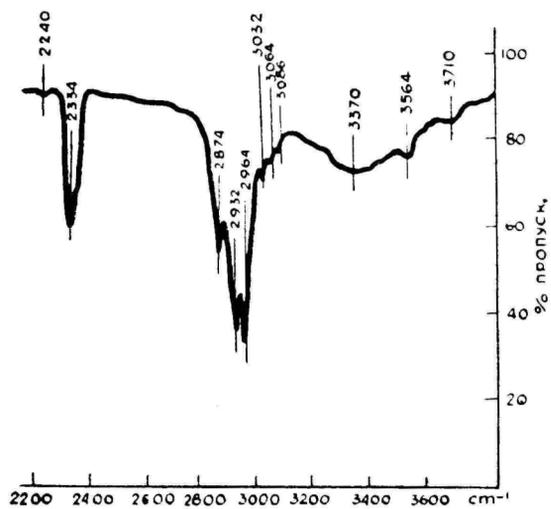


Рисунок 7а. ИК — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_2H_5$.

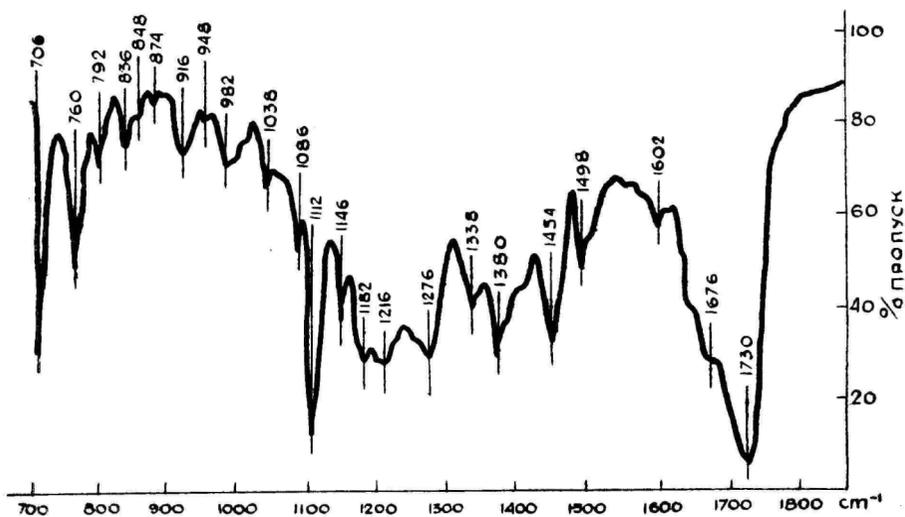


Рисунок 8. ИК — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_3H_7$.

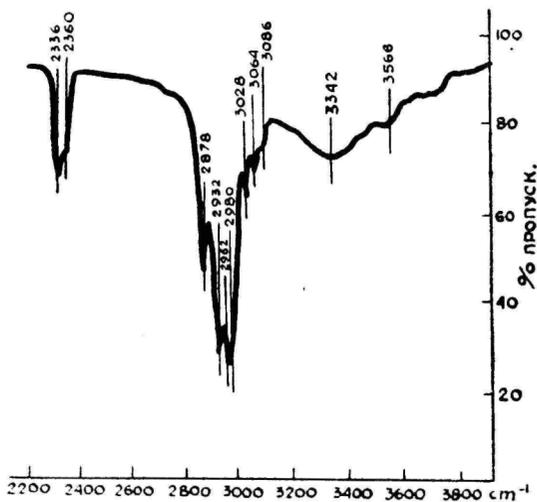


Рисунок 8а. ИК — спектр пиррольного производного.
 $R = -C_3H_7$.

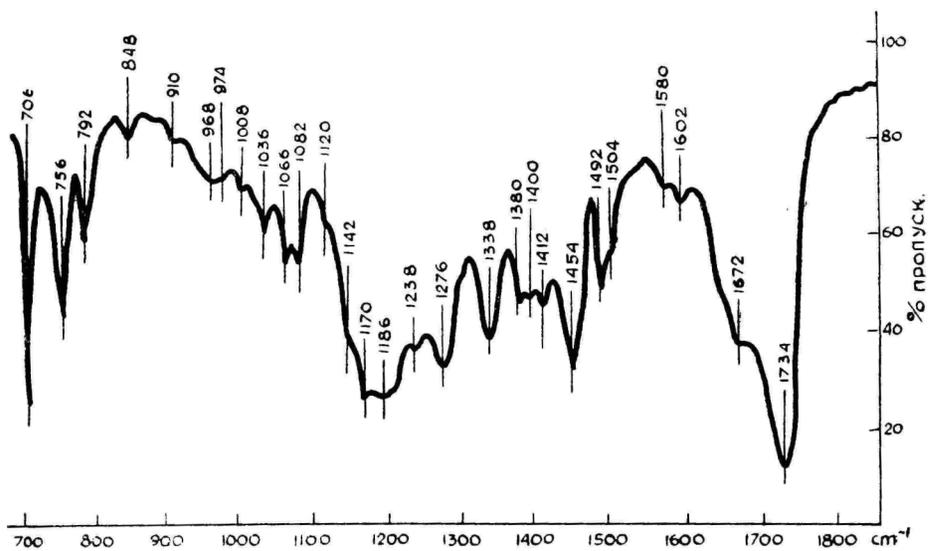


Рисунок 9. ИК — спектр пиррольного производного.
R = -C₄H₉.

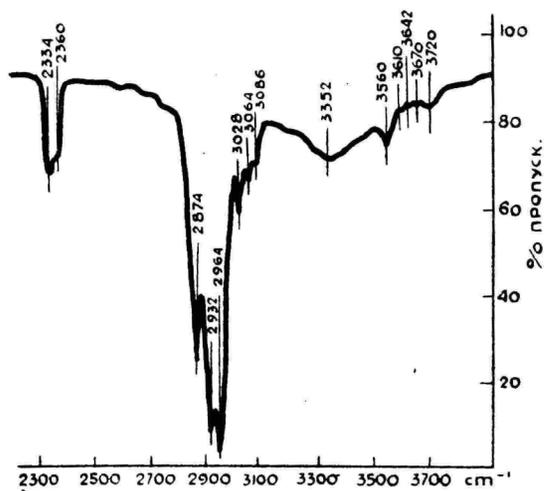


Рисунок 9а. ИК — спектр пиррольного производного.
R = C₄H₉.

Экспериментальная часть

Синтез этил-, изопропил-, н-бутилэфиров d, l- β -фенил- α -аланина

d, l- β -фенилаланин был синтезирован исходя из диэтилового эфира бензил-малоновой кислоты по [3]. Синтез сложных эфиров был проведен по методике, приведенной в литературе [4]. Аминокислота растворялась в этиловом спирте, в котором был растворен сухой HCl, и нагревалась до растворения осадка в колбе, снабженной обратным холодильником. Спирт отгоняли в вакууме, и из полученной соли сложного эфира свободный сложный эфир синтезировался по надобности, поскольку сложные эфиры аминокислот при стоянии изменяются. При необходимости получить чистый продукт, сложноэфирная соль перекристаллизовывалась из спирта. При получении сложного эфира соль растворяют в воде, прибавляют 25%-ного NH_4OH до щелочной реакции и отделяют маслянистый слой. После высушивания над безводным Na_2SO_4 сложный эфир фракционировался в вакууме.

Результаты синтезов приведены в таблицах 2 и 3.

Синтез 2-метил-гептин-3-оксидо-1,2 [5]

Для синтеза брали 43,6 г (0,4 м) бромистого этила и 9,7 г (0,4 га) металлического магния. К полученному раствору реактива Гриньяра прибавили при охлаждении 27,2 г (0,4 м) пентин — 1. Когда весь этан был выделен, прибавили при охлаждении и перемешивании 37 г (0,4 м) свежеперегнанного хлорацетона. Путем перегонки выделили хлоргидрин, собирая фракцию, кипящую в пределах 56—57°/1 мм. Выход 33 г (52% от теоретического). d_4^{21} 1,0280; p_D^{21} 1,4702; $\text{MR}_{\text{эксп.}}$ 43,57; $\text{MR}_{\text{вычисл.}}$ 43,53; $\text{H}_{\text{акт.}}$ 0,96; $\text{H}_{\text{акт.}}$ вычисл. 1,0; найдено % Cl: 21,60; вычислено % Cl: 21,90; $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ Cl.

Для синтеза окиси было взято 18,5 г (0,12 м) 1-хлор-2-метил-гептин-3-ол-2. К эфирному раствору хлоргидрина добавляли по порциям 21 г (0,38 м) порошкообразной KOH. Было получено 10,5 г окиси с температурой кипения 67—68°/21 мм. Выход 73% от теоретического.

d_{24}^{20} 0,8903; p_D^{20} 1,4449; $\text{MR}_{\text{эксп.}}$ 37,06; $\text{MR}_{\text{вычисл.}}$ 36,58; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$.

Таблица 2

| Исходн. вещество | Соль сл. эфира в г | Выход % | Темп. плавл. °С | Cl % | |
|---|--------------------|---------|-----------------|-------|---------|
| | | | | эксп. | вычисл. |
| 16,5 г (0,1 м) d, l-фенилаланина. Раствор HCl в EtOH (НС 12,8%) | 21 | 91,7 | 123 | 15,89 | 15,45 |
| 16,5 г (0,1 м) d, l-фенилаланина. Раствор HCl в изопропил. спирте (НС % 13,1) | 21 | 86,4 | 120 | 14,71 | 14,58 |
| 5,5 г (0,03 м) d, l-фенилаланина. Раствор HCl в н-бутиловом спирте (НС % 11,8) | 4 | 47,1 | 119 | 13,98 | 13,74 |

Таблица 3

| Сложный эфир | Выход % | Темп. кип. | d_4^{20} | n_D^{20} | $MR_{\text{вычисл.}}$ | $MR_{\text{эсп.}}$ |
|--|---------|---------------------------|------------|------------|-----------------------|--------------------|
| Этиловый эфир <i>d</i> , 1-фенилаланина | 64 | 100— 101°C 0,5 мм | 1,0593 | 1,5110 | 54,49 | 54,57 |
| Изопропиловый эфир <i>d</i> , 1-фенилаланина | 48 | 100— 103°C 0,5—1 мм | 1,0351 | 1,4950 | 59,09 | 58,39 |
| <i>n</i> -бутиловый эфир <i>d</i> , 1-фенилаланина | 84 | 113— 114°C 1 мм | 1,0208 | 1,4998 | 63,64 | 63,74 |

Синтез этилового эфира α -[3-метил-5-(*n*-пропил)]-*N*-пиррил- β -фенилпропионовой кислоты

Было взято 7,0 г (0,036 м) этилового эфира *d*, 1- β -фенилаланина, 4,1 г (0,033 м) 2-метил-гептин-3-оксидо-1,2 и 1 мл воды. Смесь этих веществ нагревали в закрытой кварцевой трубке на масляной бане 24 часа при температуре 110°. Реакционная смесь приобрела после нагревания коричневую окраску. На дне реакционной трубки имелось некоторое количество белого осадка. Реакционная смесь дает с солянокислой сосновой лучинкой положительную реакцию на пиррольное соединение. Смесь фильтруют через стеклянный фильтр; на фильтре остается некоторое количество (0,6 г) белого кристаллического вещества, которое не растворяется ни в воде, ни в эфире. Температура плавления 205—300°. Фильтрат обрабатывали несколько раз 5-нормальной CH_3COOH и *n*-гексаном. Выделяется три слоя: гексан, слой нерастворимый в гексане и в уксусной кислоте, но растворимый в эфире и уксуснокислый слой. Слои отделяли, гексановая вытяжка встряхивалась еще три раза в пятинормальной CH_3COOH , нейтрализовалась безводным Na_2CO_3 и высушивалась безводным Na_2SO_4 . После удаления гексана в вакууме было получено 3,7 г жидкости темнокрасного цвета, которая не перегонялась из-за ее высокой температуры кипения. По данным электрофореза на бумаге вещество содержит только следы амина.

