

է ամֆիֆիլ սիստեմի «հասունացումը» և ստացվում են վերարտադրելի արդյունավոր մոլեկուլային մասսաներ և ռեակցիայի արդյունավոր արագութուններ:

AN INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF TRIMETHYLCETYLAMMONIUM BROMIDE AMPHIPHIL SYSTEM

S. G. GAZARIAN, R. A. BAGDASSARIAN, G. G. AKOPIAN
and A. Kh. POCHIKIAN

Kinetic methods have been used to investigate the effect of trimethylacetylammonium bromide (CTABr) on the effective rates ($K_{eff.}$) of the model alkaline-cleavage reaction of *bis*-bromo(triethylammonium) pentyne-2. It has been proved that freshly prepared aqueous solutions of CTABr and potassium hydroxide practically have no effect upon the effective rates of the model reaction. Their delaying action has been shown to depend on time.

$K_{eff.}$ and effective molecular weight ($M_{eff.}$) measurements show that amphiphil systems undergo certain changes depending upon time. Reproducible results of $M_{eff.}$ are possible only after a certain period of "maturing" of the solution (CTABr + H₂O).

Isopestic and kinetic methods have shown that this "maturing" is promoted by thermostating and that reproducible effective molecular weights and effective rates thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, Методы и достижения в физикоорганической химии, ИЛ, М., 1973, стр. 222.
2. S. K. Chan, U. Hurmann, W. Ostner, M. Kahlweit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 396 (1977).
3. E. A. G. Anionsson, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 82, 981 (1978).
4. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
5. А. Х. Почикян, Канд. дисс., М., 1970.

Армянский химический журнал, т. 36, № 10 стр. 631—635 (1983 г.)

УДК 535.338.43 : 661,723.852.113 : 2063

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРОПРЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 XI 1982

Исследован ряд закономерностей процесса фотолиза хлоропрена в газовой фазе. Показано, что при облучении ультрафиолетовым светом хлоропрен превращается в винилацетилен, ацетилен и углекислый газ.

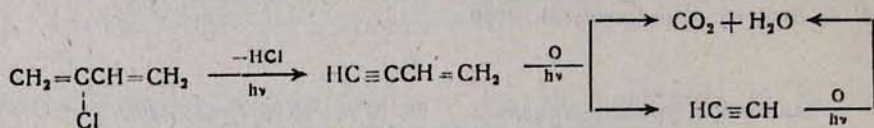
Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 5.

В связи с загрязнением атмосферы промышленными выбросами практическое значение приобретают исследования фотохимических процессов, протекающих под влиянием солнечной радиации.

Известно, что хлорорганические соединения, в частности алкилгалогениды, могут фотохимически расщепляться с образованием атома галогена [1—3]. В то же время фотохимическое превращение хлоропрена практически не изучено. Так, имеется указание [4], что облучение солнечным светом смеси хлоропрена с NO в лавсановой камере приводит к уменьшению его концентрации на 59% за 1,5 ч. Однако непонятен смысл введения NO в смесь хлоропрена с воздухом, т. к. NO контактирует с кислородом воздуха и немедленно превращается в NO₂ независимо от облучения. О продуктах же фотохимической реакции хлоропрена авторы [4] ничего не сообщают.

Исходя из вышесказанного представлялось интересным исследование фотохимического поведения многотоннажного продукта—хлоропрена—в условиях облучения в области длин волн выше 200 нм для разложения и обезвреживания его выбросов в атмосферу. С этой целью проведено исследование фотохимического превращения хлоропрена в пробирке из оптического кварца при облучении ртутно-кварцевой лампой ДРТ-220. Одновременно были поставлены контрольные опыты с применением фильтра УФС-5 и с облучением солнечным светом. Облучению подвергались смеси хлоропрена с воздухом или азотом различных концентраций.

Опыты показали, что независимо от присутствия кислорода вначале происходит отщепление хлористого водорода от молекулы хлоропрена с образованием винилацетилена, затем последний превращается в ацетилен. По-видимому, в данном случае имеем дело с фотолизом, а не с окислительным разложением с участием кислорода. В присутствии же последнего, в условиях эксперимента, процесс протекает до частичного образования CO₂:



Изменение температуры реакции от комнатной до 80° практически не влияет на процесс фотолиза хлоропрена в соответствии с основными представлениями фотохимии [1].

