

И. ЛАСН, Г. РАЯЛО

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА СО  
СМЕСЬЮ ЕГО ИЗОМЕРНЫХ ГИДРОХЛОРИДОВ

I. LASN, G. RAJALO. ISOPREENI JA TEMA ISOMEERSETE HÜDROKLORIIDIDE SEGU TELOMERISATSIOONI SOOJUSEFEKT

I. LASN, G. RAJALO. THE HEAT OF TELOMERIZATION OF ISOPRENE WITH ITS ISOMERIC HYDROCHLORIDES

Реакция теломеризации изопрена со смесью его изомерных гидрохлоридов 1-хлор-3-метил-2-бутена (I) и 3-хлор-3-метил-1-бутена (II) является промежуточным этапом синтеза многих органических соединений. Теломеризация сопровождается выделением значительного количества теплоты, учет которой необходим для правильного управления технологическим процессом. Так как данные о тепловом эффекте теломеризации изопрена с его гидрохлоридами в литературе отсутствуют, целью настоящего исследования было заполнить этот пробел.

Использованная аппаратура и методика опыта описаны в [1].

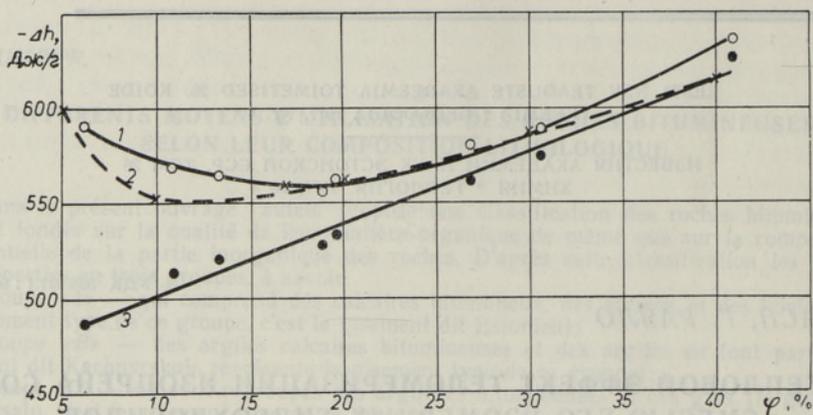
Тепловой эффект теломеризации определяли при 20°C. Исходные вещества сушили на хлористом кальции и очищали от продуктов полимеризации дистилляцией. Смесью гидрохлоридов после дистилляции содержала 80% гидрохлорида I и 20% гидрохлорида II. Молярное соотношение изопрена и его гидрохлоридов в реакционной смеси равно 1:1. В качестве растворителя использовался 1,2-дихлорэтан (50% по весу), в качестве катализатора — 3,5%-ный раствор безводного хлорного олова в дихлорэтано, для прекращения реакции — высушенный гранулированный карбамид.

Экспериментально определенная величина теплового эффекта реакции на 1 г образовавшегося теломера ( $-\Delta h$ ) в зависимости от степени конверсии реагентов ( $\varphi$ ) приведена в таблице и на рисунке, откуда видно, что  $-\Delta h$  минимальна при  $\varphi$  19%. По теоретическим рассуждениям тепловой эффект теломеризации должен с увеличением степени конверсии исходных веществ непрерывно возрастать. Появление минимума на кривой I в настоящем случае объясняется тем, что теломе-

Калориметрически определенные тепловые эффекты теломеризации

Номер опыта	Степень конверсии, %	Суммарный тепловой эффект теломеризации, Дж/г
1	6,13	591
2	10,82	569
3	13,35	564
4	18,86	556
5	19,60	561
6	26,85	580
7	30,60	589
8	40,90	636
9*	7,58	473
10*	17,23	621

\* Соотношение гидрохлоридов I и II в исходной смеси в опыте 9 равно 98:2, в опыте 10 — 56:44.



Зависимость тепловых эффектов реакций теломеризации и присоединения от степени конверсии исходных веществ. 1, 2 — тепловые эффекты теломеризации по экспериментальным и расчетным данным, 3 — тепловой эффект присоединения ( $-\Delta h_{\text{пр } 20}$ ), представляющий собой разность между экспериментальным тепловым эффектом теломеризации и тепловым эффектом изомеризации гидрохлоридов.

ризация сопровождается изомеризацией гидрохлоридов изопрена. Контрольные опыты (9, 10 в таблице) подтвердили этот вывод.

