

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇԽԱՏԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՊԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գեո. քաղաքագր.), Ա. Հ. Ալյուքյան, Վ. Դ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Բաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Դ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջրյան (պատ. խմբագր.), Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджян, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Минджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян

ВФ 08315

Заказ № 245

Изд. № 1438

Тираж 600

Сдано в набор 11/VI 1957 г., подписано к печати 7/VIII 1957 г.
печ. 5.5 л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Абовяна, 124.

К. А. Костанян

Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале 100—1200°C

Исследование электрических свойств стекол в зависимости от состава и температуры имеет большое значение в развитии наших представлений о структуре стекла. Особый интерес представляет изучение электропроводности стекла в широком температурном интервале, от температур комнатных до 1200—1300°C, в котором твердое стекло, пройдя так называемый аномальный интервал температур, переходит в расплавленно-жидкое состояние. Однако до сих пор нет единого представления о температурном ходе электропроводности стекла в аномальном интервале температур, что объясняется отсутствием работ по измерению удельной электропроводности стекол в широком температурном интервале. Достаточно отметить, что измерения Фульда [1] по проводимости тюрингенского стекла в широком температурном интервале до сих пор остаются единственными во всей мировой литературе*.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале от 100 до 1200°C.

Методика исследования

Проводимость стекла в значительной степени зависит от температуры: если при комнатной температуре удельная электропроводность промышленных стекол равна величинам порядка 10^{-14} — 10^{-16} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то в расплавленном состоянии, при температурах 1200—1400°C удельная электропроводность стекол возрастает до $0,2$ — $0,4$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такая большая разница электропроводностей требует применения различных методов измерения.

При измерении удельной электропроводности стекол в твердом состоянии (до температуры 450—500°C) нами была использована установка, описанная в работе Евстропьева и сотрудников [4]. Измерения проводились с помощью лампового мегомметра (сопротивления до 10^7 ом и выше) и линейного моста переменного тока (сопротивления

* После выполнения настоящей работы, законченной в 1952 г. на кафедре технологии стекла Ленинградского технологического института, под руководством К. С. Евстропьева были выполнены работы по исследованию электропроводности стекол в широком температурном интервале [2, 3], которые подтвердили результаты настоящей работы.

менее 10^7 ом). Установка для измерения проводимости стекла при более высоких температурах (от 450 до 1200°C) описана нами ранее [5]. Там же приведены составы и варка стекол. Здесь мы остановимся на методике измерения удельной электропроводности стекол в расплавленном состоянии.

Работами Евстропьева было показано, что основные источники ошибок при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол связаны с учетом постоянной сосуда [6]. Для получения правильных значений удельной электропроводности расплавленного стекла при употреблении гладких платиновых электродов* необходимо, чтобы

$$S > \frac{250}{R} \text{ см}^2, \quad (1)$$

где S — поверхность электродов в см^2 , а R — сопротивление ячейки в омах. Следует отметить, что сохранение условия (1) при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол очень трудно т. к. последние при температурах 1200—1400°C обладают значительной проводимостью ($0,2\text{—}0,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). При несохранении условия (1) происходит сильное изменение постоянной ячейки в зависимости от удельной электропроводности измеряемого электролита. В употребленной нами ячейке условие (1) не сохранялось [3]. Поверхность электродов ячейки составляла около $1,2 \text{ см}^2$. На рисунке 1 приведены результаты измерений постоянной ячейки при наполнении ее

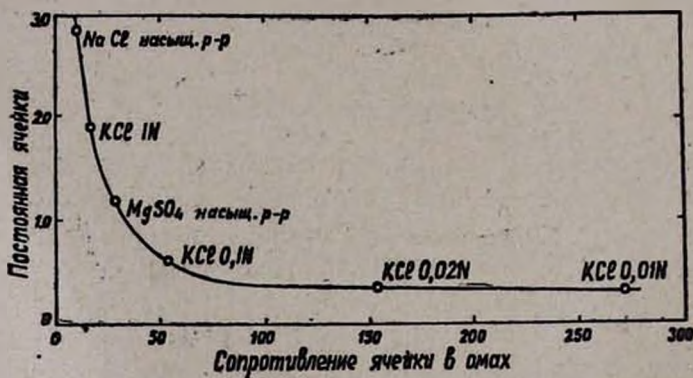


Рис. 1. Зависимость постоянной ячейки от ее сопротивления (при наполнении различными электролитами).

электролитами различных удельных электропроводностей. Из рисунка видно, что при высоких сопротивлениях ячейки (100 ом и выше), когда сохранено условие (1), постоянная ячейки S остается неизменной, а при сопротивлениях меньше 100 ом значение S резко возра-

* Употребление платинированной платины в качестве электрода при измерении электропроводности расплавленных стекол не представляется возможным, т. к. при температурах выше 1100°C черненная платина снова становится гладкой—блестящей.

стает. Казалось, что при измерении удельной электропроводности расплавленного стекла изменение значения постоянной ячейки легко контролировать с помощью градуировки ячейки стандартными растворами (рис. 1). Однако измерение электропроводности одного и того же стекла в ячейках различного сопротивления с учетом изменения постоянной сосуда при помощи таких растворов не дает воспроизводимых значений удельной электропроводности стекла. Так, например, стекло с 16% содержанием Na_2O при температуре 1200°C в нашей ячейке показало такое же сопротивление, как и расплавленный KNO_3 при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ (около $1\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), в то время как измерение удельной электропроводности этого же стекла в U-образном шамотовом сосуда, в котором, вследствие сохранения условия (1), не происходит изменения постоянной ячейки, показывает гораздо более низкое значение удельной электропроводности (около $0,2\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

Учитывая это обстоятельство, нами был осуществлен контроль изменения постоянной сосуда не со стандартными жидкостями, а с расплавленными стеклами [6]. Удельная электропроводность таких „контрольных стекол“ была измерена в шамотных U-образных сосудах, в которых постоянная ячейки практически оставалась неизменной. Поправки, внесенные с помощью „контрольных стекол“, относятся к значениям удельной электропроводности выше $0,001\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (сопротивления ячейки ниже 250 ом). Более низкие значения удельной электропроводности стекла (ниже $0,001\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) однозначно определялись как в употребленной нами ячейке, так и в U-образном сосуда.

Измерение удельной электропроводности стекол производилось следующим образом: предварительно в U-образном шамотном сосуда, где практически не происходило изменение постоянной ячейки, измерялась удельная электропроводность одного из наших стекол („контрольного стекла“). Затем с помощью „контрольного стекла“ градуировалась наша ячейка и вычерчивался график $\kappa\text{--}R$. Оставляя неизменными геометрические размеры ячейки, в ней измерялось сопротивление исследуемого стекла и с помощью графика $\kappa\text{--}R$ определялась его удельная электропроводность при данной температуре. Измерение электропроводности производилось через каждые $40\text{--}60^\circ\text{C}$ при повышении и при понижении температуры. При измерении удельной электропроводности стекла важным фактором является выдержка постоянной температуры и скорость охлаждения стекла. Для получения постоянных значений электропроводностей при высоких температурах ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$) не требуется выдержки температуры, и при охлаждении стекла со скоростью $4\text{--}4,5^\circ\text{C}$ в минуту в нашей ячейке легко получались однозначные величины электропроводности как при повышении температуры, так и при ее понижении. При температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$ для получения постоянных значений электропроводности нагревание (или охлаждение) велось со скоростью 2°C в минуту с выдержкой при измеряемой тем-

пературе 10—10 мин. При температурах 500—600°C охлаждение велось со скоростью 0,5—1°C в минуту с выдержкой 20—30 мин.

В таблице 1 приведены результаты измерений удельной электропроводности двух стекол в температурном интервале от 1150 до 500°C. Из таблицы видно, что максимальное расхождение значений удельных электропроводностей, достигающее 30%, имеет место при 500—700°C; при более высоких температурах оно не превышает 10%.

Таблица 1

Воспроизводимость результатов измерений удельной электропроводности стекла (ом⁻¹·см⁻¹)

Стекло № 4				Стекло № 16				
Температура в °C	Удельная электропроводность		Максимальные отклонения в %	Температура в °C	Уд. электропроводность I варки		Уд. электропроводность II варки	Максимальные отклонения в %
	при первом измерении	при втором измерении			при первом измерении	при втором измерении		
1500	0,090	0,094	6,0	1150	0,200	0,190	0,210	10,5
1100	0,072	0,075	4,2	1100	0,150	0,155	0,160	6,7
1000	0,047	0,044	6,8	1000	0,038	0,100	0,098	2,1
900	0,024	0,024	0,0	900	0,0315	0,063	0,050	5,0
800	0,011	0,0105	4,5	800	0,025	0,0295	0,025	18,0
700	0,0050	0,0048	25,0	700	0,003	0,0085	0,0083	6,3
600	0,00095	0,00084	13,1	600	0,00200	0,00250	0,00190	31,5
500	0,000135	0,000120	3,9	500	0,000280	0,0003,5	0,000275	16,5

На рисунке 2 представлены результаты наших измерений в виде кривых $\lg x - \frac{1}{T}$ для стекол №№ 5, 4, 16, 1, 52, 37, 51 в температурном интервале 100—1200°C. Состав этих стекол приведен нами ранее [5].

Обсуждение результатов

Работами многих авторов было показано, что температурная зависимость электропроводности стекол в их твердом состоянии следует экспоненциальной зависимости [4, 7, 8].

$$\lg x = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

Электропроводность натрий - кальций - магний - алюмосиликатных стекол в твердом состоянии также подчиняется уравнению (2) [5]. Однако экспоненциальная зависимость проводимости стекол остается верной до температуры T_g при которой вязкость стекла достигает 10^{13} пуаз.

По исследованиям Маркина, Мюллера, Ботвинкина и других (9—12), при температуре T_g наблюдалось отклонение проводимости

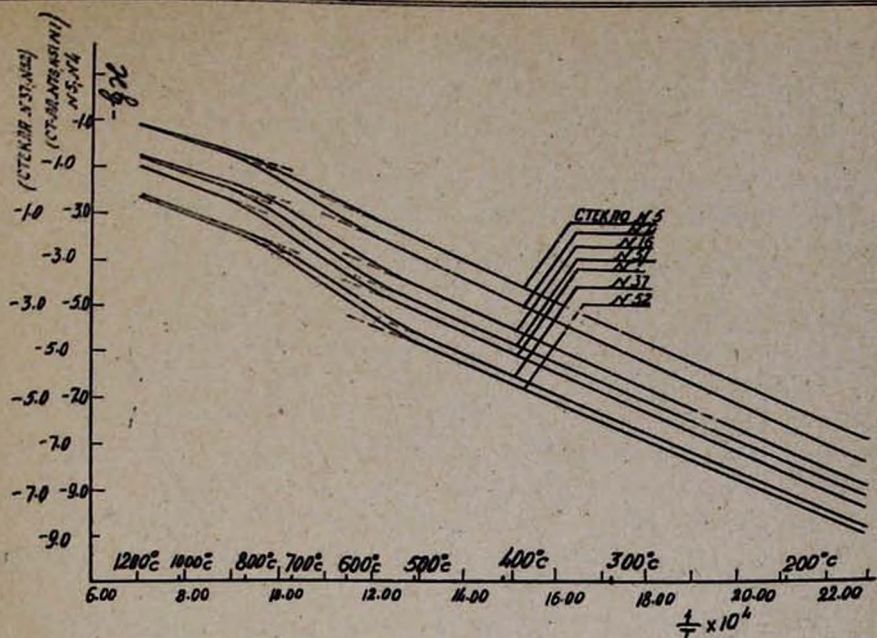


Рис. 2. Зависимость $\lg x - \frac{1}{T}$ для исследованных стекол в широком температурном интервале.

стекол от экспоненциальной зависимости. По данным Шёнборна [13], при температуре T_g прямая $\lg x - \frac{1}{T}$ имеет излом. Однако работами Ботвинкина и других [10, 11] было показано, что при температуре T_g происходит постепенное повышение температурного коэффициента B и на графике $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g получается изгиб. Было показано также, что изломы на прямых $\lg x - \frac{1}{T}$ являются результатом плохого отжига, и что при медленном охлаждении стекла график $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи T_g имеет вид плавной кривой [10]*. Как видно из полученных данных (рис. 2), кривая характеризуется тремя участками. Первый участок — прямолинейный, где зависимость между $\lg x$ и $\frac{1}{T}$ носит экспоненциальный характер. Во втором участке происходит постепенное увеличение температурного коэффициента B , который при более высоких температурах постепенно уменьшается, и таким образом кривая $\lg x - \frac{1}{T}$ вблизи температур 800—900°C дает вто-

* Новейшие исследования Бейесдорфера [14] и других [15] показывают, что для некоторых видов оптических стекол температурный ход электропроводности вблизи температуры T_g имеет гораздо более сложный характер.

рой изгиб. Третий участок кривой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ находится выше температуры второго изгиба, где соотношение между $\lg \chi$ и $\frac{1}{T}$ снова носит прямолинейный характер, но с другими значениями коэффициентов А и В. В таблице 2 сопоставлены температуры первого изгиба прямой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ для исследованных стекол с температурами, при которых вязкость этих стекол равна 10^{13} пуаз. Температуры вязкости 10^{13} пуаз рассчитаны по формуле, полученной Ким Ын Саном [16].

Таблица 2

№ стекла	1	4	5	16	37	52
T_g по расчету (12) в °С	560	550	555	530	528	535
Температура изгиба в °С	585	560	565	545	530	535

Из таблицы 2 видно, что температура начала первого изгиба на кривой $\lg \chi - \frac{1}{T}$ совпадает с температурой T_g , и таким образом можно утверждать, что экспоненциальная зависимость между электропроводностью твердого стекла и температурой справедлива только при температурах ниже температуры T_g .