Изменение времени реакции приводит к изменению соотношения исходного, промежуточного и конечного продуктов. Как видно из рис. 1 и табл. 1, при изменении времени облучения в 8 раз концентрации винилацетилена и ацетилена проходят через максимум (кр. 2 и 3), в то время как концентрации HCl, CO₂ и H₂O стремятся к постоянной конечной величине (кр. 4—6).

При изменении расстояния до источника облучения в 4 раза скорость фотолиза хлоропрена изменяется по s-образной кривой (табл. 2, рис. 2, кр. 1).

Как видно из табл. 3 и кр. 2 рис. 2, при повышении исходной концентрации хлоропрена от 0,25 до 6,56% относительная скорость фотолиза хлоропрена понижается вдвое (при постоянном времени облучения).

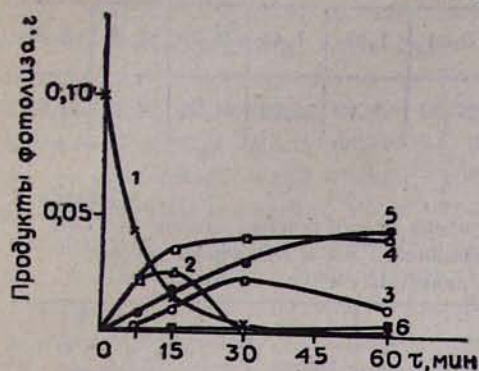


Рис. 1. Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от времени облучения. Лампа ДРТ-220, расстояние 10 см. 1 — хлоропрен, 2 — винилацетилен, 3 — ацетилен, 4 — хлористый водород, 5 — диоксид углерода, 6 — вода.

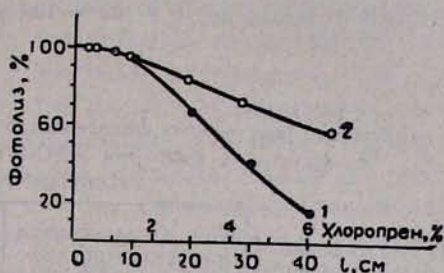


Рис. 2. Зависимость степени фотолиза хлоропрена (%) от расстояния до источника облучения (1) и исходной концентрации хлоропрена (2). Лампа ДРТ-220, время облучения 30 мин.

Применение фильтра УФС-5 (толщиной 5 мм), отсекающего 80% УФ света с $\lambda=248$ нм и 45% УФ света с $\lambda=265$ нм и пропускающего в основном в области 280—390 нм [5], резко замедляет процесс фотолиза, одновременно понижая в 4—6 раз отношение образующегося ацетилена к винилацетилену (табл. 4).

Таблица 1
Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от времени облучения.
Расстояние до лампы 10 см

Соединение	Время облучения, мин				
	0	7,5	15	30	60
	количество продуктов, г				
Исходный хлоропрен	0,0996	—	—	—	—
Винилацетилен	—	0,0225	0,0258	0,00147	0,000737
Ацетилен	—	0,00191	0,00915	0,0236	0,0103
Диоксид углерода	—	0,0083	0,0143	0,0294	0,0433
Хлористый водород	—	0,0235	0,0355	0,0400	0,0403
Вода	—	0,000691	0,00119	0,00245	0,00361
Остаточный хлоропрен	—	0,0427	0,0136	0,00271	0,00135

Таблица 2

Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от расстояния до источника облучения. Время облучения 30 мин

Расстояние до источника облучения, см	10	20	30	40
Степень фотолиза хлоропрена, %	94,5	67,0	41,5	15,0

Таблица 3

Зависимость фотолиза хлоропрена от исходной концентрации хлоропрена в газовой фазе. Время облучения 30 мин

Исходная концентрация хлоропрена, об. %	0,25	0,40	0,84	1,31	1,43	2,72	4,20	6,50
Степень фотолиза, об. %	100	100	97,38	95,42	95,02	84,56	72,98	57,62

Таблица 4

Сравнение результатов фотолиза хлоропрена при облучении лампой ДРТ-220 без фильтра, с фильтром УФС-5 толщиной 5 мм и солнечным светом. Расстояние до лампы 10 см

