

4. Баклачев Э. А., Казарян Г. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 52.
5. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 3, с. 114.
6. Чалтыкян Р. О., Зурнаджян М. Е., Товмасын М. Р. — Тез. док. конф. «Наука—техн. прогрессу». 1986, Тбилиси, с. 83.
7. Барашев П. П., Тальрозе В. Л. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 1, с. 30.
8. Бебчук А. С., Мизин В. М., Салова Н. Я. — Опт. и спектр., 1978, т. 44, № 1, с. 158.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 438—443 (1987 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37 : 666.12.6

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $Al_2O_3$ И $RF_2$ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КАЛЬЦИЕВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. К. ГАЛОЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1986

Исследованы стеклообразование, зависимости изменения кристаллизационной способности и рефрактометрические свойства стекол систем  $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$  ( $R=Mg, Ca, Ba$ ). Исходя из зависимости  $n_D, d, R, V$  от состава стекла показано, что атомы алюминия и магния входят в структуру стекла в виде тетраэдров  $AlO_4$  и  $Mg(O,F)_4$ .

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

Фторсодержащие боратные стекла обладают рядом характерных свойств, делающих их незаменимыми в технике. Это высокая эффективность поглощения медленных нейтронов, уменьшенная относительная дисперсия в синей части спектра, высокие электроизоляционные свойства, легкоплавкость и т. п.

Установление характера изменения боратных стекол в зависимости от аддитивных свойств компонентов стекла—весьма трудная задача, т. к. изменение свойств стекол определяется не только постоянными вводимых компонентов, но и изменением равновесия между  $BO_3$  и  $BO_4$  группировками. Поэтому для разработки стекол с новыми свойствами нужно ориентироваться на результаты исследования свойств простых систем.

Исследованы стеклообразование, кристаллизационная способность, рефрактометрические свойства стекол системы  $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$  ( $R=Mg, Ca, Ba$ ).

Синтез стекол проводился в печи с карборундовыми нагревателями при  $1200-1250^\circ$  в течение 60 мин. Псевдобинарные системы  $CaB_2O_4-RF_2$  и  $-Al_2O_3$  варились в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 в атмосфере азота, стекла тройной системы—в корундовых тиглях. В качестве компонентов шихты использовался предварительно синтезированный  $CaB_2O_4$  (из  $CaCO_3$  и  $H_3BO_3$ ) марки «ос. ч.» и «х. ч.». В качестве других реактивов служили оксид алюминия и фториды щелочноземельных металлов марок «х. ч.» и «ос. ч.». Потери при стеклообразовании составляли около 1,5—2 масс. %.

Изучение стеклообразования проведено отливкой 20 г расплава на холодную металлическую плиту. Измерение плотности производилось методом гидростатического взвешивания образцов в толуоле ( $\Delta d = \pm \pm 0,0002 \text{ г/см}^3$ ), показателя преломления  $n_D$  — иммерсионным методом на микроскопе «ПОЛАМ-112» ( $\Delta n_D = \pm 0,001$ ).

Изучение стеклообразования в системах  $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$  показало, что в них существуют сравнительно большие области стеклообразования, которые увеличиваются с уменьшением силы поля вводимого с фторидом катиона.  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  в стеклообразном состоянии не получен. При температурах варки метаборат кальция представляет из себя вязкий расплав, быстро кристаллизующийся при отливке. Данные работы [1] также отмечают невозможность получения стекла состава метабората кальция. В системе  $\text{CaO—V}_2\text{O}_5$  стекла образуются лишь в области составов с относительно низкими температурами ликвидуса: приблизительно между границей расщепления и составом (60 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), после которого температура ликвидуса с возрастанием содержания  $\text{CaO}$  резко повышается [2]. В системах  $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$  ( $R = \text{Mg, Ca, Ba}$ ) прозрачные стекла получены с фторидами магния и бария, с фторидом кальция стекла получают глушеными.

Области стеклообразования находятся в интервале концентрации (мол. %): 10—50  $\text{MgF}_2$ , 10—40  $\text{CaF}_2$  и 10—60  $\text{BaF}_2$ . Стекла обладают повышенной кристаллизационной способностью, причем склонность стекол к кристаллизации уменьшается в ряду  $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$ .