Тепловые эффекты теломеризации рассчитаны по групповым вкладам, предложенным в [2]. Кроме того, мы дополнили имеющиеся литературные данные о зависимости состава образующегося теломера от  $\varphi$  [3, 4] некоторыми предположениями, а именно:

1) теломер состоит из трех основных фракций:  $C_{10}$ ,  $C_{15}$  и  $C_{25}$  (последняя принята за средний состав высших фракций);

2) содержание циклических соединений во фракциях  $C_{15}$  и  $C_{25}$  в зависимости от  $\varphi$  изменяется так же, как и во фракции  $C_{10}$ ;

3) в ходе теломеризации гидрохлориды изомеризуются до кинетически равновесного состава с соотношением гидрохлоридов I и II, равным 9:1.

Рассчитанный тепловой эффект несколько отличается от экспериментального (рисунок). Это различие можно объяснить неточностью расчета состава теломера, не учитыванием скорости изомеризации и неточностью расчетной схемы.

В технологическом процессе, в котором непрореагировавшие вещества направляют обратно в реактор, практический интерес представляет тепловой эффект реакции без изомеризации гидрохлоридов (тепловой эффект реакции присоединения  $-\Delta h_{\text{пр}}$ ). Величина теплового эффекта присоединения зависит от степени конверсии и от соотношения изомерных хлоридов в добавляемой к рециркуляционной смеси гидрохлоридов изопрена. Исходя из экспериментальных данных мы рассчитали  $-\Delta h_{\text{пр}}$  для гидрохлоридов, содержащих 20% изомера II. В пределах  $\varphi$ , равной 5—40%, эта величина изменяется практически прямолинейно (относительное отклонение от расчетных данных не превышает 1,6%, абсолютное отклонение 8,2 Дж/г) и выражается уравнением

$$-\Delta h_{\text{пр } 20} = 464,4 + 3,75\varphi,$$

где  $-\Delta h_{\text{пр } 20}$  — тепловой эффект присоединения при содержании в добавляемых гидрохлоридах 20% изомера II, Дж/г.

При изменении соотношения изомеров в добавляемой смеси гидрохлоридов теплота реакции присоединения выражается независимо от  $\phi$  уравнением

$$-\Delta h_{\text{пр.х}} = -\Delta h_{\text{пр.20}} + 67,8 \left( \frac{X}{100} - 0,20 \right) \text{ (Дж/г)},$$

где  $X$  — содержание гидрохлорида II в добавляемой смеси гидрохлоридов, %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ласн И., Раяло Г., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 273 (1972); **22**, 7 (1973).
2. Лебедев Н., Пальм В., Гутнер Н., Реакционная способность органических соединений, **6**, 84 (1969).
3. Лээтс К., Каал Т., Калья И., Кудрявцев И., Мукс Э., Тали М., Тенг С., Эрм А., ЖОрХ, **10**, 159 (1974).
4. Лээтс К., Мукс Э., ЖОрХ, **10**, 162 (1974); **10**, 683 (1974).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/IV 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED 26. KÕIDE  
KEEMIA \* GEOLOOGIA 1977, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 26  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1977. № 4

УДК 547.461.4 : 541.123.3

Э. СЕПП, Г. РАЯЛО

### РАСТВОРИМОСТЬ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ВОДА

E. SEPP, G. RAJALO. MEREVAIKHAPPE LAHUSTUVUS SÜSTEEMIS MEREVAIKHAPPE-LAM-  
MASTIKHAPPE-VESI

E. SEPP, G. RAJALO. SOLUBILITY OF SUCCINIC ACID IN THE SYSTEM SUCCINIC ACID-  
NITRIC ACID-WATER

В Институте химии совместно с опытно-технической базой АН ЭССР разработан метод промышленного производства насыщенных дикарбоновых кислот (ДКК) окислением керогена кукурсита [1]. Технология производства ДКК включает помимо основного процесса (окисления) и ряд других процессов, в том числе разделение реакционной смеси с целью выделения ДКК. В связи с тем, что янтарная кислота является одним из основных компонентов полученной смеси ДКК, исследование физико-химических свойств системы янтарная кислота — азотная кислота — вода весьма актуально.

Данных об этой системе нами в литературе не обнаружено. Имеются сведения [2-4] о растворимости нитратов в водных растворах азотной кислоты.

**Методика.** Растворимость янтарной кислоты в водных азотнокислых