Выход 37% от теоретического.

d_4^{20} 1,0441; n_D^{20} 1,5222; $MR_{\text{эсп.}}$ 87,50; $MR_{\text{вычисл.}}$ 88,8. Мол. вес по Расту 291; вычисл. 299.

Найдено % N: 4,25.

Вычислено % N: 4,68; $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$.

Полученное вещество дает с солянокислой сосновой лучинкой интенсивное лилово-красное окрашивание. С реактивом Эрлиха дает уже на холоду лилово-красное окрашивание, также фосфорнокислый ваниллин окрашивается в красный цвет [6].

С диазотированным *p*-анилидином дает желтый, растворимый в *n*-гексане азокраситель [7], спиртовой раствор которого с реактивом Эрлиха окрашивается в красный цвет. 0,1 г (0,0003 м) исследуемого вещества растворяют

в 15 мл этилового спирта. Для получения раствора диазотированного п-анизида было взято 0,2 г (0,002 м) п-анизида, 0,16 мл конц. H_2SO_4 и 0,12 г (0,002 м) $NaNO_2$. Оба раствора охлаждались льдом и диазораствор выливался в раствор пиррольного производного. Образовался желтый азокраситель, который извлекался н-гексаном. Экстракт высушивался над Na_2SO_4 и растворитель отгонялся в вакууме. Остаток — желтый азокраситель.

Слой, нерастворимый в гексане и пятинормальном CH_3COOH , извлекался эфиром, промывался пятинормальной уксусной кислотой, нейтрализовался безводным Na_2CO_3 , сушился. Полученное соединение дает характерные для пиррольных соединений реакции, реагирует с диазотированным п-анизидином. Подробнее это вещество не исследовалось.

Синтез изопропилового эфира α -[3-метил-(н-пропил)]-N-пиррил- β -фенил-пропионовой кислоты

3,0 г (0,015) изопропилового эфира, d, 1 β -фенил-аланина, 1,6 г (0,013 м) 2-метилгептин-3-оксидо-1,2 и 0,5 мл воды нагревали в закрытой кварцевой трубке при температуре 110° 22 часа. Реакционная смесь дает с солянокислой сосновой лучинкой красное окрашивание. Образовавшийся кристаллический осадок отсасывали на стеклянном фильтре (количество 0,1 г). Фильтрат обрабатывали как в предыдущем случае. Нерастворимых компонентов не обнаружено. Исследование гексановой фракции электрофорезом на бумаге показало, что содержание аминов является ничтожным. Получено 1,4 г жидкости красновато-желтого цвета.

d_4^{20} 1,0331; n_D^{20} 1,5205; $MR_{\text{экс.}}$ 92,31; $MR_{\text{вычисл.}}$ 93,42; молекулярный вес по Расту 303; вычисл. 313.

Найдено % N: 4,19.

Вычислено % N: 4,47; $C_{20}H_{27}O_2N$.

Соединение дает характерные для пиррольных соединений реакции, и при азосочетании диазотированным п-анизидином образуется азокраситель желтого цвета, в спиртовом растворе реактивом Эрлиха дает уже на холоду красное окрашивание.

Синтез н-бутилового эфира α -[3-метил-5-(н-пропил)]-N-пиррил- β -фенилпропионовой кислоты

2,62 г (0,012 м) н-бутилового эфира d, 1 β -фенилаланина, 1,2 г (0,01 м) 2-метилгептин-оксидо-1,2 и 0,2 мл воды нагревали в закрытой кварцевой трубке при 110° 23 часа. Методика обработки реакционной смеси была такая же, как в случае предыдущих синтезов. Получено 0,15 г белого кристаллического вещества и 1,6 г темно-красной вязкой жидкости.

Выход 52% от теоретического.

$d_4^{18,5}$ 1,0191; $n_D^{18,5}$ 1,5209; $MR_{\text{экс.}}$ 97,69; $MR_{\text{вычисл.}}$ 98,04. Мол. вес по Расту 305; вычисл. 327.

Найдено % N: 4,00.

Вычислено % N: 4,28; $C_{21}H_{29}O_2N$.

Полученное соединение дает характерные для пиррольных соединений реакции. С диазотированным п-анизидином образуется азокраситель желтого цвета, спиртовой раствор которого уже на холоду дает с реактивом Эрлиха красное окрашивание.

Выводы

Согласно приведенным выше данным при взаимодействии 2-метил-гептин-3-оксидо-1,2 с этил-, изопропил-, и н-бутил-эфирами d, l β -фенилаланина образуются соответственно: этиловый эфир α -[3-метил-5-(н-пропил)]-N-пиррил- β -фенилпропионовой кислотой; изопропиловый эфир α -[3-метил-5-(н-пропил)]-N-пиррил- β -фенилпропионовой кислотой; н-бутиловый эфир α -[3-метил-5-(н-пропил)]-N-пиррил- β -фенилпропионовой кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Илометс Т., Караск Ы., (в данном выпуске).
2. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М. (1957). Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М. (1952).
3. Синт. орг. преп., Сб. 3, 435; ИЛ, М. (1952).
4. Curtius, Th., Müller, E., Ber. 37, 1266 (1904); Fischer, E. Ber. 38, 2919 (1905).
5. Илометс Т., ЖОХ, 30, 1194 (1960).
6. Bauer, H., Moll, H., Die organische Analyse, Leipzig 1960.
7. Reichstein, T., Helv. Chim. Acta 10, 387 (1927).

Поступило 20 XII 1961

2-METÜÜL-HEPTIIN-3-OKSÜÜDO-1,2 REAGEERIMINE d, l- β -FENÜÜL- α -ALANIINI ETÜÜL-, ISOPROPÜÜL- JA n-BUTÜÜLESTRITEGA

T. Ilomets ja I. Pöder.

Resümee

2-Metüül-heptiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimisel d, l- β -fenüül- α -alaniini etüül-, isopropüül- ja n-butüülestritega tekivad vastavalt α -[3-metüül-5-(n-propüül)]-N-pürrüül- β -fenüül-propioonhappe etüülester, isopropüülester ja n-butüülester.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON 2-METHYL-HEPTIN-3-ÖXYDO-1,2 AUF DIE ÄTHYL-, ISOPROPYL- UND n-BUTYLESTER DES d, l- β -PHENYL- α -ALANINS

T. Ilomets ja I. Pöder

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von 2-Methyl-heptin-3-oxydo-1,2 auf die Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylester des d, l- β -Phenyl- α -alanins entstehen entsprechend Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylester der α -[3-Methyl-5-(n-propyl)]-N-pyrryl- β -phenyl-propionsäure.

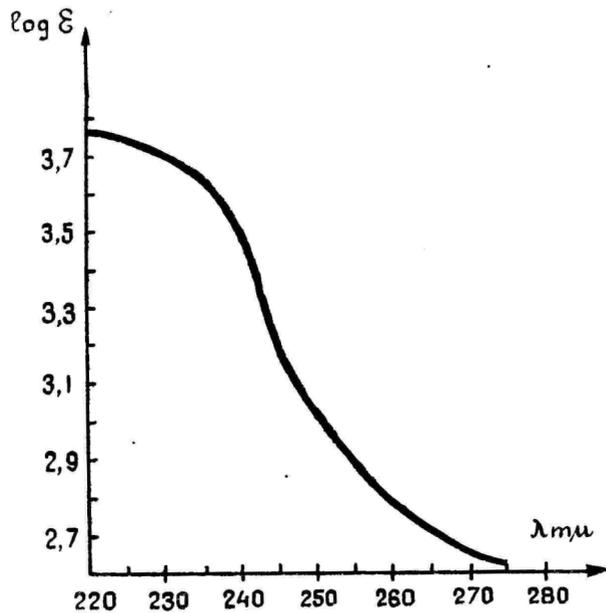


Рисунок 1. УФ — спектр пиррольного производного с циклопентиловым радикалом.
 $c = 1,52 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Раствор. EtOH; $l = 1,0$ см.

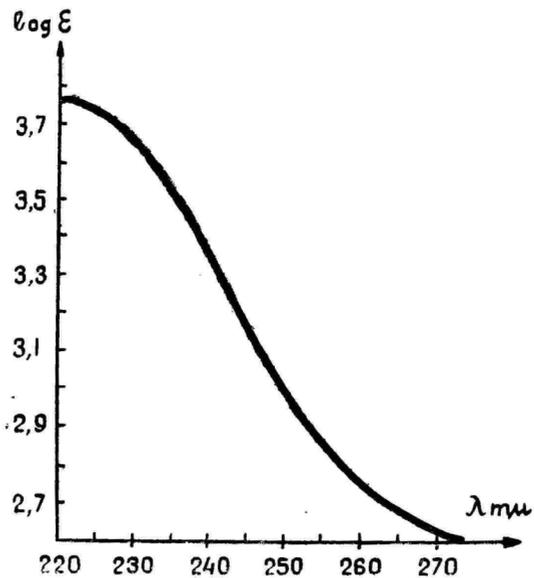


Рисунок 2. УФ — спектр пиррольного производного с циклогексильным радикалом.
 $c = 1,28 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Раствор. EtOH; $l = 1,0$ см.

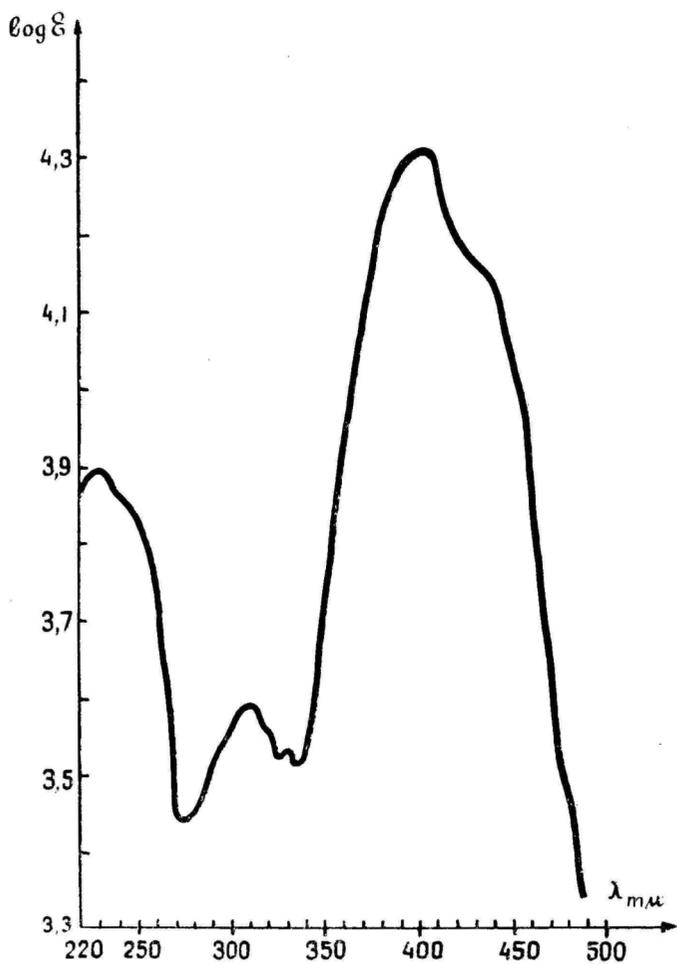


Рисунок 3. УФ — спектр азокрасителя с циклопентилловым радикалом.
 $c = 6,18 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Раствор. EtOH; $l = 1,0$ см.