Как известно, вблизи температуры T_g претерпевают аномальные изменения и другие свойства стекол: теплоемкость, диэлектрическая постоянная, удельный объем, оптические, а также механические свойства стекол [17]. Ботвинкин, основываясь на разработанной им теории строения стекла, дает следующее объяснение этому явлению: T_g — температура, при которой кинетическая энергия молекулы равна энергии, необходимой для удаления ее на расстояние больше сферы притяжения соседних молекул. При повышении температуры выше T_g сильно увеличивается число молекул, могущих преодолеть молекулярное притяжение и, следовательно, при температуре T_g начинается рост числа ионов, участвующих в переносе электричества, чем и объясняется увеличение температурного коэффициента вблизи T_g .

По Френкелю [18], T_g — такая температура, при которой время релаксации τ оказывается около одной секунды. На несколько градусов выше этой температуры τ практически равно нулю, а на несколько градусов ниже него оно обращается практически в бесконечность. Исследование физико-химических свойств многих органических стекол вблизи температуры T_g , произведенное Кобеко с сотрудниками [19] показало, что наблюдаемый при обычной постановке опыта резкий скачок свойств вблизи температуры T_g объясняется чрезвычайно быстрым возрастанием времени релаксации от трудно уловимых значений порядка долей секунды до больших значений — минут,

часов, суток. Этим и объясняется исчезновение излома на кривых $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g при медленном охлаждении стекла [20].

Исходя из современных представлений о структуре стеклообразных веществ, можно представить, что в силикатном стекле электрическое поле действует на частицу стекла двояко [21]: а) действие электрического поля сводится главным образом к упорядочению диффузного движения ионов (кинетическое действие) и б) статическое действие, заключающееся в смещении положений равновесия, около которых колеблются ионы в течение времени своей „оседлой жизни“. При температурах ниже T_g , когда время „оседлой жизни“ щелочных ионов (Na^+ , K^+), обуславливающих электрическую проводимость, очень велико по сравнению с временем действия электрического поля, последнее оказывает статическое действие на ионы. В этом случае электрический ток переносится отдельными „нарушителями порядка“. Как показали Шукарев и Мюллер [8] на основании данных Крауса и Дерби [22], в твердом стекле в переносе электричества принимают участие примерно 0,2% от общего количества щелочных ионов, находящихся в стекле. При достижении температуры T_g , когда время „оседлой жизни“ частицы оказывается соизмеримым со временем действия электрического поля, растет ее статическое действие и, по мере повышения температуры, в процессе переноса электричества начинает участвовать все больше и больше ионов. Нетрудно заметить, что при этой температуре будет иметь место возрастание температурного коэффициента электропроводности*. При достижении такой температуры, когда практически все ионы принимают участие в переносе электричества, дальнейшее увеличение температуры ведет к повышению их подвижности. Вместе с этим температурный коэффициент электропроводности, уменьшаясь, принимает постоянное значение (третий участок на кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ на рис. 2). При этом стекло переходит в расплавленно-жидкое состояние, для которого температурная зависимость электропроводности снова принимает экспоненциальный характер. Член В в уравнении экспоненты уже обуславливается

* Следует отметить, что первоначально наличие изгиба на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи температуры T_g Френкелем было объяснено несколько иначе [23, 21] — температурный коэффициент В в уравнении (2) остается постоянным до температуры T_g , а при более высоких температурах

$$B = B_0 - \mu (T - T_g), \quad (3)$$

где μ — небольшой положительный коэффициент. Однако такое объяснение наличия изгиба на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ вблизи T_g является формальным и не отражает картину структурного изменения стекла при этой температуре.

дополнительной энергией активации, т. к. в уравнении (2)

$$B = U_1 + U_2,$$

где U_1 характеризует энергию, необходимую для смещения иона из своего положения равновесия в междоузловое пространство, а U_2 характеризует дополнительную энергию активации, необходимую для перемещения иона в межмолекулярном пространстве.

На третьем участке кривой, выше температур второго изгиба на кривой $\lg x - \frac{1}{T}$, надо полагать, что все процессы дезагрегации в стекле в основном закончены и стекло находится в расплавленно-жидком состоянии. Такое предположение исходит из одинакового хода кривой $\lg x$ и $\lg \eta$ на графиках $\lg x - \frac{1}{T}$ и $\lg \eta - \frac{1}{T}$. Известно, что вязкость расплавленно-жидкого стекла также подчиняется экспоненциальному закону, однако, по мере понижения температуры, с началом процесса агрегации в стекле, наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости [24]. По данным Ким Ын-Сана [16], для алюмомагnezных стекол, составы которых изменялись в исследованных нами пределах, на графике $\lg \eta - \frac{1}{T}$ отклонение от прямолинейной зависимости при понижении температуры имеет место при температурах 800—900°C, что совпадает с температурным интервалом отклонения прямолинейной зависимости $\lg x$ от $\frac{1}{T}$. На рисунке 3 приведены кривые изменения $\lg \eta$ и $\lg x$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ для трех стекол. Данные по изменению вязкости рассчитаны по формуле Охотина [25]. Приведенный график показывает, что отклонение от прямолинейной зависимости между $\lg x$ и $\frac{1}{T}$ и $\lg \eta$ и $\frac{1}{T}$ при понижении температуры происходит практически при одинаковой температуре (на графике эти температуры показаны пунктирными линиями). Одинаковый ход изменения вязкости и электропроводности стекла в температурном интервале от T_g до температур 1400°C был показан также Литтлтоном [11]. Отклонение зависимости $\lg x - \frac{1}{T}$ и $\lg \eta - \frac{1}{T}$ от прямолинейной при понижении температуры, по-видимому, связано с началом процесса агрегации в стекле. Температура, при которой наблюдается отклонение прямолинейной зависимости между $\lg x$ и $\frac{1}{T}$ при понижении температуры расплавленно-жидкого стекла условно нами названа температурой начала агрегации стекла. Данные настоящего исследования показывают, что температура начала агрегации

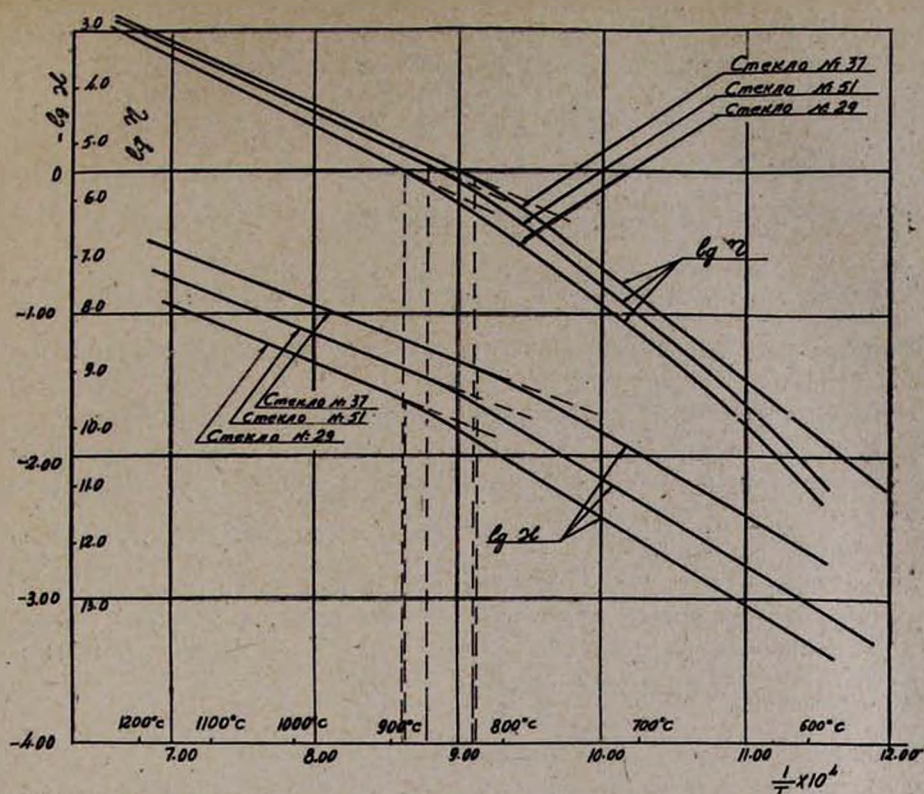


Рис. 3. Зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ и $\lg \gamma - \frac{1}{T}$ для стекол №№ 37, 51, 29.

стекла зависит от состава последнего, в особенности от содержания окиси натрия. Из рисунка 3 видно, что с увеличением содержания окиси натрия температура начала агрегации стекла понижается. При постоянном содержании окиси натрия в стекле заметное понижение температуры начала агрегации стекла наблюдается при замене окиси кальция глиноземом. В остальных случаях изменение температуры начала агрегации стекла в пределах исследованных составов незначительное.

В заключение приношу глубокую благодарность К. С. Евстропьеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

В ы в о д ы

1. Проведено измерение удельной электропроводности шести натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале от 100 до 1200°C. Установлено, что градуировка сосуда со стандартными электролитами при измерении электропроводности расплавленных стекол не позволяет получить воспроизводимых результатов в различных сосудах, особенно в сосудах с малым сопротивлением.

2. Показано, что вблизи температуры T_g исследованных стекол имеет место отклонение проводимости от известного соотношения $\lg \kappa = A - \frac{B}{T}$, что на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ выражается изгибом прямой с постепенным увеличением температурного коэффициента B . При еще более высоких температурах (800—850°C) на кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ наблюдается второй перегиб, выше которого зависимость $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ принимает прямолинейный характер, с более низким значением коэффициента B .

3. Сделана попытка объяснить температурный ход электропроводности стекла на основании теории Френкеля. Сделано предположение, что второй изгиб при температуре 800—900°C на графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ связан с процессами агрегации, а температура второго изгиба условно названа температурой начала агрегации стекла.

Химический институт
Академии наук АрмССР

Поступило 3 IX 1956

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

100—1200°-ի ԻՆՏԵՐՎԱԼՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՆՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ապակու էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը, կախված նրա բաղադրությունից և ջերմաստիճանից, գործնական և տեսական խոշոր հետաքրքրություն է ներկայացնում: Առանձնակի տեսական հետաքրքրություն է ներկայացնում ապակու էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրությունը լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ սենյակային ջերմաստիճաններից մինչև 1200—1300°C, որում, ապակին անցնելով, այսպես կոչված անոմալ ինտերվալով, հասնում է հալված հեղուկ վիճակի, Սակայն մինչև օրս անոմալ ինտերվալում ապակու էլեկտրահաղորդչության փոփոխության վերաբերյալ որոշակի պատկերացում չկա, որը բացատրվում է համապատասխան էքսպերիմենտալ աշխատանքների բացակայությամբ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ 100-ից մինչև 1200°C, արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրու-

թյանը, Չափումները կատարված են էլեկտրալիտիկ ըջիջի օգնությամբ, որի հաստատունը որոշվում է Վոնտրոլ ապակիներին օգնությամբ, իսկ, Վոնտրոլ ապակիներին էլեկտրահաղորդչությունը որոշվում է U-աձև ըջիջներում, որտեղ ըջիջի հաստատունը գործնականորեն ձևում է անփոփոխ:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ T_x ջերմաստիճանի մոտ ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը շեղվում է հայտնի $\lg x = A - \frac{B}{T}$

հավասարումից, (որտեղ A , B — հաստատուններ են, T — բացարձակ ջերմաստիճանը և x — տեսակարար էլեկտրահաղորդչությունը) և $\lg x - \frac{1}{T}$ գրաֆիկի վրա ուղիղը թեքվում է դեպի վեր, B — գործակցի մե-

ծացումով, Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում $\lg x - \frac{1}{T}$ կորը թեքվում է

երկրորդ անգամ, որից վեր $\lg x - \frac{1}{T}$ կախումը նորից ընդունում է ուղիղագիծ բնույթ՝ A , B — գործակիցների այլ արժեքներով:

Ապակու էլեկտրահաղորդչության ջերմաստիճանային կախման ընթացքը բացատրված է Ֆրենկելի տեսությամբ, $\lg x - \frac{1}{T}$ կորի վրայի առա-

ջին թեքումը, որը համընկնում է T_x ջերմաստիճանի հետ, արդյունք է այն բանի, որ այդ ջերմաստիճանում սկսում է մեծանալ էլեկտրահաղորդչությանը մասնակցող իոնների թիվը: Երբ գործնականորեն բոլոր իոնները մասնակցում են էլեկտրականության փոխադրմանը, ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումն ազդում է միայն իոնների շարժունակության մեծաց-

ման վրա: Վերջին հանգամանքը $\lg x - \frac{1}{T}$ կորի վրա արտահայտվում է երկրորդ թեքումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Fulda, Sprechsaal, 62, 769, 789, 810, 831, 853 (1927).
2. О. В. Мазурин, Диссертация, Ленинград, 1953 г.; О. В. Мазурин, Труды Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, 29, 72 (1954).
3. В. Н. Боричева, Диссертация, Ленинград, 1956 г.
4. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельников, ЖТФ, 21, 104 (1951).
5. К. А. Костянин, Изв. АН АрмССР, серия ФМТЕ наук, IX, 8, 3 (1956).
6. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949 г., стр. 183.
7. E. Rasch, W. Hinrichsen, Z. f. Elektrochem., 14, 41 (1908).
8. С. А. Шукарев и Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 1, 625 (1930).
9. Б. И. Маркин и Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 5, 324 (1934).
10. О. К. Ботвинкин, Сб. по физике и физико-химии стекла. Гизлегпром, Москва, 1933 г.
11. J. Littleton, Ind. Eng. Chem., 25, 748 (1933).
12. E. Seddon, E. Tippet, W. Turner, J. Soc. Glass Technol., 16, 450 (1932).
13. H. Schonborn, Z. f. Phys., 22, 305 (1925).
14. H. Beyersdorfer, Silikattechnik, 5, 459 (1954).