Исходное количество хлоропрена, г	Степень фотолиза хлоропрена, %	К-во образующихся продуктов по хлоропрену, вес. %		Отношение $C_4H_4 : C_2H_2$	Время облучения, мин	Примечание
		винил-ацетилен	ацетилен			
0,095	23,18	4,84	0,042	116	7,5	Без фильтра
0,095	53,85	10,85	0,12	90	30	Без фильтра
0,095	0,15	0,11	0,00017	647	7,5	С фильтром
0,095	0,74	0,55	0,0010	550	30	С фильтром
0,095	1,96	1,48	0,0031	447	90	С фильтром
0,20	0,000	—	—	—	90	Облучение солнечным светом
0,20	следы	следы	—	—	120	То же
0,095	0,0018	0,00039	следы	—	120	То же в присутствии диоксида азота

Облучение солнечным светом в течение 90 мин показало отсутствие фотолиза хлоропрена, что согласуется с выводами авторов [4]. Однако после 120 мин облучения обнаруживаются следы винилацетилена, образующегося, по-видимому, за счет слабого излучения в области выше 265 и ниже 300 нм. Так как NO в атмосфере воздуха немедленно превращается в NO₂ (а при наличии влаги может превратиться в кислоту), то контрольному облучению солнечным светом подвергали хлоропрен не в смеси с NO, а с NO₂. Облучение солнечным светом в течение 120 мин показало, что процесс фотолиза хлоропрена ускоряется около двух раз, оставаясь все же медленным. При этом обнаружены винилацетилен, следы ацетилена и три следовых пика неидентифицированных веществ, кипящих ниже 50°.

Таким образом, выбрасываемый в атмосферу хлоропрен может частично или полностью подвергнуться фотолизу с образованием винилацетилена и ацетилена или разложиться до неорганических соединений.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в статических условиях. Источник облучения — ртутно-кварцевая лампа ДРТ-220 (ПРК-4) мощностью 220 Вт.

В опытах с изменением времени облучения или концентрации исходного хлоропрена расстояние до лампы равнялось 10 см.

Облучение солнечным светом проводилось летом, в полдень, на высоте 20 м под прямыми лучами солнца.

Приготовленная газовая смесь хлоропрен-воздух (хлоропрен-азот) вводилась в предварительно вакуумированную пробирку из оптического кварца с диаметром 25 мм и объемом 52 мл, снабженную вакуумным краном. Газовая смесь вводилась под избыточным давлением 590 мм рт. ст. для обеспечения отбора проб с помощью медицинского шприца со стеклянным поршнем. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором (органика) и ЛХМ-8МД с катарометром (диоксид углерода). Величина анализируемой пробы соответственно 0,5 и 1 мл. Органические продукты определялись при 80° на колонке длиной 2 м, заполненной цветохромом-1К зернением 0,2—0,315 мм, пропитанным 4% ПЭГ-20М и 4% апиэона-Л (газ-носитель—азот). Двуокись углерода определялась при 60° на колонке длиной 2 м, заполненной полисорбом-1 зернением 0,2—0,315 мм (газ-носитель—гелий). В обоих случаях скорость газа-носителя 2 л/ч.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻՍԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել են գազային ֆազում քլորոպրենի ֆոտոլիզի մի շարք օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ քլորոպրենն ուլտրամանուշակագույն լույսով ճառագայթելիս վեր է ածվում վինիլացետիլենի, ացետիլենի և ածխաթթու գազի:

PHOTOCHEMICAL CONVERSION OF CHLOROPRENE IN THE GAS PHASE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANUKIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

A number of regularities in the photolysis of chloroprene in the gas phase have been studied. It has been shown that UV irradiation of chloroprene leads to its conversion into vinylacetylene, acetylene and carbon dioxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Введение в фотохимию органических соединений, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 167, 194.
2. С. Батчер, Р. Чарлсон, Введение в химию атмосферы, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 173.
3. Пат. США № 4045316, 1975; РЖХ 10Н23П, 1978.
4. Ж. П. Меликян, М. И. Никогосян, А. О. Авоян, А. Г. Хирян, Ж. А. Сапонджян, Итоги научн. конф. Арм. НИИ гигиены и проф. заболеваний, вып. 2, Ереван, 1977, стр. 69.
5. ГОСТ СССР 9411—66.