В системе  $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$  стекла получают с 5—45 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Стеклообразование ограничено, с одной стороны, полем кристаллизации  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , а с другой — тройным соединением  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кристаллизационную способность (КС) стекол определяли поли-термическим методом в шамотных лодочках при выдержке стекла в печи с заданным постоянным распределением температуры на воздухе. Время выдержки составляло 60 мин. Средний перепад температур в градиентной печи составил около  $3^\circ/\text{мм}$ . Это способствовало уменьшению ошибок определения верхней и нижней границ кристаллизации, связанных с конвекционными потоками и теплопроводностью. КС стекол нами оценена по величине толщины кристаллического слоя, что более соответствует истинной скорости кристаллизации. Попытки оценить кристаллизационную способность по длине отдельных кристаллов не привели к положительному результату, т. к. в большинстве случаев стекла сильно кристаллизовались, образуя при этом большое количество мелких кристаллов. В зависимости от максимальной толщины образующегося слоя стекла исследуемой системы относятся к II—III степени кристаллизации. Максимальная толщина кристаллического слоя стекол изменялась от 0,5 до 2,5 мм, в ряде случаев (стекла с высоким содержанием  $\text{RF}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) происходила полная объемная кристаллизация. Такая оценка КС, конечно, качественная и не всегда объективная, т. к. поверхностная кристаллизация у разных стекол развивается во времени различно. Для количественной оценки КС нами принят температурный интервал кристаллизации  $\Delta T_k = T_{\text{в. г. к}} - T_{\text{н. г. к}}$  ( $T_{\text{в. г. к}}$  — температура верхней границы кристаллизации,  $T_{\text{н. г. к}}$  — температура нижней границы кристаллизации стекол).

На рис. 1 представлены области стеклообразования и изотермы ( $\Delta T_c$ ) температурного интервала кристаллизации стекол системы  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$ . Видно, что с увеличением содержания  $\text{MgF}_2$  в псевдобинарной системе сначала происходит уменьшение, а затем увеличение  $\Delta T_c$ . В случае системы  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$  во всем интервале вводимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  температурный интервал кристаллизации увеличивается. Замена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{MgF}_2$  уменьшает (рис. 1)  $\Delta T_c$  и кристаллизационную способность. Такая диаграмма указывает также и на составы стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации. Такие составы располагаются в области содержания  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  62—70 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—8 мол. %.

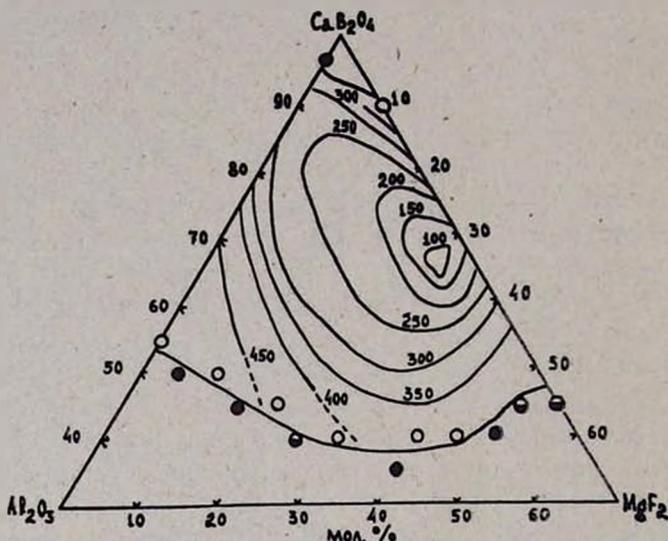


Рис. 1. Область стеклообразования и изотермы интервала кристаллизации стекол системы  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$ .

По мере замены бората кальция на фториды плотность постепенно увеличивается и достигает максимального значения у стекол в  $\text{BaF}_2$  (рис. 2а). Введение в псевдобинарную систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к снижению плотности во всем интервале вводимого компонента. Изменение плотности стекол не носит аддитивный характер, а если учитывать, что мол. вес  $\text{Al}_2\text{O}_3$  101,06 и  $\text{MgF}_2$  62,31, а плотности равны 3,96 и 2,9  $\text{г/см}^3$  [3], соответственно, то при замене  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  на  $\text{MgF}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходят существенные изменения в структурной сетке стекол. Для объяснения структурных изменений необходимо иметь значения молярных объемов, а точнее, объемов, занимаемых атомами в одном кубическом сантиметре стекла, т. к. при эквимолекулярном замещении метабората на  $\text{RF}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет место неравноколичественное замещение атомов. Метод расчета такой же, как в [4, 5]. На рис. 2б представлены значения объемов, занимаемых атомами, в зависимости от концентрации вводимых компонентов. Структурное состояние компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при совместном содержании их в стекле определяется главным образом соотношением  $(\text{CaO—Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ , и четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора [6]. Структура исходного кристаллического  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  состоит из длинных цепей  $\text{BO}_3^-$  групп. При введении не-

Больших количеств 5—10 мол. % фторидов и  $Al_2O_3$  наступает стеклообразование, при этом структура исходных стекол состоит из  $BO_3$  и  $BO_4$  группировок с определенным их соотношением [7].