15. *S. Cox, J. Stirling, P. Kurby, J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 103 (1951).
16. *Ким Ын Сан*, Диссертация, Ленинград, 1952 г.
17. *О. К. Ботвинкин*, Введение в физическую химию силикатов, Гизлегпром, Москва, 1938 г.
18. *Я. И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, Москва, 1945 г.
19. *П. П. Кобько*, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1952 г.
20. *J. Littleton, G. Wetmore, J. Amer. Ceram. Soc.*, **19**, 245 (1935).
21. *Я. Н. Френкель*, Изв. АН СССР, сер. физ., **3**, 287 (1937).
22. *A. Kraus, C. Darby, J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2783 (1922).
23. *Р. Л. Мюллер*, ЖФХ **6**, 616 (1935).
24. *К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов*, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1950 г.
25. *М. В. Охотин*, Стекло и керамика, **1**, 1 (1954).

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамина

Сообщение I. Влияние материала катода на электровосстановление *o*-нитроанилина

В процессе изыскания новых лекарственных веществ А. Л. Мнджояном и его сотрудниками [1] были синтезированы многочисленные органические соединения, при синтезе целого ряда из коих возникла необходимость разработать препаративный метод получения одного из промежуточных продуктов — *o*-фенилендиамина. Именно поэтому нами и было предпринято исследование процесса электрохимического восстановления *o*-нитроанилина.

Таким образом, задачей настоящего исследования являлось изучение катодного процесса восстановления *o*-нитроанилина с целью разработки рационального метода электрохимического синтеза *o*-фенилендиамин.

Вопросу электрохимического восстановления *o*-нитроанилина в литературе посвящено лишь небольшое число работ. Эльбс [2] при восстановлении *o*-нитробензолазофенола в спиртовом растворе серной кислоты на никелевом катоде получил *p*-аминофенол и *o*-нитроанилин; последний в этих условиях восстанавливался дальше в *o*-фенилендиамин. Роде [3] путем электрохимического восстановления *o*-нитроанилина в водно-спиртовом растворе уксуснокислого натрия на катоде из никелевой сетки получил *o*-фенилендиамин с 70%-ным выходом. Мак-Ки и Герапостолоу [4] подвергли *o*-нитроанилин электрохимическому восстановлению в концентрированных растворах смесей натриевой и калиевой солей ксилосульфокислоты на катодах из монель-металла и получили высокие выходы *o*-фенилендиамин (88,0—96,0%), однако, авторами после электролиза *o*-фенилендиамин не был извлечен из католита и выходы продукта восстановления определялись только методом диазотирования. Кроме того, не было изучено влияние различных факторов на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина. Затруднения, возникающие при выделении продукта восстановления из католита и малодоступность электролита сильно снижают ценность данной работы для использования ее в лабораторной практике.

Установка, использованная для электросинтеза, а также способ извлечения кристаллического *o*-фенилендиамин из католита после электролиза описаны нами ранее [5]. В большинстве опытов точка плавления полученного *o*-фенилендиамин колебалась в пределах 100—103°C, что хорошо совпадает с литературными данными (102—103°C). Однако в некоторых опытах, при получении малых выходов

o-фенилендиамина, продукт реакции был загрязнен значительными количествами исходного *o*-нитроанилина. В этих случаях продукт очищался перекристаллизацией из воды. Для сравнения результатов, полученных на различных катодах (медь, цинк, ртуть, алюминий, графит, олово, свинец, железо, никель, платина) здесь использованы некоторые данные, опубликованные нами в упомянутой выше статье.

Общей характеристикой течения процесса электровосстановления *o*-нитроанилина в каждом отдельном случае служили выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу в процентах. Для определения выходов по току при электролизе пропусклось только теоретически необходимое для восстановления *o*-нитроанилина количество электричества. Для определения выходов по веществу пропусклось дважды превышающее теоретически необходимое количество электричества.

Для расчета выхода *o*-фенилендиамина по току использовалась следующая формула:

$$B = \frac{a \times 100}{0,672 \times Q},$$

где: *B* — выход *o*-фенилендиамина по току в %; *a* — количество полученного *o*-фенилендиамина в г; *Q* — количество пропущенного через электролит постоянного тока в а-час; 0,672 — теоретическое количество *o*-фенилендиамина в г, которое должно образоваться при прохождении через электролит одного а-часа постоянного тока.

Выход по веществу рассчитывался по формуле:

$$M = \frac{a \times 100}{0,783 \times b},$$

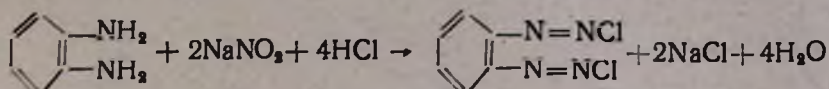
где: *M* — выход *o*-фенилендиамина по веществу в %; *a* — количество полученного *o*-фенилендиамина в г; *b* — количество вводимого в электролизер *o*-нитроанилина в г; 0,783 — теоретическое количество *o*-фенилендиамина в г, которое должно образоваться из одного г *o*-нитроанилина при его восстановлении.

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза определялись не только методом извлечения из католита кристаллического *o*-фенилендиамина и его взвешивания, но и методом диазотирования.

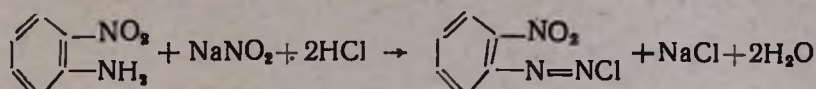
После электролиза диазотирование производилось следующим образом. Объем католита доводился дистиллированной водой до 400 мл, пипеткой отбиралось 5,0 мл католита, на водяной бане выпаривался этиловый спирт, остаток помещался в коническую колбу емкостью 200 мл, куда добавлялось 20,0 мл концентрированной соляной кислоты и затем колба доливалась дистиллированной водой до 50 мл. Этот раствор охлаждался до 3—4° в бане с толченым льдом и титровался 0,2-молярным раствором азотистокислого натрия. Под конец титрования раствор азотистокислого натрия приливался медленно, по каплям.

Реакция диазотирования считалась законченной, если по истечении 5 минут после прибавления последней капли азотистокислого натрия в реакционной смеси обнаруживалась свободная азотистая кислота (иодкрахмальная бумага).

Результаты титрования не могли рассчитываться по уравнению



ввиду наличия в католите исходного *o*-нитроанилина, реагирующего с одной молекулой азотистой кислоты



Поэтому нами был разработан графический способ вычисления абсолютных количеств *o*-фенилендиамина по данным титрования.

Расчет результатов титрования производился следующим образом. Так как в 1 мл 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия содержится 0,01380 г азотистокислого натрия, то в израсходованных на пробу (5,0 мл) *A* мл раствора азотистокислого натрия содержится $x = 0,01380 \cdot A$ г азотистокислого натрия. Так как после электролиза, в целях получения сравнительных данных и для упрощения вычислений, во всех случаях объем католита доводился дистиллированной водой до 400 мл, то получаем следующее выражение для общего количества израсходованного на весь объем католита азотистокислого натрия: $y = 1,1040 \cdot A$ г азотистокислого натрия. Из величины y определялись количества *o*-нитроанилина и *o*-фенилендиамина следующим образом: предварительно, на основании опытных данных, был построен график, на оси абсцисс которого откладывались концентрации *o*-нитроанилина и *o*-фенилендиамина в католите в моль/л, а на оси ординат — количества израсходованного на диазотирование азотистокислого натрия в г. Зная величину y , легко по графику (рис. 1) найти концентрации *o*-нитроанилина и *o*-фенилендиамина и на основании этих данных вычислить выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Для построения этого графика нами были взяты одиннадцать смесей *o*-нитроанилина и *o*-фенилендиамина, с различным содержанием в них обоих компонентов, но так, чтобы общее содержание обоих компонентов в растворе (200 мл этилового спирта + 200 мл 4%-ного раствора едкого натра) равнялось 0,40 моль/л. Таким образом, концентрации *o*-фенилендиамина в смеси постепенно возрастали (0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,24; 0,28; 0,32; 0,36; 0,40), а концентрации *o*-нитроанилина соответственно падали (0,40; 0,36; 0,32; 0,28; 0,24; 0,20; 0,16; 0,12; 0,08; 0,04; 0). Эти смеси с заведомо известными концентрациями обоих компонентов диазотировались и, таким образом, определялись израсходованные в каждом отдельном случае количества 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия (табл. 1).

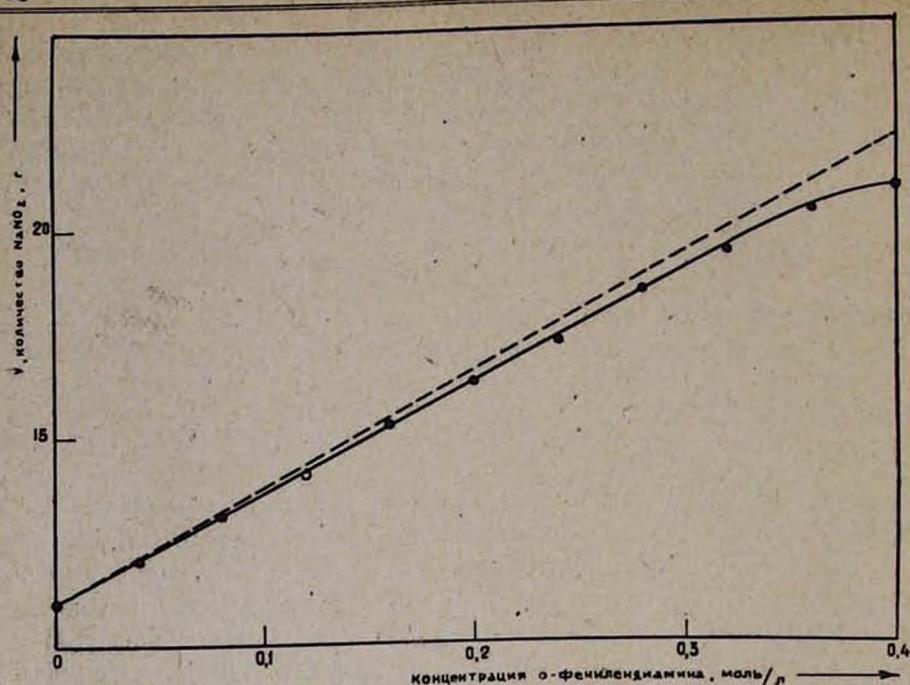


Рис. 1.

Результаты наших определений (сплошная кривая) при малых концентрациях *o*-фенилендиамина в смеси хорошо совпадали с результатами теоретических вычислений (пунктирная кривая). С повыше-

Таблица 1

Данные по диазотированию различных смесей *o*-нитроанилина и *o*-фенилендиамина

Концентрация в смеси моль/л		Количество израсходован- ного при диазо- тировании 0.2-молярного раствора NaNO_2 мл
<i>o</i> -нитроани- лина	<i>o</i> -фенилен- диамина	
0,400	0	11,01
0,360	0,040	12,04
0,320	0,080	13,09
0,280	0,120	14,07
0,240	0,160	15,22
0,200	0,200	16,25
0,160	0,240	17,23
0,120	0,280	18,40
0,080	0,320	19,31
0,040	0,360	20,32
0	0,400	20,86

нием концентрации *o*-фенилендиамина в смеси получается некоторое расхождение между опытной и теоретической кривыми в сторону заниженности опытных данных. По-видимому, такое отклонение можно приписать своеобразным затруднениям, возникающим при диазотировании диаминов, у которых обе аминогруппы принадлежат одному ядру. В этих случаях успешно можно получить дважды диазотированный продукт лишь при условии применения избытка концентрированной соляной кислоты [6].

Сопоставление данных таблиц 2 и 3 показывает, что выходы *o*-фенилендиамина, определенные для одного и того же опыта двумя

различными методами — взвешиванием выделенных количеств *o*-фенилендиамина и методом титрования католита — значительно отличаются

Таблица 2

Влияние материала катода на выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу (данные получены методом выделения кристаллического *о*-фенилендиамина)

Материал катода	№ опыта	Выходы <i>о</i> -фенилендиамина по току			№ опыта	Выходы <i>о</i> -фенилендиамина по веществу		
		на 400 мл католита г	для отдельн. опыта в %	среднее значение в %		на 400 мл католита г	для отдельн. опыта в %	среднее значение в %
Cu	15	12,82	74,1	74,5	19	15,05	87,0	86,6
	16	12,96	74,9		20	14,91	86,2	
Zn	21	11,61	67,1	66,5	24	12,63	73,0	72,4
	22	11,40	65,9		25	12,42	71,8	
Hg	26	13,75	79,5	79,8	28	14,86	85,9	86,3
	27	13,86	80,1		29	15,00	86,7	
Al	30	7,85	45,4	46,0	32	9,81	56,7	57,2
	31	8,03	46,6		33	9,98	57,7	
Графит	34	11,19	61,7	64,2	36	12,32	71,2	70,9
	35	11,02	63,7		37	12,21	70,6	
Sn	38	11,89	68,7	68,1	40	12,72	73,5	74,1
	39	11,68	67,5		42	12,92	74,7	
Pb	43	14,39	83,2	83,0	45	15,45	89,3	89,9
	44	14,32	82,8		46	15,66	90,5	
Fe	47	10,00	57,8	58,4	49	11,76	68,0	67,6
	48	10,21	59,0		50	11,63	67,2	
Ni	51	10,79	62,4	62,0	53	11,83	68,4	68,7
	52	10,66	61,6		54	11,94	69,0	
Pt	55	9,53	55,1	55,5	58	11,82	68,3	67,8
	56	9,67	55,9		59	11,64	67,3	

друг от друга; при этом выходы, полученные методом диазотирования, всегда на 3,5—4,4% больше выходов, полученных методом выделения кристаллического *о*-фенилендиамина, что, очевидно, можно объяснить неизбежностью потерь при извлечении из католита кристаллического *о*-фенилендиамина.

