



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 φ [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 φ 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 φ , 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 Φ 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