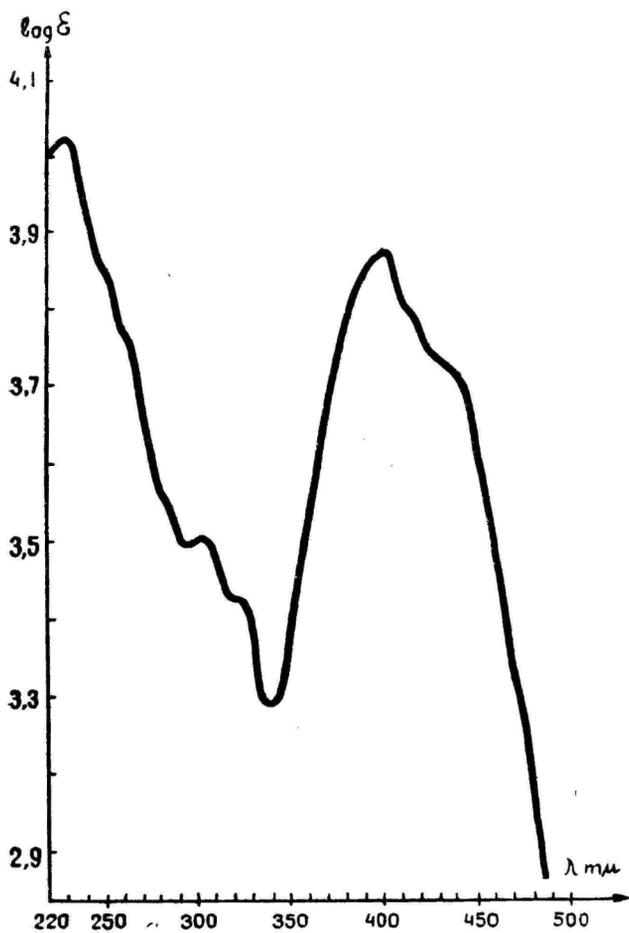


Рисунок 4. ФУ — спектр азокрасителя с циклогексильным радикалом.
 $c = 4,82 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Раствор. EtOH, $l = 1.0$ см.

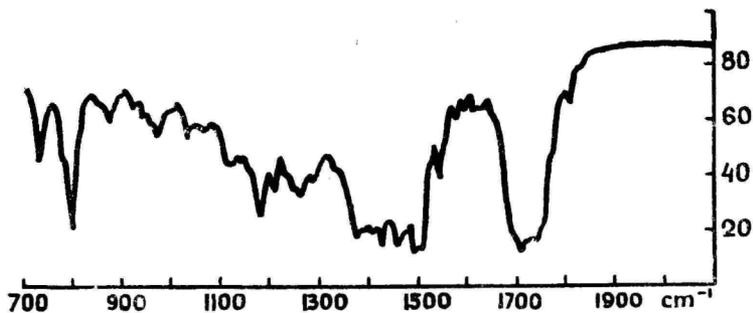


Рисунок 5. ИК — спектр пиррольного производного с цикlopentильным радикалом.

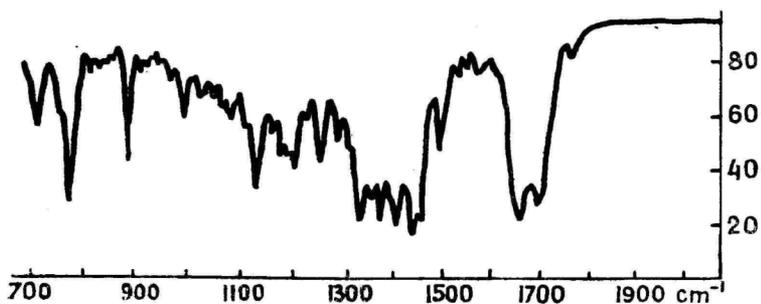


Рисунок 6. ИК — спектр пиррольного производного циклогексильным радикалом.

Таблица 1

| Циклогексильные произв. пиррола | | | | Цикlopentильн. произв. пиррола | | | |
|---------------------------------|----------------|------------------|----------------|--------------------------------|----------------|------------------|----------------|
| см ⁻¹ | относ. интенс. | см ⁻¹ | относ. интенс. | см ⁻¹ | относ. интенс. | см ⁻¹ | относ. интенс. |
| 1694 | 9 | 1135 | 8 | 1693 | 9 | 945 | 4 |
| 1662 | 9 | 1117 | 5 | 1664 | 10 | 898 | 3 |
| 1574 | 2 | 1086 | 5 | 1572 | 3 | 852 | 3 |
| 1495 | 5 | 1073 | 5 | 1549 | 2 | 777 | 8 |
| 1459 | 9 | 1052 | 5 | 1528 | 2 | | |
| 1439 | 10 | 1034 | 5 | 1499 | 5 | | |
| 1407 | 10 | 999 | 5 | 1457 | 9 | | |
| 1376 | 9 | 974 | 3 | 1444 | 9 | | |
| 1356 | 7 | 952 | 1 | 1407 | 9 | | |
| 1334 | 9 | 933 | 1 | 1377 | 9 | | |
| 1310 | 5 | 891 | 7 | 1358 | 9 | | |
| 1288 | 6 | 864 | 4 | 1322 | 8 | | |
| 1256 | 6 | 848 | 3 | 1240 | 6 | | |
| 1226 | 4 | 838 | 3 | 1215 | 6 | | |
| 1208 | 7 | 820 | 3 | 1165 | 7 | | |
| 1194 | 6 | 776 | 8 | 1137 | 8 | | |
| 1185 | 6 | 716 | 5 | 1077 | 5 | | |
| 1164 | 5 | | | 1001 | 4 | | |

Инфракрасные спектры были сняты на приборе ИКС-14 с призмой из NaCl. В них обнаружена полоса поглощения в промежутке 1467—1530 см⁻¹, характерная для пирролов [1]. Интенсивные полосы поглощения имеются также при 1140 см⁻¹ и 1337 см⁻¹, которые также могут быть приписаны наличию пиррольного ядра [1]. Соответствующие спектральные характеристики приведены в таблице 1.

Экспериментальная часть

Синтез циклопентиламина [3]

50 г (0,5 м) циклопентилоксима, полученного из циклопентанона и гидроксилamina, было восстановлено в среде абсолютного этилового спирта 125 г (5,4 г. а.) металлическим натрием. По окончании реакции к реакционной смеси было прилито 300 мл воды, после чего водяным паром отгоняли амин в раствор спирта и соляной кислоты (1:1). Из раствора соли амина удаляли спирт, воду и избыток кислоты посредством отгонки в вакууме. К соли добавляли концентрированный раствор едкого кали и в делительной воронке отделяли амин, который затем сушили над твердым КОН. Перегоняли при нормальном давлении, собирали фракцию, кипящую при 98—100° С. Получили 30 г дымящейся на воздухе маслянистой жидкости с характерным запахом амина.

Синтез циклогексиламина [4]

был проведен по приведенной в литературе методике. Температура кипения 128—134° С.

Синтез 2,7-диметил-октин-3-оксидо-1,2

Оксид была получена из 1-хлор-2,7-диметил-октин-3-ол-2 по приведенной в литературе методике [5].

Взаимодействие 2,7-диметил-октин-3-оксидо-1,2 с циклопентиламином. Синтез производного пиррола

5 г (0,033 м) окиси, 3 г (0,033 м) амина и несколько капель воды нагревали в запаянной стеклянной трубке в течение 17 часов при температуре 170° С. Реакционная смесь давала с сосновой лучинкой, смоченной соляной кислотой, интенсивное красное окрашивание. Подкисляли разбавленной (1:5) соляной кислотой и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт сушили при помощи N₂SO₄. После отгонки петролейного эфира остаток фракционировали в вакууме. Была собрана фракция с температурой кипения 142—144°/8 мм. Выход 4,0 г. 55% теоретического.

n_D^{20} 1.4991; d_4^{20} 0.9122; $M_{R_{\text{эксп}}}$ 70,50; $M_{R_{\text{вычисл}}}$ 70,08.

Найдено % N: 6,40; C₁₅H₂₅N.

Вычислено % N: 6,25; Молекулярный вес по Раути [6]: 220; вычислено 119.

Полученное соединение дает с сосновой лучинкой, смоченной соляной кислотой, интенсивное красное окрашивание. Реакция Эрлиха положительна — на холоду происходит сначала интенсивное фиолетово-красное, переходящее затем в кроваво-красное окрашивание.

Получение ртутного производного [7]

0,12 г (0,005 м) изучаемого вещества растворяли в ледяной уксусной кислоте. При этом окраска раствора переходила в красновато-оранжевую. По каплям добавляли 6 г (0,0043 м) 4%-ного водного раствора сулемы и оставляли стоять на 20 мин. Выпал объемистый осадок, который отсасывался на воронке со стеклянным фильтром и промывался сначала 20%-ным раствором уксусной кислоты, затем водой и сушился в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Было получено 0,1 г осадка розового цвета (выход 21%). Точка плавления образовавшегося ртутного производного, определенная в запаянном капилляре, 84—85° С.

Диазосочетание с п-анизидиндиазохлоридом [8]

Выпал оранжево-красный осадок, из которого получить пикрат не удалось.

Синтез аминоспирта

5 г (0,033 м) окиси, 3 г (0,035 м) циклопентиламина и 0,3 г воды было выдержано в запаянной стеклянной трубке при температуре 50—64° С в течение 7 часов. Реакционная смесь дает с солянокислой сосновой лучинкой интенсивное красное окрашивание. Реакционную смесь подкисляли разбавленной (1:5) соляной кислотой и экстрагировали петролейным эфиром. Сушили и отгоняли растворитель. Перегоняли в вакууме и собирали фракцию 127—131°/3 мм. Было получено 3,7 г бесцветной вязкой жидкости, желтеющей при стоянии. Дистиллат дает с солянокислой лучинкой интенсивное красное окрашивание.