После электролиза в католите определялись количества только *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина, так как промежуточные продукты восстановления *о*-нитроанилина—его нитрозо- и гидросиламиновое производные не были обнаружены. Очевидно, упомянутые промежуточные продукты являются очень сильными деполаризаторами и с большой скоростью восстанавливаются соответственно до более глубоких стадий восстановления.

Скорость и степень восстановления органических соединений зависят в значительной степени от материала катода, влияние которого на процесс электровосстановления сказывается через потенциал катода, перенапряжение водорода и каталитическое действие материала катода.

Предварительные опыты восстановления *о*-нитроанилина показали, что восстановление до *о*-фенилендиамина успешно протекает в Известия X, № 3—2

Таблица 3

Влияние материала катода на выходы *о*-фенилендиаминa по току и по веществу (данные получены методом диазотирования)

Материал катода	№ опыта	Колич. израсходованного 0,2-молярного раствора NaNO_2 А, мл		Выходы <i>о</i> -фенилендиаминa по току			№ опыта	Колич. израсходованного 0,2-молярного раствора NaNO_2 А, мл		Выходы <i>о</i> -фенилендиаминa по веществу		
				моль/л	для отдельного опыта в %	среднее значение в %				моль/л	для отдельного опыта в %	среднее значение в %
Cu	15	17,37	19,18	0,313	78,2	78,5	19	18,51	20,44	0,365	91,3	90,7
	16	17,43	19,24	0,315	78,8		20	18,43	20,35	0,360	90,0	
Zn	21	16,70	18,44	0,284	71,0	70,5	24	17,24	19,03	0,307	76,7	76,3
	22	16,59	18,32	0,280	70,0		25	17,16	18,95	0,304	76,0	
Hg	26	17,83	19,68	0,332	83,0	83,6	28	18,44	20,36	0,361	90,3	90,7
	27	17,97	19,84	0,337	84,2		29	18,50	20,42	0,364	91,0	
Al	30	14,68	16,21	0,199	49,8	50,2	32	15,73	17,37	0,244	61,0	61,4
	31	14,75	16,28	0,202	50,5		33	15,81	17,45	0,247	61,8	
Графит	34	16,49	18,20	0,275	68,8	68,3	36	17,07	18,85	0,300	75,0	74,6
	35	16,39	18,09	0,271	67,8		37	17,00	18,77	0,297	74,2	
Sn	38	16,83	18,58	0,290	72,5	72,0	40	17,34	19,14	0,311	77,8	78,2
	39	16,73	18,47	0,286	71,5		42	17,39	19,20	0,314	78,5	
Pb	43	18,21	20,10	0,348	87,0	86,7	45	18,64	20,58	0,374	93,5	94,0
	44	18,16	20,05	0,345	86,3		46	18,70	20,65	0,378	94,5	
Fe	47	15,83	17,48	0,247	61,8	62,5	49	16,78	18,53	0,288	72,0	71,4
	48	15,95	17,61	0,253	63,2		50	16,68	18,41	0,283	70,8	
Ni	51	16,30	17,99	0,267	66,7	66,3	53	16,83	18,58	0,290	72,5	72,9
	52	16,20	17,88	0,263	65,8		54	16,90	18,66	0,293	73,3	
Pt	55	15,58	17,20	0,237	59,3	59,6	58	16,81	18,56	0,289	72,3	71,7
	56	15,63	17,26	0,240	60,0		59	16,70	18,44	0,284	71,0	

щелочной среде. На основании этих опытов при изучении влияния материала катода были выбраны следующие условия: катодит — этиловый спирт (200 мл) + 4%-ный раствор едкого натра (200 мл); концентрация *о*-нитроанилина в катодите 0,4 моль/л = 22,1 г; анод — медная спираль; анолит — 2%-ный раствор едкого натра; температура 40°C; катодная плотность тока 10 а/дм².

Как видно из таблиц 2 и 3, лучшие результаты по электровосстановлению *о*-нитроанилина получены на катодах из ртути, свинца и меди, что, вероятно, можно объяснить высоким перенапряжением водорода на ртути и свинце и каталитическим действием меди. Высокие выходы *о*-фенилендиаминa на свинцовом катоде обуславливаются не только наличием высокого перенапряжения, но и тем, что в процессе электрохимического восстановления *о*-нитроанилина на поверхности катода образуется губка, которая, по-видимому, оказывает электрокаталитическое действие. К такому же выводу о высоких электрокаталитических свойствах свинцовой губки пришли также Изга-

рышев и Фиошин [7] при исследовании процесса электрохимического восстановления о-, м- и п-нитробензойных кислот в соответствующие аминбензойные кислоты.

На наш взгляд, в начальной стадии электровосстановления преобладающее влияние на эффективность восстановления о-нитроанилина оказывает высокое перенапряжение водорода; в дальнейшем, когда поверхность губки становится значительной и перенапряжение водорода несколько падает [7, 8], преобладающее влияние на эффективность восстановления оказывает электрокаталитическое действие свинцовой губки.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние материала катода на процесс электрохимического восстановления о-нитроанилина. Показано, что электровосстановление о-нитроанилина в о-фенилендиамин с успехом протекает в водно-спиртовых растворах едкого натра на катодах из ртути, меди, цинка, алюминия, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины.

2. При электровосстановлении о-нитроанилина наибольшие выходы о-фенилендиамина по току и по веществу получены на катодах из ртути (79,8; 86,3%), свинца (83,0; 89,9%) и меди (74,5; 86,6%).

3. Эффективность электровосстановления о-нитроанилина на катодах из ртути и меди, вероятно, можно объяснить высоким перенапряжением водорода на ртути и каталитическим действием меди. Эффективность электровосстановления о-нитроанилина на свинцовом катоде, по-видимому, обуславливается как высоким перенапряжением водорода, так и электрокаталитическим действием образующейся на катоде свинцовой губки.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 III 1957

Լ. Ե. ՅԵՐ-ՄԻՃԱՍՅԱՆ

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՍԻՆԹԵԶ

Հ ա ղ ա ղ ու լ ի. Կաթոդի նյութի ազդեցությունը օ-նիտրոանիլինի էլեկտրապերականացման վրա

Ա. Լ. Մնջոյանը և նրա աշխատակիցները սինթեզել են մեծ թվով օրգանական միացություններ: Այդ միացությունների մի ամբողջ շարքի սինթեզի համար անհրաժեշտություն ծագեց ստանալ միջանկյալ նյութերից մեկը՝ օ-ֆենիլենդիամինը: Այդ իսկ պատճառով մենք ձեռնամուխ եղանք օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի հետազոտությանը: Այսպիսով, այս հետազոտության խնդիրն է հանդիսանում օ-նիտրոանիլինի վերականգնման կաթոդային պրոցեսի ուսումնասիրությունը՝ օ-ֆենիլենդիամինի էլեկտրաքիմիական սինթեզի ռացիոնալ մեթոդ մշակելու նպատակով:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են մեր կատարած հետազոտությունների արդյունքներն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման պրոցեսի վրա կաթոդի նյութի ազդեցության վերաբերմամբ:

օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսը յուրաքանչյուր փորձի դեպքում բնութագրվում է օ-ֆենիլենդիամինի ելքերով ըստ հոսանքի և ըստ նյութի, հաշված տոկոսներով: Անհրաժեշտ է նշել, որ օ-ֆենիլենդիամինի ելքերը որոշվել են ոչ միայն բյուրեղային օ-ֆենիլենդիամինն անջատելու եղանակով, այլ նաև զիազոտացման մեթոդով: Դիազոտացման տվյալների համաձայն օ-ֆենիլենդիամինի ելքերը հաշվելու համար մեր կողմից մշակված է գրաֆիկ մեթոդ, որը նկարագրված է հիմնական տեքստում:

Կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ եզրակացությունները.

1. Ուսումնասիրված է կաթոդի նյութի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա: Մույց է տրված, որ օ-նիտրոանիլինի վերականգնումը մինչև օ-ֆենիլենդիամին հաջողությամբ ընթանում է նատրիումի հիդրօքսիդի ջրա-սպիրտային լուծույթներում սնդիկի, պղնձի, ցինկի, ալյումինիումի գրաֆիտի, անագի, կապարի, երկաթի, նիկելի և պլատինի վրա:

2. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման դեպքում օ-ֆենիլենդիամինի ամենամեծ ելքերն ըստ հոսանքի ու ըստ նյութի ստացվել են սնդիկի (79,8, 86,30/0), կապարի (83,0, 89,90/0) և պղնձի (74,5, 86,60/0) վրա:

3. օ-նիտրոանիլինի էֆեկտիվ էլեկտրավերականգնումը սնդիկի և պղնձի վրա երևի կարելի է բացատրել ջրածնի բարձր գերլարվածությամբ սնդիկի վրա և պղնձի կատալիտիկ ազդեցությամբ: Կապարի վրա օ-նիտրոանիլինի էֆեկտիվ էլեկտրավերականգնումը հավանաբար պայմանավորվում է ինչպես ջրածնի բարձր գերլարվածության առկայությամբ, այնպես էլ կաթոդի վրա առաջացող կապարե սպունգի էլեկտրակատալիտիկ ազդեցությամբ:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, 18, 111 (1954); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 20, 133 (1955).
2. К. Elbs. О. Копп, Z. f. Elektrochem., 5, 103 (1898).
3. A. Roindz, Z. f. Elektrochem., 7, 338 (1900).
4. R. H. Mc-Kee, B. G. Gerapostolou, Trans. Am. Electrochem. Soc., 68, 329 (1935).
5. Л. Е. Тер-Минасян, ЖФХ, 27, 719 (1953).
6. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГОНТИ хим. лит., Москва, 1955, 422.
7. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ЖОХ, 24, 766 (1954).
8. F. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 712 (1905).

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов.

Сообщение III. Химическая устойчивость расплавленного и перекристаллизованного базальта.

Огромное развитие химической промышленности требует широкого внедрения в народное хозяйство химически стойких материалов с высокими качественными показателями, могущих долгое время сопротивляться воздействию различных химических реагентов (щелочей, кислот и расплавленных солей, а также газов и влаги). К числу таких химически устойчивых материалов можно отнести расплавленный перекристаллизованный базальт, который, являясь хорошим теплостойким материалом, одновременно имеет высокую механическую прочность.

Химическая устойчивость горных пород и их переохлажденных и перекристаллизованных разновидностей до сих пор недостаточно изучена, а именно—не обращено внимания на условия их промышленного применения, не показано поведение отдельных окислов в процессе выщелачивания. Что касается методики определения химической устойчивости этих пород, то применяемые методы не дают однозначных результатов. Гинзберг [1], применяя порошковый метод и метод простого кипячения траппов в соляной кислоте, пришел к заключению, что они не в состоянии характеризовать истинную химическую устойчивость горных пород, т. к. получается большое расхождение результатов. Несмотря на недостатки порошкового метода автор, однако, отдает предпочтение этому методу.

Цветков [2], изучая кислотоупорность базальтов и диабазов, также останавливается на этом методе. По этому же методу определена химическая устойчивость ряда стекол Ботвинкиным и Тарасовым [3], и кислотоупорность ереванского (тохмахангельского) базальта—Геворгяном [4], по данным которого этот базальт имеет довольно низкую кислотоупорность (84%).

Целью настоящей работы является определение химической устойчивости перекристаллизованных базальтов как общепринятым порошковым методом, так и методом кратного выщелачивания и испытанием в условиях промышленного их применения с одновременным определением поведения отдельных окислов при выщелачивании.

Объектом исследования служили разновидности базальтов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых базальтов

Составные части	Естественный базальт	Фарфоровидный базальт	Крупнокристаллич. базальт
SiO ₂	49,87	51,23	50,35
TiO ₂	1,23	1,14	1,14
Al ₂ O ₃	17,74	18,05	18,35
Fe ₂ O ₃	4,59	1,91	3,95
FeO	5,35	6,06	4,17
CaO	9,94	10,06	10,35
MgO	6,50	6,62	6,68
R ₂ O	4,74	4,27	4,46
ппп	—	0,54	0,52

Экспериментальная часть

Исследования химической стойкости базальта проведены на образцах размером от 0,5 до 1 мм в диаметре, с общей поверхностью до 10 дм². Навеска во всех случаях бралась равной 10 г в 100 мл растворов разных корродирующих реагентов. Испытания производились в плоскодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, на хлоркальциевой бане. Перед каждым опытом базальтовые зерна предварительно промывались чистой водой, затем абсолютным спиртом. Продолжительность испытания образцов равнялась 2 часам, считая с момента достижения температуры в растворе 110—130°. Химическая стойкость базальта определялась при той же температуре. После обработки зерен химическими реагентами отработанный порошок отфильтровывался через фильтровальную бумагу, промывался водой, затем абсолютным этиловым спиртом и сушился при температуре 110—115° до постоянного веса.

Химическая устойчивость базальта определялась по формуле:

$$K = \frac{A_2 \cdot 100}{A_1} \quad (1)$$

где: A_1 —вес базальта до испытания, A_2 —вес базальта после испытания, K —химическая устойчивость.

В таблице 2 приведены результаты химической обработки базальтов (средние из 5 определений).