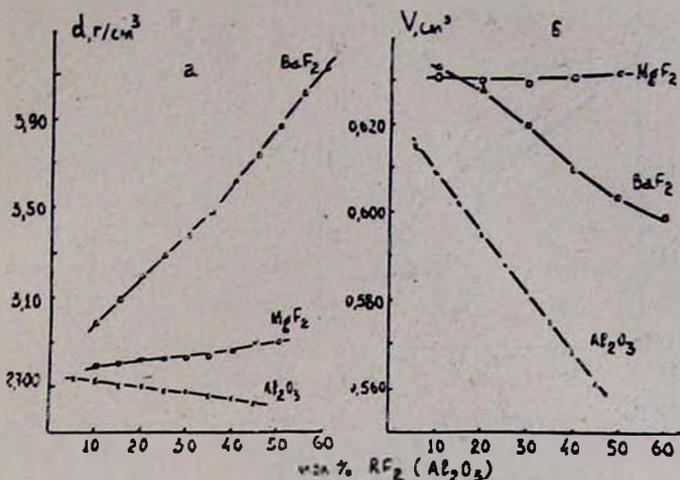


Рис. 2. Изменение плотности —  $d$  (а) и общего объема —  $V$  (б), занимаемого атомами стекла в  $1\text{ см}^3$  для стекол системы  $CaB_2O_4-RF_2(Al_2O_3)$ .

При соотношении  $(CaO-Al_2O_3)/B_2O_3 < 1$  ион  $Al^{3+}$  отнимает кислород у тетраэдров  $BO_4$ , вместо  $BO_4$  в каркас стекла входят группы  $AlO_4$ , а бор переходит в тройную координацию. Это ведет к уменьшению плотности и снижению уплотнения структуры, т. е. расстояние  $Al-O$  ( $1,72\text{ \AA}$ ) в тетраэдрах  $AlO_4$  намного больше, чем расстояние  $B-O$  в борокислородных структурных группах  $BO_3$  и  $BO_4$  ( $1,53$  и  $1,36\text{ \AA}$ , соответственно). Характер изменения  $n_D$  (рис. 3а) в этой серии оказался, как и следовало ожидать, таким же, как и характер изменения плотности, т. к. тетраэдры  $AlO_4$  отличаются низкой преломляющей способностью по сравнению с  $BO_4$  и  $CaO$ .

Известно, что молярная рефракция  $R$  (расчет  $R$  велся согласно формуле Лорентц—Лоренца [8]) прямо пропорциональна ионной поляризуемости. Из всех элементов, входящих в стекла системы  $CaB_2O_4-Al_2O_3$ , кислород в наибольшей степени влияет на величину молярной рефракции. Исходя из этого увеличение  $R$  (рис. 3б) с увеличением концентрации  $Al_2O_3$  в стеклах связано, по-видимому, с большей поляризуемостью кислорода в структурных элементах  $B-O-Al$  по сравнению с первоначальными элементами  $B-O-B$ . Молекулярная рефракция имеет размерность объема и представляет собой реальный объем молекул, находящихся в одном моле вещества. Очевидно, что увеличение этого реального объема в стеклах приводит к еще большему разрушению их структурной сетки по мере увеличения содержания  $Al_2O_3$  в стеклах.

Совершенно иное влияние оказывают на свойства и структуру стекол фториды. Увеличение плотности с введением  $BaF_2$  не связано с повышением компактности упаковки структурных мотивов стекол, т. к. его введение приводит к уменьшению объема, занимаемого атомами в  $1\text{ см}^3$  и увеличению полостей в структурном каркасе стекол. Это при-

водит к уменьшению  $n_D$  и увеличению молярной рефракции, связанных с реальным объемом молекул.