Судя по примеренному нами УФ-спектру, дистиллат содержит довольно много производного пиррола. Для освобождения от последнего дистиллат был еще раз обработан разбавленной (1:5) соляной кислотой и экстрагировался петролейным эфиром. Так как производное пиррола образуется уже при перегонке в вакууме, то выделившийся после подщелачивания светложелтый аминоспирт больше не перегонялся и в целях характеристики был переведен в гидроклорид. Предварительно было проверено отсутствие пиррола путем снятия УФ-спектра. Поглощения в промежутке 215—400 $m\mu$ не было обнаружено. Реакция с солянокислой сосновой лучинкой отрицательна даже после суточного стояния при комнатной температуре. Аминоспирт (или исходный продукт реакции) был растворен в петролейном эфире, и через раствор пропускался ток сухого HCl . Образовался белый объемистый осадок и небольшое количество маслянистой жидкости красноватого цвета. Осадок промывался декантированием до нейтральной реакции и затем кипятился эфиром, в котором красноватая маслянистая жидкость полностью растворилась. Осадок отсасывался на стеклянном фильтре и сушился над P_2O_5 . Из 1,5 г исходного вещества было получено 1 г солянокислой соли аминоспирта. Температура плавления соли 88—89° С.

Взаимодействие 2,7-диметил-октин-3-окси-до-1,2 с циклогексиламином.

Синтез производного пиррола

5,0 г (0,033 м) окиси, 7,0 г (0,073 м) циклогексиламина и несколько капель воды нагревались в запаянной стеклянной трубке при температуре 150° С в течение 12 часов. Выделение производного пиррола производилось аналогично выделению предыдущего производного пиррола. Получили 6,3 г сырого

продукта. Перегоняли в вакууме и собрали фракцию 164—170°/21 мм. Получили 5,2 г светложелтой, темнеющей при стоянии, маслянистой жидкости со своеобразным запахом. Выход 65,5% теоретического.

n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 0,9140; $MR_{\text{эксп.}}$ 74,70; $MR_{\text{вычисл.}}$ 74,69.

Найдено % N: 6,23; 6,35.

Вычисл. % N: 6,01; $C_{16}H_{27}N$.

Молекулярный вес по Раути найдено 242, вычислено 233.

Полученное соединение дает с солянокислой сосновой лучинкой интенсивное красное окрашивание. Реакция Эрлиха положительна — на холоду образуется вишнево-красное окрашивание.

С п-анизидиндиазохлоридом выпал оранжевый осадок, из которого получить пикрат не удалось.

Получение ртутного производного

0,1 г (0,00043 м) производного пиррола растворяли в ледяной уксусной кислоте и добавляли по каплям 0,6 г (0,0043 м) сулемы, растворенной в 15 мл воды. Выпал белый осадок, которому дали стоять 15 минут и затем отсасывали на стеклянном фильтре. Промывали 20%-ной уксусной кислотой, затем водой. Осадок сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Было получено 0,3 г белого производного ртути, температура плавления которого в запаянном капилляре 76—78°.

Синтез аминоспирта

0,5 г (0,033 м) окиси, 6,0 г циклогексиламина и несколько капель воды нагревали в запаянной стеклянной трубке при температуре 55—60° в течение 13,5 часов. Даже при этих условиях образовалось в достаточно большом количестве пиррола, на что указывали проба с солянокислой сосновой лучинкой и снятый УФ-спектр. Полученный аминоспирт изолировался аналогично предыдущему. Получили маслянистую жидкость светло-желтого цвета, которая, судя по УФ-спектру не содержит производного пиррола. Аминоспирт был переведен в хлоргидрат аналогично предыдущему аминоспирту, с той лишь разницей, что образующаяся в результате побочной реакции красноватого цвета маслянистая жидкость оказалась очень трудно растворимой в эфире. Поэтому от последней освобождались путем промывания диоксаном. Осадок промывали эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Температура плавления соли 132—133° С. Выход 39% теоретического.

Выводы

При взаимодействии 2,7-диметил октин-3-оксидо-1,2 и циклопентиламином и циклогексиламином реакция протекает по схеме, данной Ф. Я. Первеевым, и образуются, по-видимому, следующие соединения:

- 1-циклопентил-3-метил-5-изоамилпиррол;
- 2,7-диметил-1-(N-циклопентил)-аминооктин-3-ол-2;
- 1-циклогексил-3-метил-5-изоамилпиррол;
- 2,7-диметил-1-(N-циклогексил)-аминооктин-3-ол-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Первеев Ф. Я., Кузнецова Е. М., ЖОХ, 28, 2360 (1958).
2. Первеев Ф. Я., Мартинсон Э., ЖОХ, 29, 2922 (1959);
Илометс Т., ЖОХ, 30, 1190 (1960);
Первеев Ф. Я., Векшина Е. М., Суренькова Л. Н., ЖОХ, 28, 2360 (1958).
3. Wislicenus, Ann. 275, 325.
4. Синт. орг. преп., Сб. 2, 154, ИЛ, М. (1949).
5. Первеев Ф. Я., ЖОХ, 18, 481 (1948);
Первеев Ф. Я., ЖОХ, 19, 1304 (1949).
6. Линстед Р. и др., Современные методы исследования в органической химии. ИЛ, М. (1959).
7. Fischer, H., Müller, R., H., 148, 164 (1925).
8. Reichstein, T., Helv. Chim. Acta, 10, 387 (1927).

Поступило 20 XII 1961

2,7-DIMETÜÜLOKTIIN-3-OKSÜÜDO-1,2 REAGEERIMINE TSÜKLOPENTÜÜL- JA TSÜKLOHEKSÜÜLAMIINIGA

T. Ilomets ja V. Kask

Resümee

2,7-Dimetüüloktiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimisel tsüklopentüül- ja tsükloheksüülamiiniga tekivad madalamatel temperatuuridel vastavad amiinalkoholid, kõrgematel temperatuuridel N-asendatud pürrooliderivaadid.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON 2,7-DIMETHYL-OKTIN-3-OXYDO-1,2 AUF DIE CYCLOPENTYL- UND CYCLOHEXYLAMINE

T. Ilomets und V. Kask

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von 2,7-Dimethyl-oktin-3-oxydo-1,2 auf die Cyclopentyl- und Cyclohexylamine entstehen bei niedrigen Temperaturen entsprechende Aminoalkohole, bei höheren Temperaturen die N-substituierte Pyrrolderivate.

Для этого свежеполученный диацетонамин нагревали в течение 10 часов в запаянной стеклянной трубке с окисью III при температуре 150°. Проба, взятая из реакционной смеси, показала с лучинкой, смоченной соляной кислотой, а также с реактивом Эрлиха положительную реакцию на содержание пиррольного соединения.

Пиррольное производное изолировали от основных компонентов при помощи повторного экстрагирования с н-гексаном и пятинормальной уксусной кислотой. Поскольку реакция проводилась с большим избытком диацетонамина, то можно полагать, что α -окись прореагировала полностью. Чистота производного пиррола проверялась электрофорезом на бумаге. Неподвижный компонент, полоса которого была вырезана и экстрагирована этанолом, дал все характерные реакции пиррольного производ-

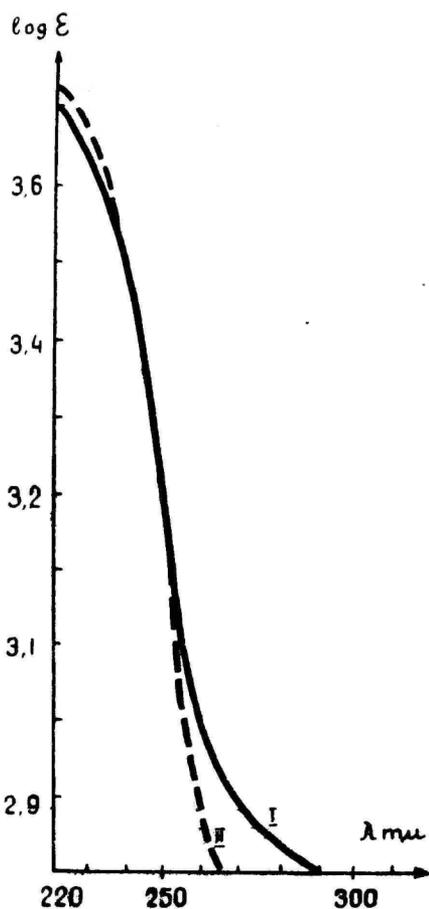


Рисунок 1. УФ — спектр пиррольного производного: — $c = 9,25 \cdot 10^{-5}$ мол/л, $l = 1,0$ см, раствор. EtOH; ---- $c = 1,85 \cdot 10^{-4}$ мол/л, $l = 1,0$ см, раств. EtOH.

ного. Сосновая лучинка, смоченная в соляной кислоте, дает вишнево-красное окрашивание. Фосфорнокислый раствор ваниллина окрашивается в красный цвет. Диазотированная сульфаниловая кислота дает с пирролом I азокраситель, который в кислом растворе имеет красный, а в щелочном желтый цвет. При взаимодействии диазотированного п-анизида с пиррольным производным получается азокраситель, желтый цвет спиртового раствора которого после прибавления реактива Эрлиха уже на холоду превращается в красный.

На основании вышеизложенного можно предполагать, что одно α -положение в пиррольном ядре должно быть свободным

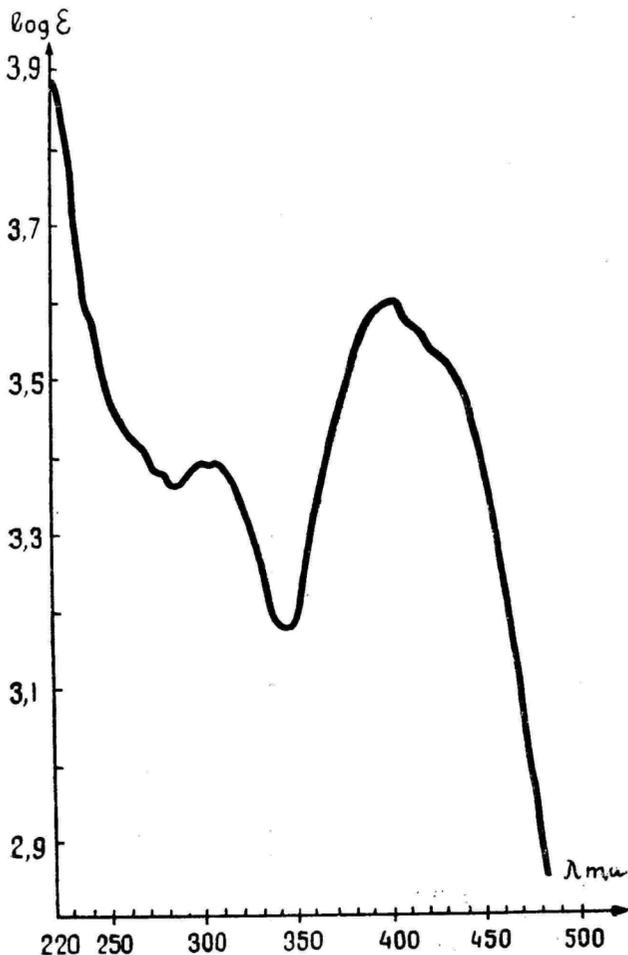


Рисунок 2. УФ — спектр азокрасителя.
 $c = 1,19 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см; раств. EtOH.