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что: 1) фарфоровидная структура перекристаллизованного базальта химически более устойчива, чем крупнокристаллическая структура и 2) кислотоупорность и щелочнотупорность исследованных образцов несколько меньше в разбавленных кислотах и щелочах по сравнению с концен-

Таблица 2

Химическая устойчивость исследуемых базальтов в %

Реагенты	Удельный вес	Фарфоровидный, полученный при 850—950°	Крупнокристаллический, получ. при 975—1000°	Измельченный и перекристаллизованный
А. Концентрированные растворы				
Кислота серная	1,84	99,88	98,64	98,68
Кислота азотная	1,50	99,72	97,44	96,67
Кислота хлористоводородная	1,19	98,89	97,32	95,43
Натр едкий	1,60	92,98	92,59	96,50
Б. Разбавленные растворы 1:1=К:В*)				
Кислота серная		98,58	95,37	—
Кислота азотная		98,85	95,51	—
Кислота хлористоводородная		98,70	95,40	—
Натрий едкий		97,68	98,82	—

*) К—кислота; В—вода.

трированными, и при всех случаях потери не превышают допускаемой по стандарту величины [5]. Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными Московского каменнолитейного завода [6] и других исследователей [1, 2, 7, 8].

Кроме вышеописанных исследований, для наглядности одни и те же образцы из полнокристаллических разновидностей (как менее устойчивых) восьмикратно подвергались воздействию свежего раствора соляной кислоты, как более активного реагента. Для базальта условия и результаты этого исследования при продолжительности воздействия кислоты (для каждого приема) в 2 часа, приведены в таблице 3.

При многократной обработке кислотами крупнокристаллической разновидности базальта имеющие место потери являются функцией времени и имеют характер:

$$x \cdot y = k \quad (2)$$

где x — потеря веса образца в % при каждой обработке, y — количество обработок кислотой, продолжительностью по 2 часа, k — константа пропорциональности, равная 9,50.

Данные, определенные соотношением (2), приведены на рисунке 1 пунктирной линией и находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными.

Таблица 3

Результаты многократного выщелачивания базальтов

Порядок выщелачивания	Продолжи- тельность в часах	Вес образца		Потери веса в %	Кислото- упорность в %
		начальн. в г	после обра- ботки в г		
I	2	10,0000	9,4372	4,63	95,37
II	4	9,4372	9,3024	2,47	97,53
III	6	9,3024	9,1280	1,88	98,12
IV	8	9,1280	9,0100	1,27	98,73
V	10	9,0100	8,9300	0,90	99,10
VI	12	8,9300	8,8610	0,77	99,23
VII	14	8,8610	8,8205	0,57	99,43
VIII	16	8,8205	8,7873	0,49	99,51

При длительном воздействии кислотами перекристаллизованные базальты постепенно очищаются от растворимых частиц, становятся более кислотоупорными и в дальнейшем, по истечении 16 часов, превращаются практически в 100% кислотоупорный материал. Внешний

вид образцов после химической обработки изменяется только в известных условиях; поверхность образцов частично белеет, что особенно заметно при обработке фарфоровидных разновидностей щелочами. Поверхность образца покрывается механически прочным матовым налетом, исчезающим только после прокалки при температуре 600—700° в течение 1—2 часов.

Нами изучалась также химическая устойчивость литых перекристаллизованных базальтовых кусков, имеющих 200—300 см² общей поверхности. При этом образцы с поверхности были подвергнуты действию химических реагентов только после очистки их водой и спиртом, без полировки и удаления огневой рубашки литого перекристаллизованного базальта. Исследования производились в течение 800 часов, при-

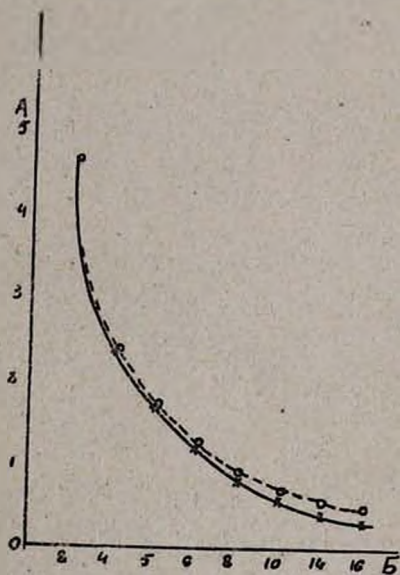


Рис. 1. Зависимость химической устойчивости крупнокристаллической разновидности перекристаллизованного базальта от кратности выщелачивания (времени). А—потери веса в %, Б—время в часах.

чем время от времени образцы вынимались из раствора, промывались, высушивались, как было указано раньше, и взвешивались для определения потерь в весе; затем раствор заменялся свежим,

той же концентрации и той же постоянной температуры (25°).

В таблице 4 приведены результаты обработки литых базальтовых кусков кислотами и едким натром. Данные таблицы 4 показывают, что кусковой базальт является химически более устойчивым материалом, чем базальт в измельченном состоянии. Кусковой базальт даже при 800-часовой экспозиции очень незначительно меняется в весе; при этом механическая прочность образца почти не изменяется вследствие образования крепкими химическими реагентами (минеральные кислоты и щелочи) очень тонких (порядка десятков микрон) защитных пленок на поверхности базальтовых образцов.

Таблица 4

Химическая устойчивость кускового базальта

Время выдержки в часах	Соляная кислота		Серная кислота		Азотная кислота		Едкий натр	
	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2
0	59,500	25,000	27,200	36,500	26,500	25,200	26,500	45,000
72	59,500	25,200	27,150	36,540	26,500	25,200	26,450	44,930
168	59,500	25,150	27,140	36,500	26,500	25,180	26,240	44,830
240	59,500	25,100	27,130	36,450	26,500	25,150	26,400	44,750
456	59,500	25,000	27,100	36,450	26,500	25,130	26,400	44,850
500	59,500	25,000	27,100	36,450	26,500	25,130	26,400	44,850
750	59,500	25,000	27,120	36,500	26,500	25,100	26,400	44,850
800	59,500	25,000	27,150	36,550	26,500	25,100	26,430	44,900
дополнительно 1 час в свежих крепких растворах при 110—130°.	59,500	25,000	27,250	36,800	26,450	25,050	26,400	44,200

С целью выяснения изменений, происходящих на поверхности исследованных образцов, изучались изменения химического состава этих образцов после их химической обработки кислотами и щелочами. В таблице 5 приведены результаты химического анализа исследованных образцов после химической обработки.

Из сопоставления данных таблиц 5 и 1 следует:

1. При кислотной обработке образцов из кристаллической массы в раствор переходят в первую очередь щелочи, а при щелочной обработке—кремнекислота.

2. В раствор переходят в различных соотношениях почти все составляющие окислы.

3. При кислотной обработке происходит заметный переход Fe_2O_3 в раствор.

4. При многократной обработке соляной кислотой замечается частичное растворение также Al_2O_3 .

Таблица 5

Химический состав исследуемых базальтов после выщелачивания (в %)

Составные части	Крупнокристаллич.		Фарфоровидный		После многократной обработки	
	кислотой	щелочью	кислотой	щелочью	кислотой	щелочью
SiO ₂	53,63	50,05	52,92	50,53	56,67	—
TiO ₂	0,13	0,14	0,14	0,14	0,12	—
Al ₂ O ₃	20,02	20,23	20,64	20,71	13,64	—
Fe ₂ O ₃	6,69	7,02	7,46	7,90	6,36	—
MnO	0,14	0,16	0,16	—	0,02	—
CaO	10,04	10,63	10,23	10,53	9,38	—
MgO	6,42	6,69	6,78	6,62	6,80	—
R ₂ O	2,83	4,65	1,67	3,60	1,25	—
ппп	0,10	0,13	0,41	0,29	0,76	—

В ы в о д ы

1. Перекристаллизованные базальты—фарфоровидные и полнокристаллические разновидности—имеют высокую кислотоупорность (больше чем 95%) и хорошую щелочноупорность (не ниже 92,5%) в крепких и разбавленных реагентах.

2. Потери веса исследуемого базальта при многократном продолжительном воздействии соляной кислоты как наиболее активного реагента для базальта на наименее кислотоупорную разновидность перекристаллизованного базальта—крупнокристаллическую, постепенно уменьшаются в параболической зависимости от времени и через 16 часов образец практически превращается в почти 100% кислотоупорный материал.

3. Кусковой, неизмельченный базальт является химически более устойчивым материалом, чем базальт в измельченном состоянии. Кусковой базальт даже после 800 часовой выдержки в крепких растворах кислот и щелочей практически почти не изменяется в весе, а в некоторых случаях, особенно при обработке серной кислотой, замечается даже некоторое повышение веса образца.

4. При обработке перекристаллизованного базальта кислотами и щелочами происходит некоторое макроскопическое изменение образцов: частичное побеление, особенно при щелочной обработке. После химической обработки образцы покрываются прочным защитным механическим слоем. Образование заметных пор и шероховатости на поверхности образцов не наблюдается.

5. Некоторые изменения происходят в химическом составе исследуемых базальтов. Содержание SiO₂ и Al₂O₃ несколько увеличивается за счет переходящих в раствор щелочей и окислов железа при кислотной обработке образцов. При дальнейшем воздействии кислот про-

исходит частичный переход в раствор и Al_2O_3 , а при щелочной обработке — SiO_2 .

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 19 V 1955

Ա. Վ. Աբրահամյան

ՀԱԼՎԱԾ ԳԵՐՍԱՌԵՑՐԱԾ, ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում III. Հալված և վերաբյուրեղացրած բազալտի քիմիական կայունության ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քիմիական արդյունաբերության աննախընաց արագ աճը պահանջում է քիմիական ու մեխանիկական մեծ կայունություն ունեցող նոր, ավելի էֆանագին նյութերի օգտագործում: Հրային ապարների տարբեր տեսակները և նրանց բյուրեղական տարատեսակները նման նյութերից լավագույններն են: Սակայն հրային ապարների և նրանց վերաբյուրեղացած տեսակների քիմիական կայունությունը բավարար չափով չի ուսումնասիրված, իսկ կատարված որոշ ուսումնասիրություններն էլ չեն արտացոլում հրային ապարների քիմիական դիմացկունությունը՝ արտադրական պրոցեսներին համապատասխան և չեն ցույց տալիս այդ պրոցեսի ժամանակ ապարի բաղադրիչ օքսիդներից յուրաքանչյուրի վարքագիծը:

Մեր այս աշխատանքում ուսումնասիրված է հալված և վերաբյուրեղացրած բազալտի տարբեր բյուրեղական տեսակների մանրահատիկային, ֆարֆորատեսքի, լրիվ բյուրեղական տեսքի, նրանց հատիկների (0,5—1 մմ), և ամբողջական կտորների քիմիական դիմացկունությունը տարբեր թթուների և հիմքերի ներգործության պայմաններում: Ուսումնասիրությունները կատարել ենք ոչ միայն սովորական քիմիական դիմացկունության որոշման ընդունված մեթոդով (հատուկ մասնիկների վրա), այլև բազալտի իրերի արդյունաբերական կիրառման պայմաններին համապատասխան, նրանց վրա կրկնողական ներգործումների միջոցով, ամեն անգամ օգտագործելով նույն խտությամբ նոր, թարմ լուծույթներ, հատարել ենք քիմիական դիմացկունության ցիկլից անցած նմուշների մանրադիտակային և քիմիական ուսումնասիրություններ: Ցույց ենք տվել, որ

1. ինչպես ֆարֆորատեսքի, նույնպես և լրիվ բյուրեղական տեսքի վերաբյուրեղացված բազալտները բարձր քիմիական դիմացկունություն ունեն (թթուների միջավայրում ավելի քան 95, իսկ հիմքերի դեպքում 92,5 %):

2. բազալտների վրա կրկնողաբար աղաթթվով (ամենից ավելի ներգործող ագենտի) ներգործելու շնորհիվ վերաբյուրեղացրած բազալտի թթվակայունությունն աստիճանաբար բարձրանում է (լուծելի նյութերի

հեռացման շնորհիվ) և 16 ժամից հետո դառնում է համարյա 100% թթվակայուն նյութ, ամենափոքր չափով չկորցնելով բազալտների մեխանիկական և մյուս ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները.

3. վերաբյուրեղացրած բազալտի նմուշների վրա ադաթթվային կլորկենդական ներգործումները կախման մեջ են ժամանակի հետ $xy = k$ հավասարման ձևով.

4. չմանրացրած կտոր բազալտի քիմիական դիմացկունությունը համեմատաբար ավելի է, քան նույն բազալտի հատիկներինը. չմանրացրած կտոր բազալտի նմուշները 800 ժամվա էքսպոզիցիայից համարյա չեն ենթարկվում քիմիական ազդեցությանը և կորուստ չեն տալիս: Որոշ դեպքերում նույնիսկ տեղի է ունենում նմուշների կշռի շատ աննշան աճ՝ հավանաբար լուծույթի ադսորբցիայի հետևանքով.

5. վերաբյուրեղացրած բազալտի նմուշները թթուներով և հիմքերով մշակելիս ցույց են տալիս մանրադիտակային և քիմիական բաղադրության որոշ փոփոխություններ՝ SiO_2 -ի և Al_2O_3 -ի քանակը թթվային մշակման ժամանակ որոշ չափով ավելանում է, թթուների ավելի խոր ներգործության ժամանակ քիչ չափով լուծույթ է անցնում նաև Al_2O_3 , իսկ հիմնային մշակման ժամանակ որոշ չափով տեղի է ունենում SiO_2 -ի անցնումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. А. С. Гинзбург, Труды петрографического института АН СССР, 7—8 (1936); Труды СМБС, с: Сибирская, 1, 82, изд. АН СССР, Ленинград (1932).
2. А. И. Цветков, Минеральное сырье, 10, 49 (1933).
3. О. К. Ботвинкин и Б. В. Тарасов, Стекло и керамика, 6, 12 (1954).
4. Х. О. Геворгян, Изв. АН АрмССР, с. естеств. наук, 4, 47 (1945).
5. К. А. Поляков, Неметаллические химически стойкие материалы, Госхимиздат, Москва, 1947.
6. А. П. Шапошников, Труды IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии АН СССР, II, 264 (1953).
7. А. С. Гинзбург и Н. М. Карандашев, Труды петрографического института АН СССР, I (1931).
8. А. М. Блюмен, Местные строительные материалы, Минск, 3, 4, (1945).