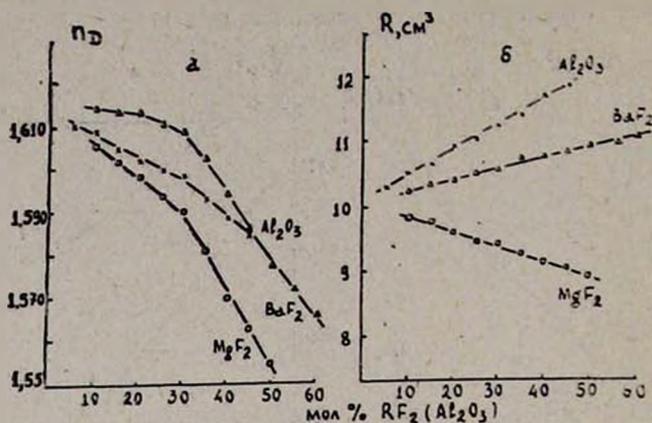


Рис. 3. Изменения показателя преломления —  $n_D$  (а) и молярной рефракции —  $R$  (б) стекол систем  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{--RF}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

В случае  $\text{MgF}_2$  увеличение плотности не сопровождается сильными объемными изменениями (рис. 2), что связано, по-видимому, с близостью параметров взаимозаменяемых структурных групп. Известно, что группы  $\text{Mg}(\text{O,F})_4$  могут участвовать в построении сетки фторборатных стекол [9, 10]. На это указывает также повышение устойчивости стекол к кристаллизации при замене  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  на  $\text{MgF}_2$ . Магнийфторидные группы встраиваются в борокислородную сетку с образованием донорно-акцепторных связей и предоставлением атомам бора вакантной орбиты для пары неподеленных электронов атома фтора. Однако вследствие электроотрицательности фтора его ковалентно-ионная связь с магнием, по-видимому, значительно прочнее, чем донорно-акцепторная связь с бором, в связи с чем атомы фтора локализованы в ближайшем окружении атомов магния, избыточные отрицательные заряды групп  $[\text{Mg}(\text{O,F})_4]^{2-}$  компенсируются катионами кальция.

Встраивание групп  $\text{Mg}(\text{O,F})_4$  в структурную сетку стекол приводит к повышению плотности стекол и компактности упаковки структурных мотивов стекла. Снижение  $n_D$ , несмотря на увеличение плотности, связано с заменой более высокопреломляющей боратной составляющей стекла на фторид, имеющий меньший показатель преломления.

**ԿԱԼՑԻՐՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՐԱ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  և  $\text{RF}_2$  ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Կ. Կ. ԳԱՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԿԵՅԱԶՅԱՆ

*Հետազոտվել է  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--RF}_2$  ( $R = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ) համակարգերի ապակեզոյացումը, ապակիների բյուրեղացման ընդունակության փոփոխության օրինաչափությունը և ռեֆրակտոմետրիական հատկությունները:*

*Նլնելով ապակիների բաղադրության և  $n_D$ ,  $d$ ,  $R$ ,  $V$  միջև դրսևություն ունեցող կապից ցույց է տրված, որ ալյումինի և մագնեզիումի ատոմները*

## A STUDY OF INFLUENCE OF $Al_2O_3$ AND $RF_2$ ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF CALCIUM-BORATE GLASSES

K. K. GALOYAN and N. B. KNYAZIAN

The glassformation and variations of crystallization ability, as well as refracting properties of  $CaB_2O_4-Al_2O_3-RF_2$  ( $R-Mg, Ca, Ba$ ) glasses have been investigated. The modes of  $n_D$ ,  $d$ ,  $R$ ,  $V$  as functions of glass contents indicate that the atoms of aluminium and magnesium in the structure of glasses are present in the forms of  $AlO_4$  and  $MgF_4$  tetrahedrons.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. — Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, 1979, ч. 2, с. 486.
2. Levin E. M., Robbins C. R., Menurdie U. E. — Phase Diagrams for Ceramists, Am Cer. Society, Columbus, 1964, p. 543.
3. Нираи-Сабо И. — Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969, с. 504.
4. Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 356.
5. Hernandez J. M., Oteo-Mazo A. — Boletine Soc. Esp. Ceram., 1971, vol. 10, № 1, с. 37.
6. Аппен А. А. — Химия стекла. Л., 1974, с. 352.
7. Галоян К. К., Князян Н. Б., Костаян К. А. — Тез. доклада на Всесоюзном симпозиуме «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол», Рига, 1985, с. 112.
8. Иоффе Б. В. — Рефрактометрические методы химии. Л., 1974, с. 400.
9. Князян Н. Б., Халилев В. Д. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
10. Манукян Г. Г., Ласков Г. Г., Халилев В. Д. — Физика и химия стекла, 1985, II, № 2, с. 256.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 443—447 (1987 г.)

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853.3+547.854.83

## ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

### XV. СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-, 4-СУЛЬФОНАМИДОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН,  
Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VI 1985

Осуществлен синтез 2-меркапто-4-аминопиримидинов, которые действием йодистого метила превращены в 2-метилтиопроизводные. Получен ряд 2-меркапто-, 2-амино-4-сульфонамидопиримидинов. Испытано антибактериальное действие вышеуказанных соединений.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.