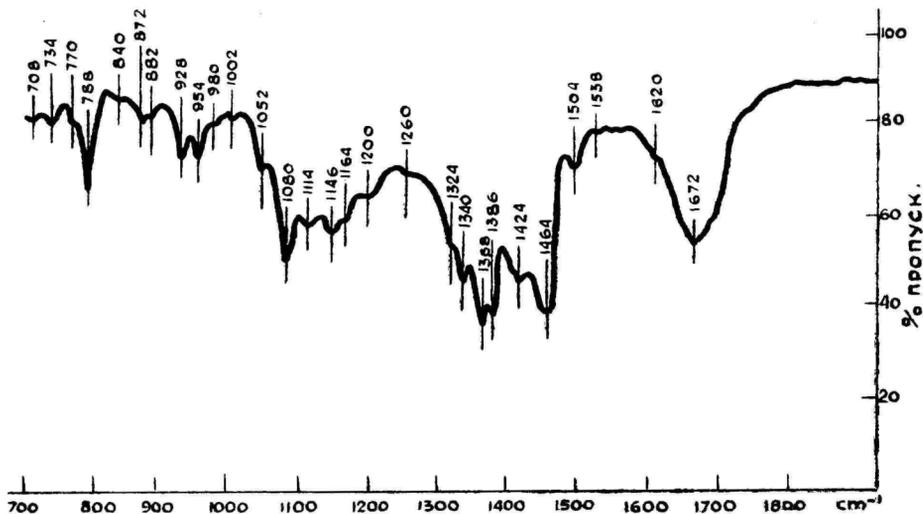


Рисунок 3. ИК — спектр пиррольного производного.

и мы имеем дело с β -азокрасителем. Данные, полученные при определении молекулярного веса и молекулярной рефракции, совпадают с вычисленными данными, полученными исходя из предполагаемой структуры пиррольного производного I.

Для характеристики пиррольного производного и его азокрасителя были сняты спектры в ультрафиолетовой и видимой области на приборе СФ-4 и для пиррольного производного инфракрасный спектр на ИКС-14 с призмой из NaCl [см. рис. 1, 2, 3].

Азокраситель имеет сильное поглощение при 400 μ и при 300 μ . В инфракрасном спектре пиррольного соединения имеется сильное поглощение в промежутке 1560—1790 см^{-1} с максимумами поглощения при 1672 см^{-1} , которые принадлежат к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$. Интенсивное поглощение появляется и при 1424 см^{-1} , что должно соответствовать колебаниям группы $-\text{CH}_2-\text{CO}$. Из частот, характерные для пиррольного ядра, в спектре ясно выражено поглощение при 1143 см^{-1} и 1500 см^{-1} [1, 2]. Интенсивное поглощение имеется еще при 1368 см^{-1} , 1080 см^{-1} , 954 см^{-1} , 928 см^{-1} и 788 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Синтез диацетонамина

Диацетонамин был синтезирован по методике, данной в литературе [3], и хранился в виде соли — кислой диацетонаминоксалата, так как в свободном виде диацетонамин неустойчив. Для реакции использовали свежеприго-

товленный диацетонамин, который получили из кислой щавелевокислой соли амина при действии эквивалентного количества КОН на соль. Выделившаяся маслянистая жидкость отделялась от осадка путем центрифугирования. Дальнейшей очистке амин не подвергался, поскольку кислый оксалат амина был предварительно очищен путем перекристаллизации.

Синтез производного пиррола-N-[1-(1,1-диметил-бутанон-3)]-3-метил-5-[1-(3,3-диметил-бутан)]-пиррола

Для реакции взяли 5 г (0,03 м) 2,7-диметилоктин-3-оксидо-1,2, который был синтезирован по методике, данной в литературе [4], и диацетонамин, полученный из 15 г (0,06 м) кислой щавелевокислой соли. Реакционную смесь нагревали в запаянной стеклянной трубке в течение 10 часов при температуре 150°. Исследование реакционной смеси перед нагреванием путем хроматографирования на бумаге показало, что диацетонамин реагирует с α -окисями уже при комнатной температуре и, вероятно, получается промежуточный аминоспирт II.

Во время нагревания реакционная смесь расслаивалась на два слоя. Верхний слой представляет собою подвижную жидкость, которая после окончания реакции была отделена простым выливанием и была растворена в *n*-гексане. Нижний слой при охлаждении затвердевает. Для извлечения основных компонентов из гексанового раствора на последний действовали несколько раз пятикратным раствором уксусной кислоты. Гексановую вытяжку нейтрализовали безводным Na_2CO_3 и сушили безводным Na_2SO_4 . Гексан был отогнан в вакууме при 35°С. Остаток представляет собой коричневую вязкую жидкость в количестве 1,7 г. Содержание аминов в полученной жидкости проведено электрофорезом на бумаге. Их содержание является минимальным. Полученное вещество дает с реактивом Эрлиха уже на холоду темно-красное окрашивание; реакция солянокислой соеновой лучинкой положительна, фосфорнокислый ваниллин окрашивается в красный цвет. Определены следующие константы:

$$n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 0,9329; MR_{\text{эсп.}} 77,06; MR_{\text{вычисл.}} 76,91;$$

MR вычислено на основании предполагаемой структуры I. Молекулярный вес по Раути получен 250; вычислено по структуре I 250.

Найдено % N: 5,06.

Вычислено % N: 5,63; $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ON}$.

Синтез азокрасителя

На спиртовой раствор пиррольного производного действовали раствором диазотированного *p*-анилидина при температуре 0°, встряхивали некоторое время и прибавляли *n*-гексан. Азокраситель извлекался *n*-гексаном, раствор сушился безводным Na_2SO_4 , фильтровался и гексан отгонялся в вакууме. Оставшийся желтый азокраситель взвешивался и растворялся в EtOH . Был снят УФ-спектр. Спиртовой раствор азокрасителя окрашивается с реактивом Эрлиха уже на холоду в красный цвет. Желтый цвет азокрасителя в течение долгого времени на рассеянном свете не изменяется. Действуя на спиртовой раствор пиррола *p*-диазобензолсульфонокислотой, получается азокраситель, окраска которого изменяется при переходе от щелочного к кислому раствору (свойство β -азокрасителя).

Вывод

При взаимодействии 2,7-диметилоктин-3-оксидо-1,2 с диацетонамином получается производное пиррола, которое, по-видимому, является N-[1-(1,1-диметилбутанон-3)]-3-метил-5-[1-(3,3-диметилбутан)]-пирролом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белламин Л., Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М. (1957).
2. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М. (1959).
3. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, 183, ИЛ, М. (1949).
4. Первеев Ф. Я., ЖОХ, 19, 1304 (1949).

Поступило 27 XII 1961

2,7-DIMETÜÜLOKTIIN-3-OKSÜÜDO-1,2 REAGEERIMINE DIATSETOONAMIINIGA

T. Ilomets ja V. Eelmets

Resümee

2,7-Dimetüüloktiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimisel diatsetoonamiiniga tekib pürrooliderivaat, mis nähtavasti on N-[1-(1,1-dimetüülbutanoon-3)]-3-metüül-5-[1-(3,3-dimetüülbutüül)]-pürrool.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON 2,7-DIMETHYL-OKTIN-3-OXYDO-1,2 AUF DIACETONAMIN

T. Ilomets ja V. Eelmets

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von 2,7-Dimethyl-oktin-3-oxydo-1,2 auf das Diacetonamin entsteht das Pyrrolderivat, welches anscheinend das N-[1-(1,1-Dimethylbutanon-3)]-3-methyl-5-[1-(3,3-dimethylbutyl-)]-pyrrol ist.

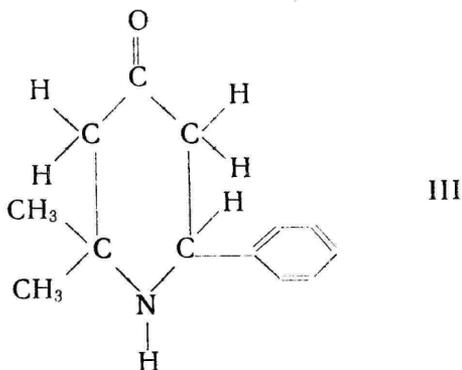
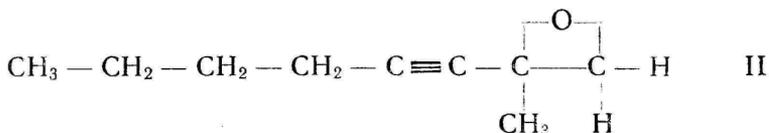
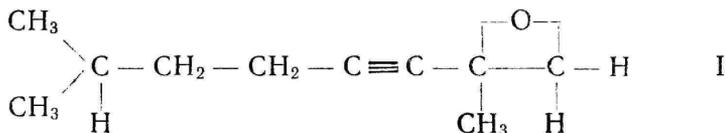
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ОКСИ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА С ПИПЕРИДИНОМ И БЕНЗДИАЦЕТОНАМИНОМ

(Предварительное сообщение)

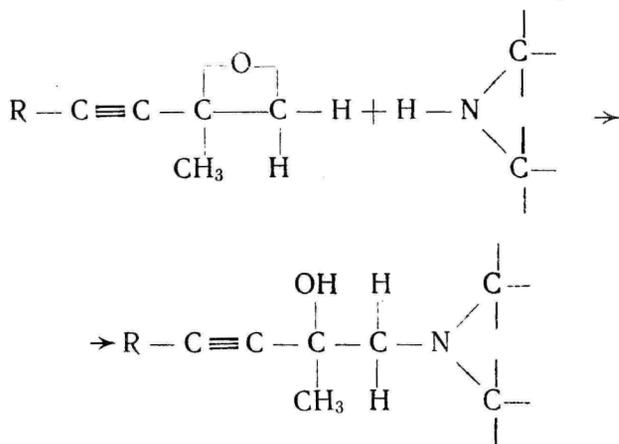
Т. Илометс, Х. Воолайд

Кафедра органической химии

Представляет интерес выяснить, как взаимодействуют α -окси ацетиленового ряда (I, II) с циклическими аминами, например пиперидином и бенздиацетонамином (III).



Можно предполагать, что реакция между этими соединениями ограничивается образованием только соответствующих аминок спиртов по схеме:



Однако, как показывают результаты, при нагревании реакционной смеси в запаянной трубке образуются пиррольные производные.

Пиперидин взаимодействует с окисью I в присутствии воды уже при комнатной температуре, и реакция доходит практически до конца через 30 часов.* При температуре 50—60° реакция доходит до конца через 4 часа. Реакционная смесь характерных для пиррольных соединений реакций не дает. Полученный аминок спирт необходимо перегнать при достаточно высоком вакууме (1—0,5 мм), и возможно быстро, в противном случае пиррольное соединение образуется уже при перегонке и получается смесь последнего с аминок спиртом.

В случае бенздиацетонамина (с окисью II) аминок спирт не был обнаружен даже после нагревания реакционной смеси в течение 13 часов при 100°. По-видимому, в этих условиях реакция или не происходит, или идет очень медленно. При нагревании окиси I с пиперидином в присутствии воды в течение 27 часов при температуре 120° образуется пиррольное производное А, как главный продукт реакции. Бенздиацетонамин (III) реагирует с окисью (II) в присутствии воды при нагревании 20 часов при температуре 120°.

Образуется продукт В, который дает характерные для пиррольных соединений реакции. Пиррольные производные А и В выделялись из реакционной смеси путем повторной экстракции

* Если прибавить окись к пиперидину, образуется объемистый осадок игольчатых бесцветных кристаллов, который при добавлении нескольких капель воды растворяется.