В. М. Тараян и Л. А. Элиазян

О произведении растворимости гидроокиси четырёхвалентного церия

Величина произведения растворимости гидроокисей металлов имеет большое практическое значение, преимущественно в аналитической химии и технологии. В литературе последних лет вопросу произведения растворимости гидроокисей металлов и методике ее определения посвящено много работ. Вместе с тем, определению произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия уделялось мало внимания и в основных справочниках соответствующие данные отсутствуют. Это следует объяснить тем, что для определения pH растворов четырехвалентного церия, являющихся сильными окислителями, ни один из электродов с водородной функцией, кроме стеклянного электрода, не может быть применен.

Первая и, фактически, единственная работа, посвященная определению pH начала осаждения гидроокиси четырехвалентного церия стеклянным электродом, принадлежит Боулсу и Партриджу [1]. Авторы, не задаваясь целью определить произведение растворимости соответствующей гидроокиси, поставили перед собою задачу выяснить возможность отделения церия от других элементов редкоземельной группы путем точной регулировки pH исследуемого раствора.

Следует отметить, что несмотря на появление опалесценции при значениях pH равных 1,60, авторы за pH начала осаждения принимают значение $pH \approx 2,70$. Вместе с тем указанное определение было выполнено только для одной концентрации церия, а именно 0,01 M . В связи с этим несколько сомнительны данные для произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия ($1,9 \cdot 10^{-48} M/l$), полученные расчетным путем Коренманом [2] на основании данных Боулса и Партриджа, тем более, что расчет $Pr_{Ce(OH)_4}$ был произведен Коренманом для температуры в 18° , а pH начала осаждения измерялась [1] при 25° .

Вышеуказанные обстоятельства послужили основанием для более детального определения произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия.

Экспериментальная часть

Для определения произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия мы пользовались методикой, предложенной Бриттоном [3].

Значение рН начала осаждения гидроокисей связано с их произведением растворимости. Определяя концентрацию водородных ионов, при которой образуется осадок, и концентрацию осаждаемых ионов, можно вычислить произведение растворимости соответствующей гидроокиси. Следовательно, сущность примененного метода определения произведения растворимости заключалась в определении рН при начинающемся осаждении гидроокиси из раствора соли данного металла определенной концентрации. Для расчета произведения растворимости применялась формула:

$$[Me^{n+}] [OH^-]^n = \text{Пр}_{\text{Me}(\text{OH})_n},$$

откуда

$$[Me^{n+}] \left\{ \frac{K_w}{[H^+]} \right\}^n = \text{Пр}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$$

и

$$\lg [Me^{n+}] + n \lg K_w - n \lg [H^+] = \lg \text{Пр}_{\text{Me}(\text{OH})_n},$$

а в нашем случае

$$\text{рПр}_{\text{Ce}(\text{OH})_4} = 4\text{р}K_w - 4\text{рН} - \lg[\text{Ce}^{4+}] \quad (1)$$

Все измерения рН производились нами потенциометром типа ППТВ-1. В измерительную установку включался усилитель с лампой Л-6-Ж-1Ж. Нуль-инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью $1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6}$ А. Стекланный электрод был изготовлен из стекла Мак-Иннеса и Доля. Калибровка стекланный электрода производилась ежедневно по 4 буферам, рН которых предварительно измерялся водородным и хингидронным электродом. Система не термостатировалась, но колебания температуры не превышали $1,0-1,5^\circ\text{C}$. Титрования производились 0,1828 н. раствором едкого натра. Нормальность сульфата церия устанавливалась по оксалату натрия (гарантированный препарат) в сернокислой среде при температуре $70-90^\circ$. Результаты титрования 0,0106 м раствора сульфата церия раствором указанной выше щелочи приведены в виде графика на рисунке 1. За рН начала осаждения принималось то значение рН, при котором становилась заметной хотя бы незначительная муть. Последняя наблюдалась при значениях рН, соответствующих прямолинейному участку АВ (см. рис. 1). Участок АВ характеризуется постоянством значений рН и, по-видимому, является областью, где в основном происходит процесс осаждения гидроокиси четырехвалентного церия.

При сопоставлении кривой, приведенной на рисунке 1 с кривой, полученной Боулсом и Партриджем (см. рис. 2) ясно видно, что этого характерного участка на кривой этих авторов отметить невозможно и поэтому последняя дает весьма приближенное представление о рН начала осаждения.

Описанное измерение было повторено для различных концентраций раствора сульфата церия. Каждое измерение было повторено 2—3

раза. Результаты сведены в таблицу 1. Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что с увеличением концентрации ионов церия соответственно смещается и рН начала осаждения в область более низких

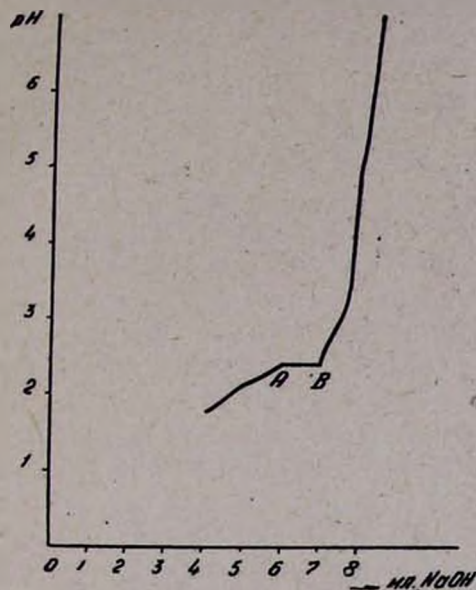


Рис. 1. Кривая титрования 0,0106 м раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1828н раствором NaOH .

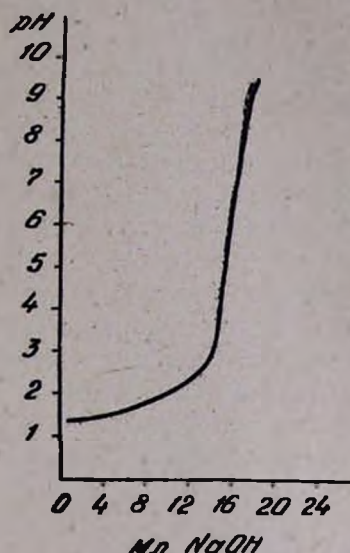


Рис. 2. Кривая титрования раствора четырехвалентного церия 0,1м раствором NaOH , по Боудсу и Партриджу.

значений рН. На полное осаждение затрачивается примерно 3,30 эквивалента щелочи. С достаточной точностью определить эту цифру трудно, так как процесс осаждения гидроокиси четырехвалентного церия заканчивается при довольно низких значениях рН, когда в испытуемом растворе имеется еще некоторое количество свободной серной кислоты и вследствие этого скачок потенциала наступает не точ-

Таблица 1

Результаты определения начала осаждения гидроокиси по величине рН ($t=17-18^\circ$)

№ пп	Исходная кон-центр. Ce^{4+}	Конц. H_2SO_4 в исх. раз.	Конц. Ce^{4+} к нач. осажд.	$p\text{Ce}^{4+}$	рН н. осаж.	Произведение растворимости
1	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,2 н	$2,01 \cdot 10^{-3}$	2,69	2,60	$2,5 \cdot 10^{-51}$
2	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,2 »	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,69	2,59	$2,4 \cdot 10^{-51}$
3	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,3 »	$4,51 \cdot 10^{-3}$	2,35	2,13	$4,4 \cdot 10^{-51}$
4	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,3 »	$4,81 \cdot 10^{-3}$	2,32	2,30	$1,9 \cdot 10^{-51}$
5	$2,96 \cdot 10^{-2}$	1,0 »	$6,57 \cdot 10^{-3}$	2,29	2,08	$7,2 \cdot 10^{-51}$
6	$3,78 \cdot 10^{-2}$	2,0 »	$6,72 \cdot 10^{-3}$	2,28	2,00	$6,7 \cdot 10^{-51}$

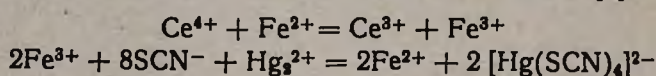
Ср. Значение $\text{Pr}_{\text{Ce}(\text{OH})_4} = 4,18 \cdot 10^{-51}$

но в конечной точке титрования, а после полной нейтрализации свободной кислоты, что, несомненно, сопряжено с затратой добавочного количества раствора едкой щелочи.

Учитывая порядок полученной величины (10^{-51}), следует признать, что данные для растворов различных концентраций довольно хорошо согласуются.

Для подтверждения достоверности полученной нами для $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ величины последняя была также определена методом, принципиально схожим с методом Фиалкова и Аксельрода [4]. Согласно этим авторам, метод Бриттона приводит к неудовлетворительным результатам; поэтому они предлагают метод, заключающийся в растворении гидроокиси в растворе соли соответствующего металла. В полученном растворе, насыщенном гидроокисью исследуемого металла, определяется концентрация катиона и измеряется рН. Этих данных достаточно для вычисления Пр. Для расчета применяется приведенная выше формула (1).

В нашем случае исходные растворы готовились с высоким содержанием кислоты (во избежание гидролиза четырехвалентного церия) и, следовательно, для нейтрализации этого раствора, вернее для того, чтобы можно было вызвать гидролиз этого раствора, потребовалось бы значительное количество гидроокиси четырехвалентного церия. По этой причине указанный метод был несколько изменен нами, а именно: гидролиз соли четырехвалентного церия вызывался не добавлением гидроокиси четырехвалентного церия, а разбавлением раствора соли церия водой до наступления гидролиза. Полученный раствор, содержащий осадок, периодически взбалтывался, рН раствора измерялся через небольшие интервалы времени, пока его значение не достигало постоянной величины. После установления равновесия в тщательно отцентрифугированном растворе меркуроредуктометрически определялась концентрация четырехвалентного церия [5]:



Полученные описанным способом значения рН и pCe^{4+} пересчитывались на соответствующее $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ (см. табл. 2). При сопоставлении значений $\text{PrCe}(\text{OH})_4$, приведенных в таблицах 1 и 2 и полученных различными методами, нетрудно заметить, что интересующее нас значение $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ получается одного порядка с вполне удовлетворительной точностью.

Таблица 2
Результаты определения $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ в гидролизованном растворе сульфата церия ($t=18^\circ$)

Опыт	pCe^{4+}	рОН	Произведение растворимости
1	1,38	12,28	$3,1 \cdot 10^{-51}$
2	1,71	12,40	$0,6 \cdot 10^{-51}$
3	2,23	12,45	$0,93 \cdot 10^{-51}$

ср. $1 \cdot 54 \cdot 10^{-51}$

Выводы

1. Определен рН начала осаждения гидроокиси четырехвалентного церия для растворов четырехвалентного церия с концентрацией Ce^{4+} , $3,70 \cdot 10^{-3}$ — $3,78 \cdot 10^{-2}$.

2. Двумя различными методами определено произведение растворимости гидроокиси четырехвалентного церия. Оно оказалось равным I— $4,18 \cdot 10^{-51}$ и II— $1,54 \cdot 10^{-51}$.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова.

Поступило 24 IV 57

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ս. Էլիազյան

ՔԱՌԱՐԺԵՔ ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՇԻՂՐՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԱՐՏԱԳՐՅԱԼԻ ՈՐՈՇՄՄՆ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է քառարժեք ցերիումի հիդրօքսիդի լուծելիության արտադրյալը $Ce(OH)_4$ -ի նստեցման սկզբին համապատասխանող pH-ի արժեքի հիման վրա, համաձայն հետևյալ բանաձևի՝

$$[Me^{n+}] [OH^-]^n = L_{Me(OH)_n}$$

$Ce(OH)_4$ -ի L (լուծելիության արտադրյալի) համար ստացվել է հետևյալ միջին արժեքը՝ $4 \cdot 18 \cdot 10^{-51}$

Նշված $Ce(OH)_4$ -ի L -ի արժեքը հաստատված է նաև հետևյալ եղանակով. ցերիումի աղը ենթարկվել է մասնակի հիդրոլիզի. հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո լուծույթում որոշվել են pCe^{4+} -ը և pH-ը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշված $L_{[Ce(OH)_4]}$ -ի արժեքը (թվի կարգը) համընկավ առաջին եղանակով ստացված արժեքի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

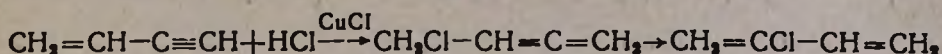
1. I. A. C. Bowles, H. M. Partridge, Ind. Eng. Ch., Ann. Ed., 9, 124 (1937).
2. И. М. Коренман, ЖОХ, 25, 1859 (1955).
3. X. T. C. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1936 г.
4. Я. А. Филалов и Н. В. Аксельрод, Укр. хим. журнал, 16, 75 (1950).
5. В. М. Тараян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 3, 677 (1950).

С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

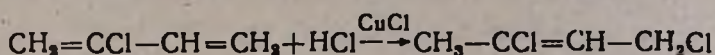
Химия винилацетилена

Сообщение V. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2.

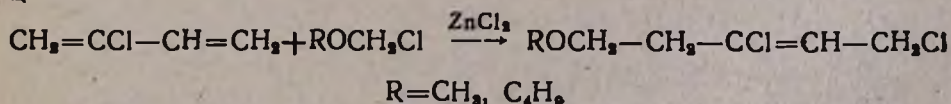
Изучая реакцию гидрохлорирования винилацетилена Карозерс [1] установил, что хлористый водород присоединяется к винилацетилену в положение-1,4.