н-гексаном и пятинормальной уксусной кислотой. Чистота полученных соединений проверялась электрофорезом на бумаге. Существенных примесей аминосоединений не обнаружено. Соединения А и В, растворенные в эталоне, быстро реагируют с раствором KMnO_4 в 1% Na_2CO_3 , особенно пиррол А, причем раствор обесцвечивается и выпадает бурый осадок. Оба соединения дают с солянокислой сосновой лучинкой интенсивно окрашивание, с реактивом Эрлиха уже на холоду дают красное или лилово-красное окрашивание; фосфорнокислый ваниллин реагирует с ними, окрашиваясь в красный цвет. С диазотированным п-анизидином образуются азокрасители желтого цвета, которые могут быть выделены путем экстракции н-гексаном.

Для характеристики пиррольных соединений были сняты и уф-спектры (рис. 1, 2) в спиртовом растворе. Пиррольное соединение А имеет интенсивный максимум поглощения при $310 \text{ м}\mu$ ($\log \epsilon$ 3,9). Пиррольное соединение В поглощает при

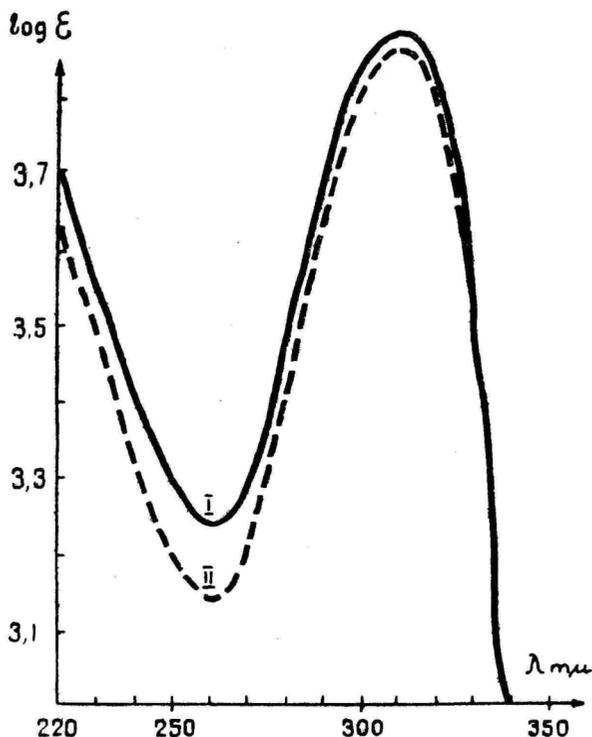


Рисунок 1. УФ — спектр пиррольного производного А.
 Раств. ЕЭОН. $c_I = 5,1 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $c_{II} = 3,19 \cdot 10^{-5}$ мол/л;
 $l = 1,0 \text{ см.}$

287 мμ (log ε 3,15). Уф-спектры азокрасителей пирролов А и В имеют следующие максимумы поглощения (см. рис. 3, 4):

А — при 260 мμ (log ε 4,1) и при 430 мμ (log ε 3,6);

В — при 295 мμ (log ε 3,9) и при 400 мμ (log ε 3,5).

Спиртовый раствор азокрасителя пиррола А с реактивом Эрлиха красного окрашивания не дает; спиртовый раствор азо-

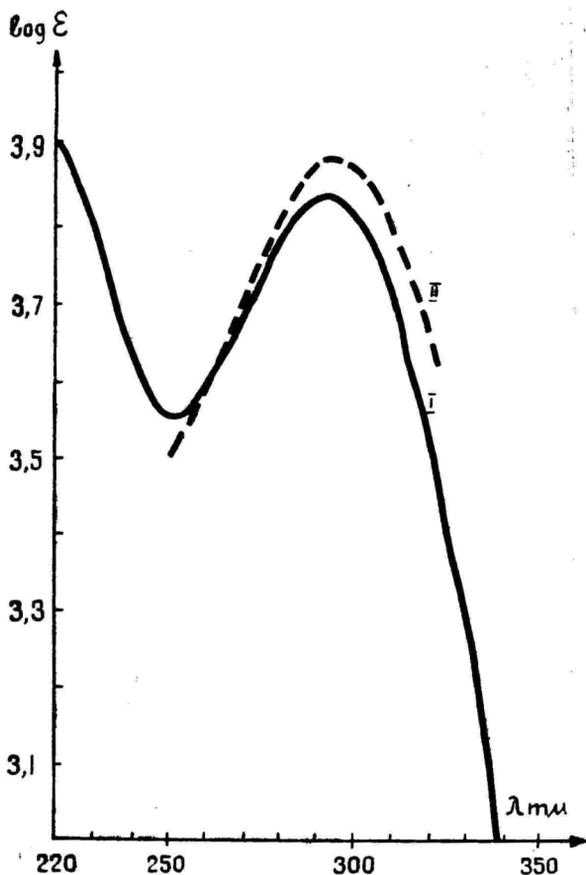


Рисунок 2. УФ — спектр пиррольного производного В. Раств. EtOH. $c_I = 5,1 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $c_{II} = 2,8 \cdot 10^{-5}$, $l = 1,0$ см.

красителя В, наоборот, после некоторого стояния дает на холоду красное окрашивание.

В инфракрасном спектре (ИКС-14, призма из NaCl) пиррола А присутствуют для двойной связи характерные поглощения

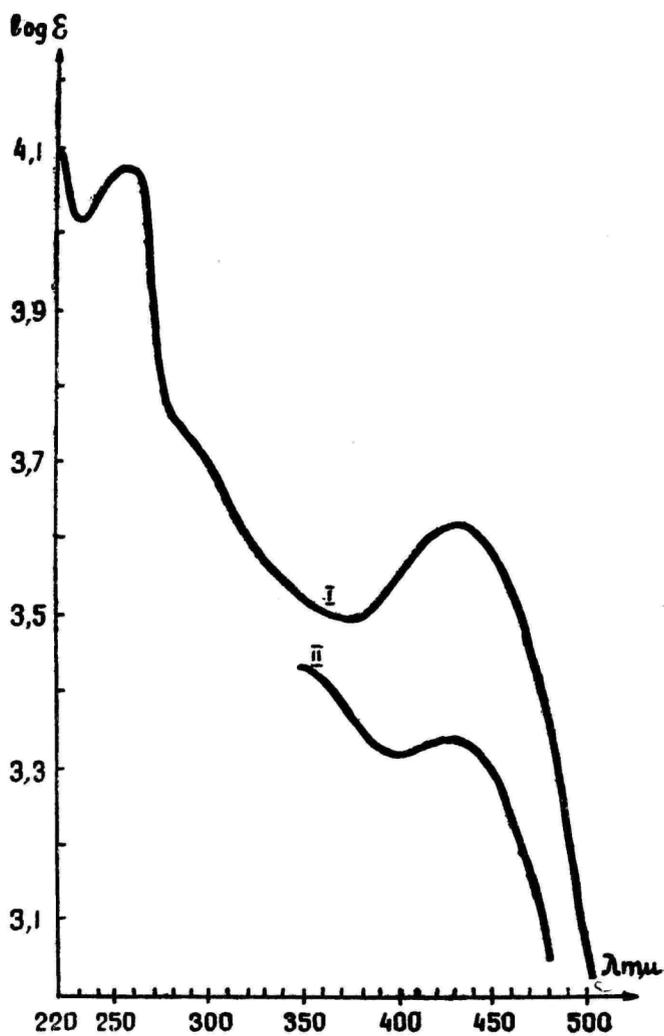


Рисунок 3. УФ — спектр азокрасителя пиррольного производного А.
 Раств. EtOH. $c_I = 8,01 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $c_{II} = 2,67 \cdot 10^{-5}$ мол/л;
 $l = 1,0$ см.

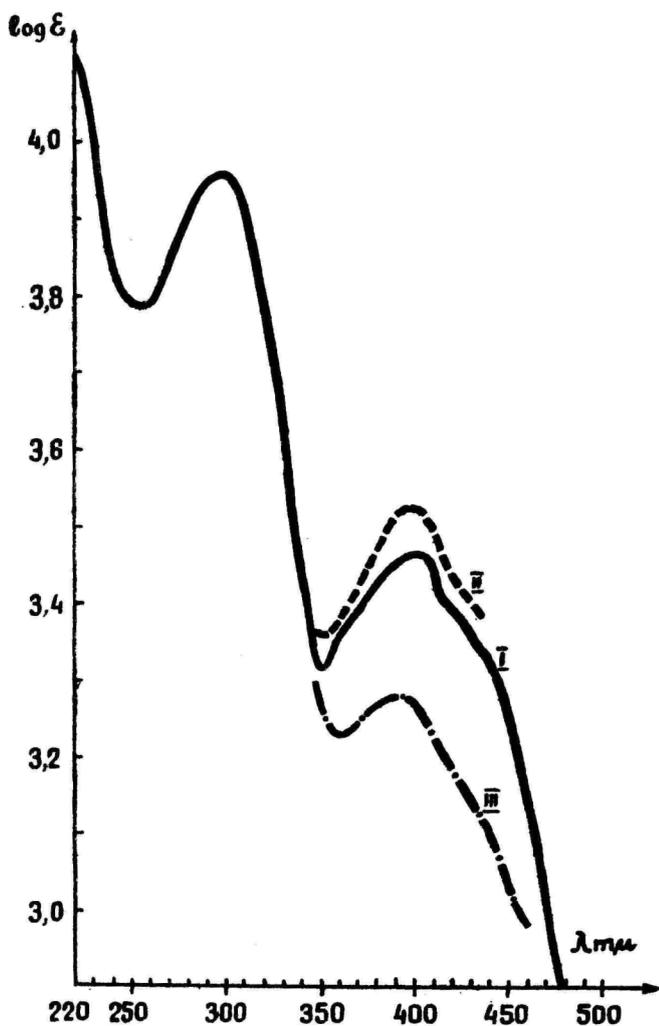


Рисунок 4. УФ — спектр азокрасителя пиррольного производного В.

Раств. EtOH. $c_I = 7,74 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $c_{II} = 3,09 \cdot 10^{-5}$ мол/л;
 $c_{III} = 3,09 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $l = 1,0$ см.

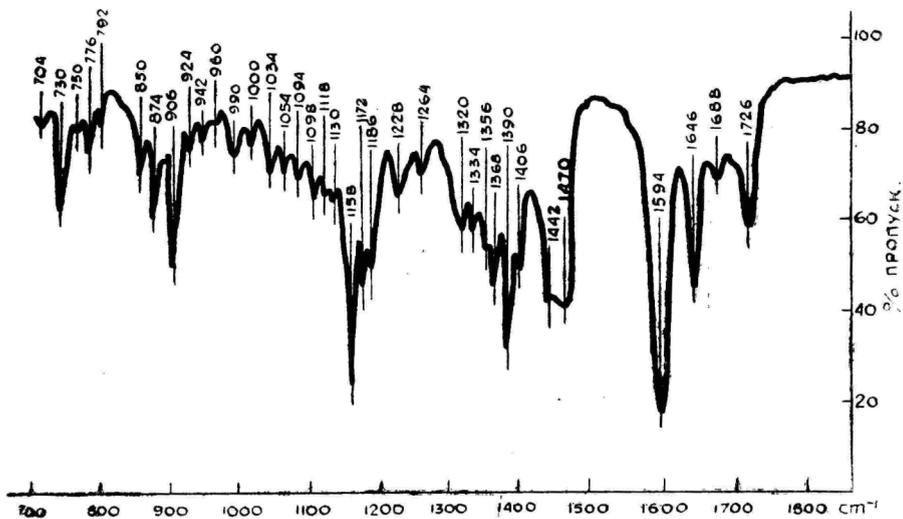


Рисунок 5. ИК — спектр пиррольного производного А.

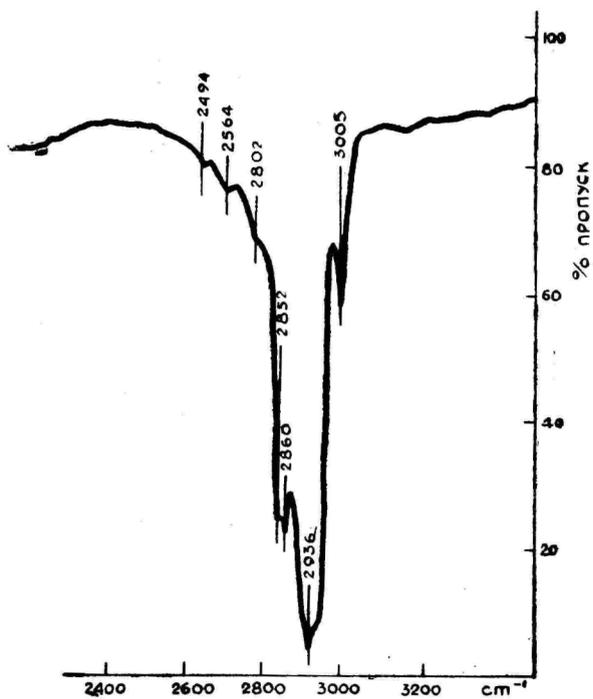


Рисунок 5а. ИК — спектр пиррольного производного А.

при 990 см^{-1} , но имеются максимумы поглощения при 906 см^{-1} и сильные поглощения при 1594 , 1646 , 1688 , 1726 см^{-1} и при 3005 см^{-1} , на основании которых можно предполагать, что в молекуле имеется двойная связь. Поглощение при 1141 см^{-1} и 1333 см^{-1} принадлежит, по-видимому, колебаниям пиррольного ядра [1] (см. рис. 5).

Инфракрасный спектр пиррола В (см. рис. 6) не так отчетлив по виду, как у пиррола А. Сильное поглощение имеется при $1590\text{—}1628\text{ см}^{-1}$, которое соответствует здесь колебаниям бензольного ядра. Поглощение при 1678 см^{-1} принадлежит коле-

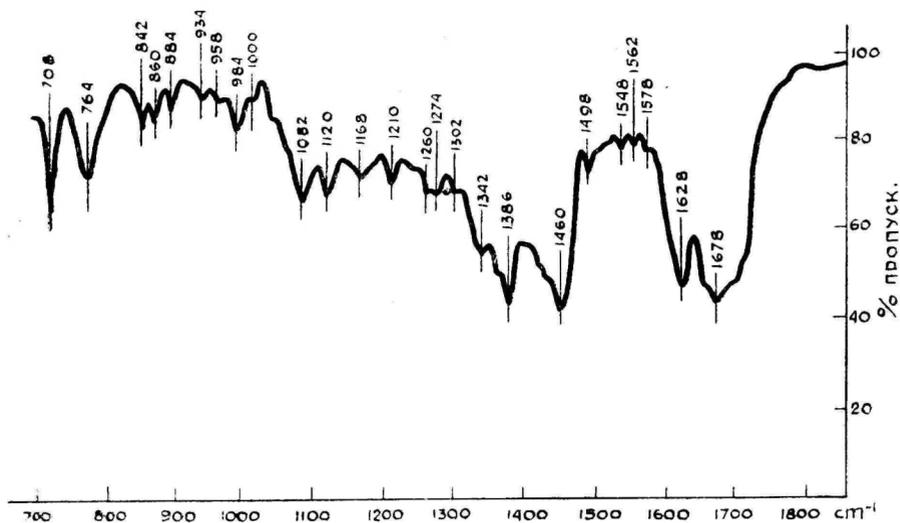


Рисунок 6. ИК — спектр пиррольного производного В.
R = —C₄H₉.

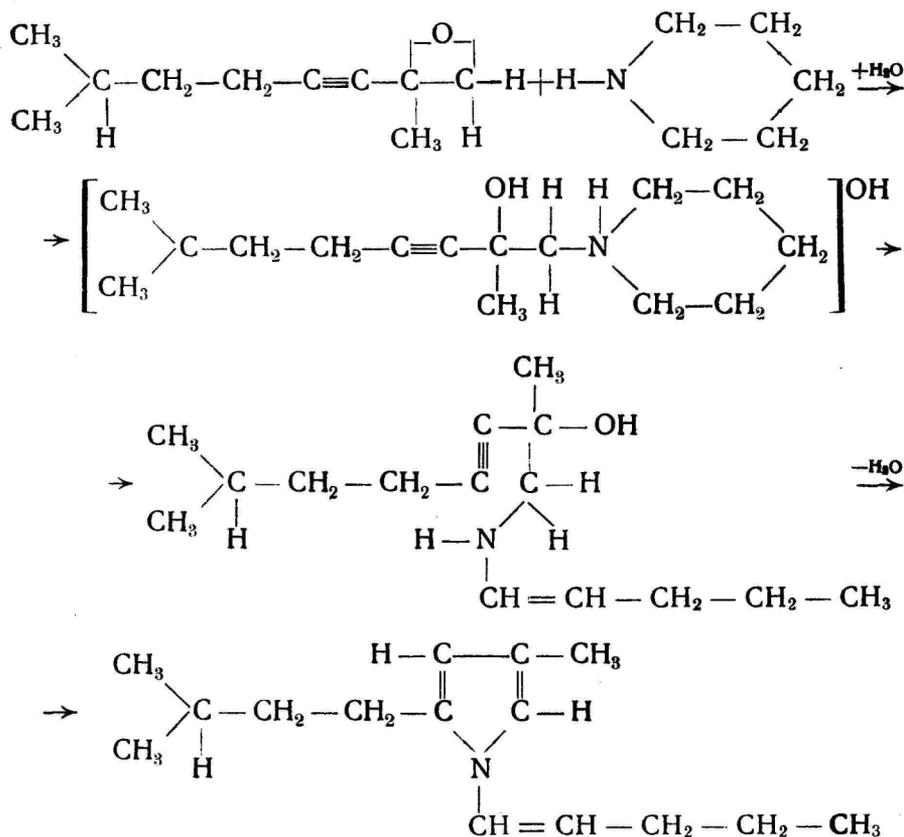
баниям $\text{C}=\text{O}$ и при 1423 см^{-1} колебаниям —CH₂—CO. Двойной связи должно принадлежать поглощение при 985 см^{-1} . Пиррольному ядру принадлежат поясы поглощения с максимумами при 1145 см^{-1} и 1333 см^{-1} .

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы относительно структуры пиррольных соединений.

Пиррольное соединение А должно иметь одно свободное α -положение; иметь в боковой цепи двойную связь — сопряжений с ядром пиррола, иначе невозможно дать удовлетворительное объяснение возникновению максимума при $310\text{ м}\mu$. Более вероятно, что боковая цепь находится у N-атома пиррола, чем

Молекулярный вес этого соединения 218, экспериментально получено 216.

Реакция присоединения окиси с пиперидином происходит в присутствии воды, вполне вероятно, что из аминок спирта образуется четвертичное аммониевое основание, которое в ходе реакции при нагревании претерпевает изменение вроде Гоффманского распада. Общая предполагаемая схема реакции является следующей:



Структура азокрасителя не вполне ясна, но мы предполагаем, что имеем дело с α -азокрасителем, поскольку спиртовой раствор красителя не реагирует на холоду реактивом Эрлиха. Максимум поглощения у него не при 400 μ , как у других исследованных нами пиррольных азокрасителей, а при 430 μ . Из этого тоже можно сделать вывод в пользу α -азокрасителя.

Строение пиррола В еще не выяснено. Однако одно α -положение пиррольного кольца должно быть свободным. Азокраси-

Синтез 1-хлор-2-метилоктин-3-ол- -2- и 2-метил-оксидо-1,2

Синтез был проведен по методике, приведенной в литературе [3]. Выход хлоргидрина 64% от теоретического. Температура кипения 84—85°/4 мм.

$d_4^{20,5}$ 1,0068; $n_D^{20,5}$ 1,4698; $MR_{\text{эксп.}}$ 48,07; $MR_{\text{вычисл.}}$ 48,09; $N_{\text{акт. эксп.}}$ 0,98; 0,99;

$N_{\text{акт. вычисл.}}$ 1,0. $C_9H_{15}OCl$.

Выход α -окиси 62% от теоретического. Температура кипения 75—76°/14 мм.

d_4^{21} 0,8760; n_D^{21} 1,4468; $MR_{\text{эксп.}}$ 42,08; $MR_{\text{вычисл.}}$ 41,84; $C_9H_{14}O$.

Синтез 2,7-диметилоктин-3-оксидо-1,2

Окись была получена из 1-хлор-2,7-диметил-октин-3-ол-2 по методу, приведенному в литературе [3].

Взаимодействие 2,7-диметилоктин-3- оксидо-1,2 с пипередином.

Синтез аминоспирта

8 г (0,05 м) 2,7-диметилоктин-3-оксидо-1,2 5 г (0,06 м) пиперидина и 1 мл воды нагревали в закрытой кварцевой трубке при температуре 50—60° в течение 4 часов. После этого реакцию смесь несколько раз экстрагировали эфиром. Эфирная вытяжка сушилась над Na_2SO_4 . Эфир отгонялся. Остаток не дает с солянокислой сосновой лучинкой для пиррольных соединений характерной реакции. Сырой продукт перегонялся при 102—109°/1 мм. Фракция пиррольной реакции не дает. Получено 8,0 г вязкой жидкости светло-желтого цвета, обладающей своеобразным, характерным для аминов запахом. При повторной перегонке в вакууме появляется слабая реакция на пиррол.

d_4^{20} 0,9086; n_D^{20} 1,4778; $MR_{\text{эксп.}}$ 73,79; $MR_{\text{вычисл.}}$ 72,67; $N_{\text{акт. эксп.}}$ 0,93; 0,99;

$N_{\text{акт. вычисл.}}$ 1,0. Найдено % N: 5,80. Вычислено % N: 5,91; $C_{15}H_{27}ON$.

Для получения гидрохлорида аминоспирт растворяют в петролейном эфире, пропускают через раствор высушенный ток сухого HCl. Выпадает белый осадок и вязкая масса бурого цвета. Фильтруют, осадок промывают эфиром или диоксаном, в которых вязкая масса растворяется; остается белый кристаллический осадок соли. Сушили над P_2O_5 в вакууме. Температура плавления 122° С.

Синтез производного пиррола

4 г (0,026 м) 2,7-диметилоктин-3-оксидо-1,2, 25 г (0,03 м) пиперидина и 0,5 мл H_2O нагревают в запаянной стеклянной трубке в течении 27 часов при температуре 129°. После окончания реакции смесь повторно экстрагировали *n*-гептаном и пятинормальной уксусной кислотой. Гексановую вытяжку экстрагировали 4 раза 5-нормальной CH_3COOH , встряхивали с порошкообразным карбонатом кальция и сушили над Na_2SO_4 . Гексан отгонялся и остаток перегонялся при температуре 86—92°/4 мм. Получено 3 г жидкости желтоватого цвета. Молекулярный вес по Расту 216. Дает характерные для пиррольных соединений реакции.