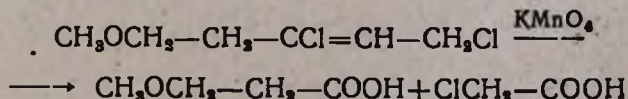
Кроме основного продукта реакции—2-хлорбутадиена-1,3 при этой реакции, путем присоединения второй молекулы хлористого водорода, образуется 1,3-дихлорбутен-2.



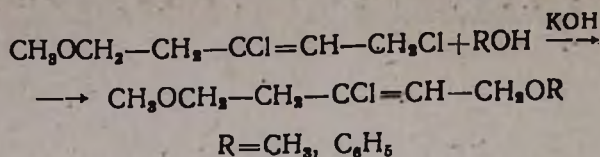
В течение последних 20 лет 1,3-дихлорбутен-2 послужил доступным исходным соединением для самых разнообразных синтезов [2]. Поэтому интересно было синтезировать ряд соединений типа 1,3-дихлорбутена-2 и исследовать дальнейшие их превращения. С этой целью мы попробовали синтезировать новый ряд дихлоридов, в частности 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. Для этого мы решили присоединить к винилацетилену сначала хлористый водород, а затем, вместо второй молекулы хлористого водорода, хлорметиловые эфиры. Оказалось, что эти соединения хорошо получаются при прибавлении хлорметиловых эфиров к эфирному раствору 2-хлорбутадиена-1,3 в присутствии небольшого количества свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка.



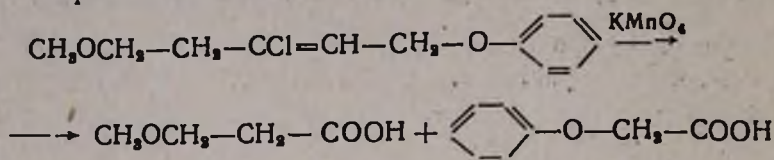
Структура этого дихлорида доказана окислением с помощью марганцевокислого калия. При этом получают хлоруксусная и β-метоксипропионовая кислоты:



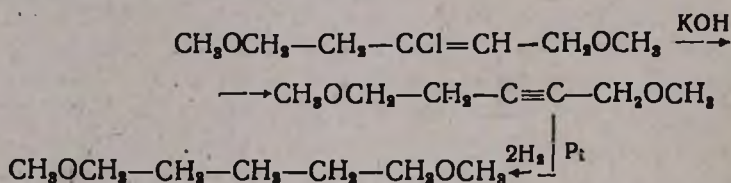
При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 со спиртами и фенолом в присутствии порошкообразного едкого кали в реакцию вступает только первичный атом хлора с образованием соответствующих эфиров.



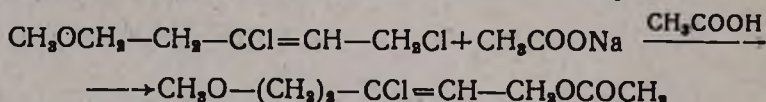
Структура этих эфиров доказана окислением. При окислении 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 получены феноксиуксусная [3] и β-метоксипропионовая кислоты [4].



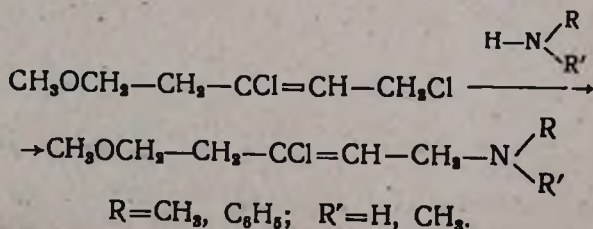
При нагревании 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2 в спиртовом растворе в присутствии порошкообразного едкого кали отщепляется одна молекула хлористого водорода и образуется 1,5-диметоксипентин-2, строение которого доказано гидрированием. При гидрировании 1,5-диметоксипентина-2 в растворе спиртов, в присутствии платинового катализатора, поглощаются две молекулы водорода и образуется ранее известный 1,5-диметоксипентан



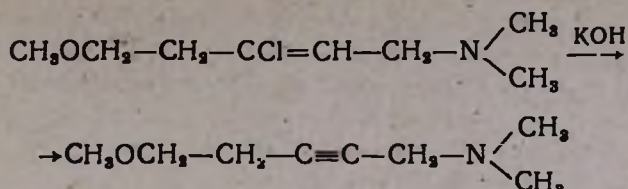
Первичный хлор в 1,3-дихлор-5-метоксипентене-2 в растворе уксусной кислоты вступает в реакцию с ацетатом натрия



При взаимодействии водных растворов аминов с 1,3-дихлор-5-метоксипентеном-2 вступает в реакцию только один атом хлора. Получаются с хорошим выходом соответствующие амины:



При отщеплении хлористого водорода от 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2 получен 1-диметиламино-5-метоксипентин-2.



При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 с 15% водным раствором углекислого калия-натрия омыляется только первичный атом хлора и образуется 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентен-2.

При отщеплении хлористого водорода от 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 получен 1-гидрокси-5-метоксипентин-2.

При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 с бензолом в присутствии небольшого количества безводного хлористого алюминия алкилируется бензол с образованием 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2.

О дальнейших превращениях описанных выше соединений мы сообщим в ближайшее время.

Экспериментальная часть

Получение 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. К смеси 75 мл сухого эфира, 88,5 г 2-хлорбутадиена-1,3 и 3 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка, при перемешивании в течение 3 часов, при комнатной температуре, по каплям прибавлено 80,5 г хлорметилового эфира. Затем реакционная масса перемешивалась еще 5 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 126 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 (выход 74,5%); т. кип. 93—94° при 20 мм; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,1608; MR_D найдено 41,06; вычислено 40,82.

Найдено %: Cl 41,81

$C_5H_8Cl_2O$. Вычислено %: Cl 42,01.

Получение 1,3-дихлор-5-бутоксипентена-2. Из 110,6 г 2-хлорбутадиена-1,3 и 153 г бутилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 160 г 1,3-дихлор-5-бутоксипентена-2 (выход 60,83%); т. кип. 127—128° при 19 мм; n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 1,0749; MR_D найдено 54,57; вычислено 54,67.

Найдено %: Cl 33,59

$C_9H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 33,63.

Окисление 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. 15 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 были смешаны с 150 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 3-х часов маленькими порциями было добавлено 37,39 г мелко растертого перманганата калия. При окислении температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей

водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (20 мл), кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получены:

I фр. т. кип. 185—190° при 680 мм;

II фр. т. кип. 205—211° при 680 мм.

Первая фракция представляет собой хлоруксусную кислоту, т. пл. 62—63°. Проба смешения с известным образцом депрессию не дала.

Вторая фракция при вторичной перегонке имела т. кип. 207—210°; n_D^{20} 1,4218, и является β -метоксипропионовой кислотой [4].

Получение 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2. К смеси 13 г порошкообразного едкого кали и 25 мл метилового спирта при перемешивании при комнатной температуре прибавлено по каплям 33,8 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. В течение 30 минут наблюдалось сильное разогревание смеси. Затем реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 3-х часов. Смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получено 27 г 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2 (выход 82,19%); т. кип. 91—92° при 20 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,0517; MR_D найдено 42,07; вычислено 42,21.

Найдено %: Cl 22,00

$C_7H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 21,58.

Получение 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 19 г фенола, 28 г поташа, 33,8 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 200 мл ацетона кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 48 часов. После отгонки ацетона продукт реакции экстрагирован 200 мл эфира, затем промыт 10% водным раствором едкого натра (100 мл), эфирный раствор высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 30 г 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 66,2%); т. кип. 129—131° при 2 мм; n_D^{20} 1,5251; d_4^{20} 1,1256; MR_D найдено 61,57; вычислено 61,70.

Найдено %: Cl 15,85

$C_{11}H_{11}ClO_2$. Вычислено %: Cl 15,67.

Окисление 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. 13 г 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 были смешаны с 100 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 3-х часов порциями было прибавлено 24,2 г мелко растертого перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане и остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (18 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира выпали кристаллы феноксиуксусной кислоты, т. пл. 97—98° (из воды); проба смешения с известным образцом [3] депрессии

не дала. Остаток имел т. кип. $205-211^{\circ}$, n_D^{20} 1,4209, и являлся β -метоксипропионовой кислотой [4].

Отщепление хлористого водорода от 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2. К смеси 50 мл абсолютного спирта и 24 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено 35 г 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2; при этом происходило разогревание. Затем реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 19 г 1,5-диметоксипентина-2 (выход 69,85%); т. кип. $69-70^{\circ}$ при 13 мм; n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,9360; MR_D найдено 34,93; вычислено 35,81.

Найдено %: С 65,92; 65,78; Н 9,65; 9,57

$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,37.

Гидрирование 1,5-диметоксипентина-2. 6 г 1,5-диметоксипентина-2 в 30 мл абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглотилось 2,35 л водорода вместо 2,25 л, требуемых по теории. Получено 3,9 г 1,5-диметоксипентана с т. кип. $140-142^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{15} 1,4114; d_4^{15} 0,8676.

По литературным данным 1,5-диметоксипентан имеет т. кип. $156-157^{\circ}$ при 760 мм; n_D^{15} 1,4094; d_4^{20} 0,8616 [5].

Получение 1-ацетокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Из 40 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 20 г ацетата натрия и 25 мл уксусной кислоты обычным способом было получено 23 г 1-ацетокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 50,53%); т. кип. $121-122^{\circ}$ при 18 мм; n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,1244; MR_D найдено 46,91; вычислено 46,84.

Найдено %: Cl 18,24

$C_8H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 18,44.

Получение 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. В смесь 30 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 150 мл сухого эфира был пропущен газообразный диметиламин (16 г). Продукт промыт водой, эфирный раствор высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 26 г 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 82,48%); т. кип. $87-88^{\circ}$ при 15 мм; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,9909; MR_D найдено 48,72; вычислено 49,13.

Найдено %: N 7,70; 8,01

$C_8H_{16}ClON$. Вычислено %: N 7,88.

Пикрат плавился при $94-95^{\circ}$ (из спирта).

Получение 1-фениламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 30 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 33 г анилина и 12 г воды кипятилась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Получено 30 г 1-фениламино-3-хлор-5-метоксипен-

тена-2 (выход 75,65%); т. кип. 156—158° при 2 мм; n_D^{20} 1,5565; d_4^{20} 1,1254; MR_D найдено 64,32; вычислено 63,99.

Найдено %: N 6,25; 6,41
 $C_{12}H_{16}ClON$. Вычислено %: N 6,21.

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. К 25 мл абсолютного спирта прибавлено 12 г едкого кали, при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было добавлено по каплям 15 г 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 8,5 г 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 (выход 71,40%); т. кип. 66—67° при 7 мм; n_D^{20} 1,4501; d_4^{20} 0,8886; MR_D найдено 42,53; вычислено 42,73.

Найдено %: N 10,11; 9,97
 $C_8H_{16}ON$. Вычислено %: N 9,92.

Получение 1-гидроксн-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 40 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 400 г 15% водного раствора карбоната натрия-калия кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение 30 часов. После охлаждения продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 25 г 1-гидроксн-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 70,18%); т. кип. 112—113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4718; d_4^{20} 1,1304; MR_D найдено 38,21; вычислено 37,48.

Найдено %: Cl 23,68
 $C_8H_{11}ClO_2$. Вычислено %: Cl 23,58.

Отщепление хлористого водорода от 1-гидроксн-3-хлор-5-метоксипентена-2. В смесь 25 мл абсолютного спирта и 15 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 19 г 1-гидроксн-3-хлор-5-метоксипентена-2. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 11 г 1-гидроксн-5-метоксипентина-2 (выход 76,9%); т. кип. 105—106° при 15 мм; n_D^{20} 1,4679; d_4^{20} 1,0119; MR_D найдено 31,31; вычислено 31,07.

Найдено %: C 63,54; 63,06; H 8,60; 8,75
 $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: C 63,15; H 8,77

Получение 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 50 мл бензола, 10 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 2 г безводного хлористого алюминия кипятилась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 4 часов; наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. Продукт промыт водой и разбавленной соляной кислотой, нейтрализован содой и высушен хлористым кальцием.

Получено 8,5 г 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 68,19%); т. кип. 135—136° при 8 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,0820; M_{RD} найдено 59,41; вычислено 60,06.

Найдено %: Cl 16,68

$C_{12}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 16,86.

В ы в о д ы

1. Показано, что хлорметилловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 только в положение 1,4. При этом образуются соответствующие алкокси-1,3-дихлориды.

2. 1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2 вступает в реакцию со спиртами и фенолом и дает соответствующие эфиры.

3. 1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2 вступает в реакцию с солями кислот и образует сложные эфиры.

4. Вторичные амины с 1,3-дихлор-5-метокси-пентеном-2 дают третичные амины.

5. При омылении первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2 дает 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентен-2.

6. Алкилированием бензола с помощью 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 получен с хорошим выходом 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентен-2.