Взаимодействие 2-метилоктин-3-оксидо-1,2 с бенздиацетонамином

2,6 г (0,019 м) 2-метилоктин-3-оксидо-1,2, 4,1 г (0,02 г) бенздиацетонамина и 0,5 мл воды нагревали в запаянной стеклянной трубке в течении 20 часов при температуре 120°. Реакционную смесь обрабатывали н-гексаном и гексановый раствор экстрагировали пятинормальной CH_3COOH до исчезновения реакции на амины (электрофорез на бумаге).

Полученный продукт реакции дал характерные для пиррольных соединений реакции. Он не подвергался перегонке из-за его предполагаемого высокого молекулярного веса.

$$d_4^{20,5} 0,9735; n_D^{20,5} 1,5162; MR_{\text{экс.}} 100,55; MR_{\text{вычисл.}} 99,91.$$

Молекулярный вес по Рауэ 327, вычисл. 324.

Вывод

Установлено, что при взаимодействии пиперидина и бенздиацетонамина с α -окисями ацетиленового ряда (I, II) получают производные пиррола, причем этому предшествует раскрытие пиперидинового кольца и образование двойной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М. 1957.
Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
2. Fischer, E., Ber. **16**, 2337, (1883).
3. Илометс Т., ЖОХ, **30**, 1194 (1960).

Поступило 27 XII 1961

9

ATSETÜLEENREA α -OKSUÜDIDE REAGEERIMINE PIPERIDIINIGA JA BENSDIATSETOONAMIINIGA

T. Ilomets ja H. Voolaid

Resümee

Piperidiini ja bensdiatsetoonamiini reageerimisel atsetüleenrea α -oksuüdidega tekivad pürrooliderivaadid, kusjuures eelnevalt piperidiintsükel lõhmub ja tekib kaksikside.

ÜBER DIE EINWIRKUNG DER α -OXYDE DER ACETYLENREIHE AUF PIPERIDIN UND BENZDIACETONAMIN

T. Homets und H. Voolaid

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Piperidin und Benzdiacetonamin auf die α -Oxyde der Acetylenreihe entstehen die Pyrrolderivate, wobei der Piperidinring im voraus sich öffnet und die Doppelbildung entsteht.

Sisukord — ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| У. Пальм, В. Паст, В. Реэбен. Усовершенствованная установка для измерения потенциала электрода после прекращения поляризации | 3 |
| U. Palm, V. Past, V. Reeben. Täiustatud seadeldis elektroodpotentsiaali mõõtmiseks pärast polarisatsioonivoolu katkestamist. <i>Resümee</i> | 7 |
| U. Palm, V. Past, V. Reeben. Improved apparatus for the measuring of the electrode potential after the interruption of the polarization. <i>Summary</i> | 8 |
| Р. Марвет, И. Раудсепп, В. Паст. Ионизация водорода на пористом никеле | 9 |
| R. Marvet, J. Raudsepp, V. Past. Vesiniku ionisatsioon poorsel niklil. <i>Resümee</i> | 17 |
| R. Marvet, J. Raudsepp, V. Past. Die Ionisation des Wasserstoffes auf porösem Nickel. <i>Zusammenfassung</i> | 17 |
| В. Паст, А. Раудсепп, И. Раудсепп. О кривых заряжения порошкообразных катализаторов | 18 |
| V. Past, A. Raudsepp, J. Raudsepp. Pulbriliste katalüsaatorite laadimiskõveratest. <i>Resümee</i> | 27 |
| V. Past, A. Raudsepp, J. Raudsepp. Über die Entladungskurven der pulverförmigen Katalysatoren. <i>Zusammenfassung</i> | 27 |
| В. Паст, Р. Клемм. Влияние некоторых ингибиторов на поляризацию железного электрода | 28 |
| V. Past, R. Klemm. Mõningate inhibiitorite mõju rauaelektroodi polarisatsioonile. <i>Resümee</i> | 36 |
| V. Past, R. Klemm. Der Einfluss einiger Inhibitoren auf die Polarisation der Eisenelektrode. <i>Zusammenfassung</i> | 37 |
| А. Кооритс, Х. Нау, Э. Райдма. Влияние рН на скорость коррозии железа | 38 |
| A. Koorigits, H. Nau, E. Raidma. pH mõju raua korrosiooni kiirusele. <i>Resümee</i> | 45 |
| A. Koorigits, H. Nau, E. Raidma. Der Einfluss pH auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens. <i>Zusammenfassung</i> | 46 |
| Р. Тани, П. Ояри. Упрощенный дитизиновый метод для определения цинка в почвах | 47 |
| R. Tani, P. Ojari. Lihtsustatud ditsioonmeetod muldades leiduva tsingi määramiseks. <i>Resümee</i> | 50 |
| R. Tani, P. Ojari. Die vereinfachte Dithizonmethode zur Bestimmung des Zinks in der Erde. <i>Zusammenfassung</i> | 50 |
| Л. Суйт. О выборе условий очистки солей методом равновесного противоточного ионного обмена. 2. Влияние степени регенерации ионита и валентности примеси на глубину очистки | 51 |
| L. Suit. Tingimuste valikust soolade puhastamiseks tasakaalulisel vastuvooluliselioonvahetusmeetodil. 2. Ioniidi regenereerimisastme ja lisandi valentsi mõju saavutatava puhtuse astmele. <i>Resümee</i> | 63 |

- L. Suit. Über die Wahl der Bedingungen zur Reinigung von Salzen mittels Ionenaustausch im Gleichgewichtsgegenstromverfahren. 2. Einfluss der Regenerationsgüte des Ionenaustauschers und Ionenvalenz der Beimengung auf der erzielbaren Reinheitsgrad. *Zusammenfassung* 64
- Ю. Халдна, Л. Пloom, А. Маароос. Исследование влияния малых добавок ацетона на протонизацию нитроанилинов в водных растворах HCl 65
- Ü. Haldna, L. Ploom, A. Maaroos. Väikeste atsetooni lisandite mõjust nitroaniiliniide protonisatsioonile soolhappe lahustes. *Resüme*e 80
- Ü. Haldna, L. Ploom, A. Maaroos. A Study of the Acidity in the System $H_2O-HCl-CH_3COCH_3$. *Summary* 81
- А. Тальвик, А. Мей. О механизме кислотного гидролиза этилацетата 82
- A. Talvik, A. Mei. Etüülatsetaadi happelise hüdrolüüsi mehhanismist. *Resüme*e 89
- A. Talvik, A. Mei. On the Mechanism of the Acid-Catalysed Hydrolysis of Ethyl Acetate. *Summary* 90
- В. Пальм, Ю. Халдна, А. Тальвик, А. Мей. Относительно протонизации карбонильных соединений и механизма кислотного гидролиза сложных эфиров 91
- V. Palm, Ü. Haldna, A. Talvik, A. Mei. Mõningaid küsimusi seoses karbonüülühendite protonisatsiooniga ning estrite happelise hüdrolüüsi mehhanismiga. *Resüme*e 96
- V. Palm, Ü. Haldna, A. Talvik, A. Mei. Some Problems in Connection with the Protonation of Carbonyl Compounds and the Mechanisms of the Acid Hydrolysis of the Esters. *Summary* 96
- Т. Илометс, У. Соогенбитс, А. Нигол. α -галогенидрины ацетиленового ряда IV. ИК-спектры некоторых α -хлоргидринов ацетиленового ряда 97
- T. Ilomets, U. Soogenbits, A. Nigol. Mõningate atsetüleenrea α -halogeenhüdriniide infrapunased spektrid. *Resüme*e 110
- T. Ilomets, U. Soogenbits, A. Nigol. Über die IR-Spektren einiger α -Chlorhydrine der Acetylreihe. *Zusammenfassung* 110
- Т. Илометс, В. Караск. Взаимодействие 2-метилнонин-3-оксидо-1,2 с этиловым эфиром аминокусусной кислоты 111
- T. Ilomets, O. Karask. Metüülnoiniin-3-oksüüdo-1,2 reageerimine amiinäädikhappe etüülestriga. *Resüme*e 117
- T. Ilomets, O. Karask. Über die Einwirkung von 2-Methylnonin-3-oxido-1,2 auf der Äthylester der Aminoessigsäure. *Zusammenfassung* 117
- Т. Илометс, И. Пыдер. Взаимодействие 2-метил-гептин-3-оксидо-1,2 с этиловым изопропиловым и н-бутиловым эфирами d, 1 β -фенил- α -аланина 118
- T. Ilomets, I. Pöder. 2-Metüül-heptiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimine d,1 β -fenüül- α -alaniini etüül-, isopropüül- ja n-butüülestriga. *Resüme*e 133
- T. Ilomets, I. Pöder. Über die Einwirkung von 2-Methyl-heptin-3-oxido-1,2 auf die Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylester des d,1 β -Phenyl- α -Alanins. *Zusammenfassung* 133
- Т. Илометс, В. Каск. Взаимодействие 2,7-диметилноктин-3-оксидо-1,2 с циклопентил- и циклогексиламинами 134
- T. Ilomets, V. Kask. 2,7-dimetüülloktiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimine tsüklopentüül- ja tsükloheksüülamiiniga. *Resüme*e 143
- T. Ilomets, V. Kask. Über die Einwirkung von 2,7-Dimethyloktin-3-oxido-1,2 auf die Cyclopentyl- und Cyclohexylamine. *Zusammenfassung* 143
- Т. Илометс, В. Ээльметс. Взаимодействие 2,7-диметилноктин-3-оксидо-1,2 с диацетонамином 144
- T. Ilomets, V. Eel mets. 2,7-Dimetüülloktiin-3-oksüüdo-1,2 reageerimine diatsetoonamiiniga. *Resüme*e 149

| | |
|---|-----|
| T. Ilomets, V. Eelmets. Über die Einwirkung von 2,7-Dimethyl- oktin-3-oxydo-1,2 auf Diacetonamin. <i>Zusammenfassung</i> | 149 |
| T. Илометс, X. Воолайд, Взаимодействие α -окисей ацетиленового ряда с пиперидином и бенздиацетонамином | 150 |
| T. Ilomets, H. Voolaid. Atsetüleenrea α -oksüüdi reageerimine piperidiiniga ja bensdiatsetoonamiiniga. <i>Resümee</i> | 162 |
| T. Ilomets, H. Voolaid. Über die Einwirkung der α -Oxyde der Acetylenreihe auf Piperidin und Benzdiacetonamin. <i>Zusammen- fassung</i> | 163 |

Тартуский государственный университет
Тарту, ул. Юликооли, 18

ТРУДЫ ПО ХИМИИ II

Редактор Т. Илометс
Корректор Л. Брафман

Сдано в набор 2/VI 1962. Подписано к печати
13./XII 1962. Бумага $60 \times 92, \frac{1}{16}$. Печатных ли-
стов 10,5. Учетно-издательских листов 8.

Тираж 500 экз. МВ-008746. Заказ № 5179.

Типография им. Ханса Хейдеманна. ЭССР,
г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. II.

Цена 48 коп.