Химический институт
Академии наук АрмССР

Поступило 29 III 1957

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում V. 1,3-դիբրո-5-ալիօքսի-2-պենտենների օրհրեզը և փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գարդերսը վինիլացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան ուսումնասիրելով ցույց է տվել, որ քլորաջրածինը վինիլացետիլենին միանում է 1,4 դիրքում: Այս ռեակցիայի ժամանակ բացի հիմնական պրոդուկտ 2-քլորբուտադին-1,3-ից, քլորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանալով 2-քլորբուտադին-1,3-ին, գոյացնում է 1,3-դիքլորբուտեն-2:

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը վերջին 20 տարիների ընթացքում մատչելի ելանյութ է հանդիսացել զանազան սինթեզների համար: Հետաքրքիր էր սինթեզել 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի նման միացություններ և ուսումնասիրել նրանց հետագա փոխարկումները: Այս նպատակով մենք փորձեցինք սինթեզել 1,3-դիբրո-5-ալիօքսի-2-պենտեններ: Այս նոր շարքի միացություններն ստանալու համար որոշեցինք նախ վինիլացետիլենին միացնել քլորաջրածին, իսկ քլորաջրածնի մյուս մոլեկուլի փոխարեն միացնել քլորմեթիլ-եթերներ: Գարզվեց, որ այս միացությունները հաջողությամբ

ստացվում են այն դեպքում, երբ 2-քլորբուտադին-1,3-ի եթերային լուծույթի վրա քիչ քանակությամբ թարմ հալեցրած ցինկի քլորիդի փաշու ներկայությամբ ազդում ենք քլորմեթիլենթերներ:

Այս միացությունների կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացմամբ, որի ժամանակ ստացված են քլորքացախաթթու և β -մեթօքսիպրոպիոնաթթու:

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ը սպիրտների և ֆենոլի հետ կծու կալիումի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն առաջնային քլորով, գոյացնելով համապատասխան եթերներ: Այս եթերների կառուցվածքը հաստատված է 1-ֆենօքսի-3-քլորպենտեն-2-ի օքսիդացմամբ: Ստացված են ֆենօքսիքացախաթթու և β -մեթօքսիպրոպիոնաթթու:

1,5-Դիմեթօքսի-3-քլորպենտեն-2-ը սպիրտային լուծույթում կծու կալիումի ներկայությամբ անջատում է քլորաշրածնի մեկ մոլեկուլ: Գոյանում է 1,5-դիմեթօքսիպենտին-2, որի կառուցվածքը հաստատված է Pt -ի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելով, ըստ որում ստացվել է արդեն հայտնի 1,5-դիմեթօքսիպենտանը:

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ի առաջնային քլորը ռեակցիայի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի հետ քացախաթթվի միջավայրում, տալով էթեր:

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ի վրա ամինների ջրային լուծույթով ազդելիս ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն առաջնային քլորը, բարձր ելքերով գոյացնելով համապատասխան ամիններ: Այս ամիններից քլորաշրածին պակելով ստացվել են ացետիլենային շարքի համապատասխան ամինները: Նատրիում-կալիում կարբոնատի $150/0$ -ոց լուծույթում 1,3-դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ը եռացնելիս հիդրոլիզվում է առաջնային քլորը, տալով համապատասխան սպիրտը, որից քլորաշրածնի մեկ մոլեկուլ պակելով ստացվում է ացետիլենային շարքի համապատասխան սպիրտը:

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ն անջուր ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ բենզոլում տաքացնելիս ենթարկվելով ալկիման, գոյացնում է 1-ֆենիլ-3-քլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, W. Collins, Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931); W. H. Carothers, B. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
2. В. И. Исазулянц, Г. Т. Татвосян, Усп. Химии, 19, 744 (1950).
3. F. J. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 53, 304 (1931).
4. M. N. Palomaa, C., II, 596 (1912).
5. Словарь органических соединений, III, 348, ИЛ, Москва, 1953.

А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян

Бисхлорметилирование алкоксибензолов и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

При исследовании реакции хлорметилирования алкоксибензолов было установлено [1], что в случае анизола и фенола, кроме соответствующих 4-алкоксибензилхлоридов, образуется некоторое количество высококипящей фракции, содержащей, в числе других веществ, продукты бисхлорметилирования.

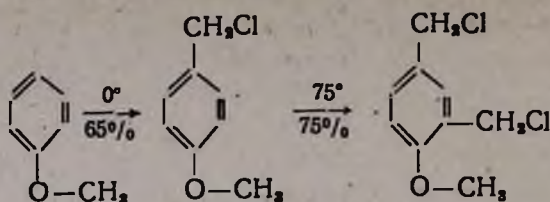
С целью детального изучения этих продуктов были найдены условия реакции, позволяющие проводить бисхлорметилирование анизола с 73 и фенола с 57% выходом. Однако в аналогичных условиях бисхлорметилирование высших гомологов эфиров фенола не имело места, либо протекало с выходами не более 5—10% теории [2].

Таким образом, было установлено, что увеличение алкильного радикала не только затрудняет введение хлорметильной группы в пара-положение, но в еще большей степени, в случае бисхлорметилирования, препятствует введению второй хлорметильной группы, направляемой в орто-положение к алкокси-группе.

Учитывая многочисленные возможности применения алкоксибисхлорметильных продуктов в органическом синтезе с использованием двух весьма подвижных атомов хлора, а также хлорметильных групп вообще, мы наметили исследование этой реакции с целью подбора условий, благоприятствующих бисхлорметилированию высших гомологов фенолоэфиров и повышению выходов продуктов, получаемых из анизола и фенола.

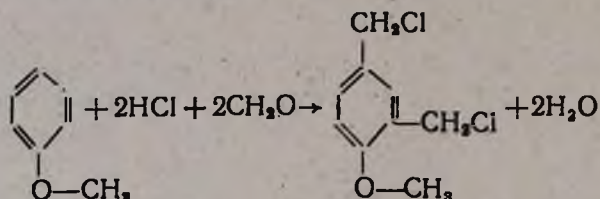
По литературным данным реакция бисхлорметилирования алкоксибензолов, по существу, почти не изучена. В патентной литературе имеется лишь указание Бруннера [3] о бисхлорметилировании анизола. Келе и другие [4], повторив работу Бруннера, отметили, что кроме основного продукта реакции образуется большое количество побочных продуктов, в том числе 4,4-диметоксифенилметан.

Во избежание образования побочных продуктов, затрудняющих обработку и очистку бисхлорметилированного вещества, эти авторы предлагают проводить ступеньчатое хлорметилирование анизола с выделением промежуточного 4-хлорметиланизола.



О бисхлорметилировании других алкоксибензолов в литературе нет никаких указаний.

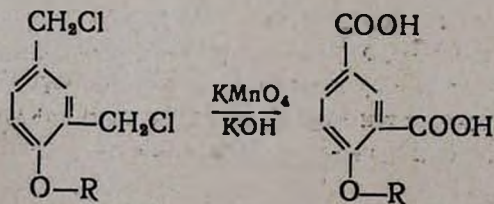
Бисхлорметилирование анизолы мы осуществили с применением формалина и хлористого водорода по схеме



В нашей ранней работе [2] выход продукта реакции составлял 73%. Выяснилось, однако, что выход продукта можно повысить до 90–92% путем увеличения количеств формалина и хлористого водорода, а также продолжительности реакции. Фенетол был бисхлорметилирован в более жестких условиях с выходом до 84%. Хорошие выходы мы имели в случае пропоксид- и изопропоксидбензолов. В тех же условиях бутиловый и изобутиловый эфиры фенола бисхлорметилируются с выходами, не превышающими 20–25% теории. Несмотря на многообразные изменения условий реакции, в этих случаях нам не удалось поднять выходы выше 50%. Проведение реакции по Келе в две стадии, а также применение безводного хлористого цинка с параформальдегидом в среде хлороформа не отразилось на выходах.

Следует отметить, что при бисхлорметилировании высших гомологов алкоксибензолов возникают затруднения и в процессе выделения продуктов реакции, связанные с образованием сравнительно больших количеств монохлорметилпродуктов, а также небольших количеств 4,4-диалкоксидифенилметанов, температуры кипения которых мало отличаются от температуры кипения основного вещества.

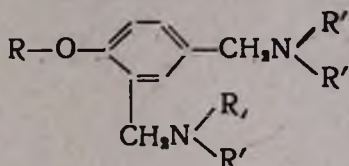
Для установления положения хлорметильных групп мы подвергли окислению полученные продукты перманганатом калия в щелочной среде до соответствующих 4-алкоксиизофталевых кислот [5]:



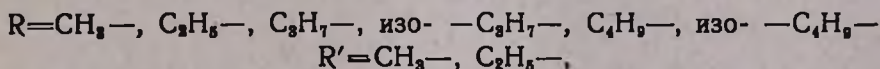
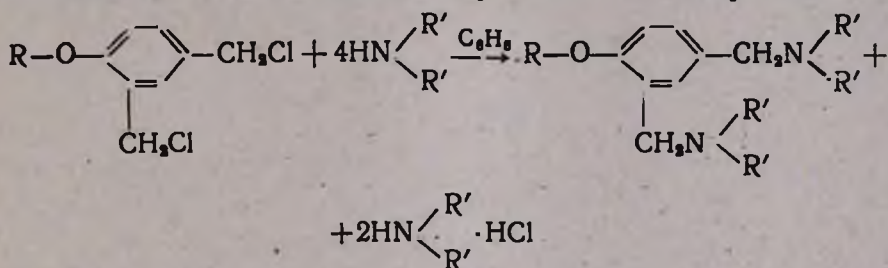
При этом 4-метокси- и 4-этоксиизофталевые кислоты были получены с 71 и 65% выходами соответственно. Выходы остальных членов гомологического ряда кислот с увеличением алкокси радикала резко падают. Это обстоятельство следует объяснить тем, что увеличение алкильного радикала способствует окислению алкоксильной группы.

Довольно высокие выходы 4-метокси- и 4-этоксиизофталевых кислот позволяют считать этот способ получения препаративным методом их синтеза.

1,3-Бисхлорметил-4-алкоксибензолы представляют собой хорошие исходные продукты для получения диаминов типа



Диамины такой структуры, а также их хлоргидраты и четвертичные аммониевые соли, представляют интерес в качестве соединений с возможной курареподобной активностью [6,7]. На этом основании мы нашли целесообразным синтезировать диамины этого ряда, получить их хлоргидраты и четвертичные соли с целью изучения их фармакологических свойств. Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Данные, характеризующие физико-химические свойства полученных диаминов и четвертичных аммониевых солей, сведены в таблицы [1—2]. Хлоргидраты представляют собой бесцветные гигроскопические вещества.

Экспериментальная часть

1,3-Бисхлорметил-4-метоксибензол*. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна, термометром и газоотводной трубкой, помещают 27 г (0,25 моля)

* Продукты бисхлорметилирования действуют раздражающе на слизистую оболочку и кожный покров лица и рук. Все операции, связанные с их синтезом, следует проводить под тягой.

R	R'	Выход в %	Температура кипения в °C
CH ₃ —	CH ₃ —	78,5	155—156
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —	77,2	135—136
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	78,4	145—146
CH ₃ —CH— CH ₃	CH ₃ —	80,1	137—138
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	81,0	155—156
CH ₃ —CH—CH ₂ — CH ₃	CH ₃ —	79,3	153—154
CH ₃ —	CH ₃ —CH ₂ —	90,6	150—151
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	88,5	157—158
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	94,1	162—164
CH ₃ —CH— CH ₃	CH ₃ —CH ₂ —	86,6	159—160
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	89,5	195 - 197
CH ₃ —CH—CH ₂ — CH ₃	CH ₃ —CH ₂ —	88,7	183—184

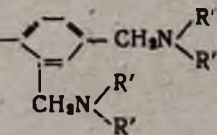
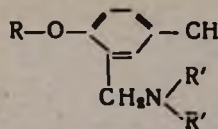


Таблица 1

Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %					
			вычислено	най-дено	С		Н		N	
					вычислено	най-дено	вычислено	най-дено	вычислено	най-дено
10	0,9719	1,5150	68,15	68,97	70,22	70,44	9,97	9,97	12,60	12,38
5	0,9565	1,5050	72,77	73,29	71,13	71,08	10,23	10,31	11,85	11,87
5	0,9501	1,5050	77,39	78,17	71,94	71,56	10,46	10,20	11,18	11,49
5	0,9417	1,5005	77,39	78,25	71,94	71,87	10,46	10,55	11,18	10,94
5	0,9434	1,5050	82,01	83,13	72,67	72,88	10,67	10,43	10,60	10,71
6	0,9374	1,5018	82,01	83,21	72,67	72,75	10,67	10,61	10,60	10,33
6	0,9451	1,5022	86,63	86,97	73,33	73,28	10,85	10,73	10,05	9,87
6	0,9397	1,4975	91,24	91,12	73,91	73,72	11,03	10,92	9,58	9,91
6	0,9308	1,4970	95,86	96,34	74,45	74,28	11,18	11,12	9,14	9,41
6	0,9247	1,4930	95,86	96,31	74,45	74,66	11,18	11,15	9,14	9,24
10	0,9263	1,4970	100,48	101,25	74,94	75,01	11,32	11,32	8,73	8,38
9	0,9269	1,4950	100,48	101,01	74,94	75,19	11,32	11,45	8,73	8,52



R	R'	R' = CH ₃	
		Выход в %	Температура плавления в °C
CH ₃ —	CH ₃ —	88,2	213—215
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —	89,3	208—210
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	87,5	227—230
CH ₃ —CH(CH ₃)—	CH ₃ —	80,2	232—235
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	86,2	208—210
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH ₂ —	CH ₃ —	85,5	217—220
CH ₃ —	CH ₃ —CH ₂ —	82,4	183—186
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	84,3	185—187
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	83,7	186—188
CH ₃ —CH(CH ₃)—	CH ₃ —CH ₂ —	80,3	133—136
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	81,2	132—135
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	90,6	103—106

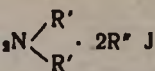


Таблица 2

Анализ в % J		R' = CH ₂ —CH ₂ —			
вычислено	найденно	выход в %	Температура плавления в °C	Анализ в % J	
				вычислено	найденно
50,14	50,21	78,6	199—202	47,51	47,74
48,79	48,93	77,3	198—200	46,29	46,16
47,51	47,77	73,4	202—204	45,13	45,26
47,51	47,62	74,5	188—191	45,13	45,31
46,29	46,21	75,3	168—171	44,04	44,14
46,29	46,42	74,5	135—137	44,04	43,98
45,13	45,31	71,3	200—202	42,99	43,26
44,04	44,20	70,2	185—187	42,00	42,06
42,99	43,15	71,2	—	41,04	—
42,99	43,07	68,5	—	41,04	—
41,99	42,12	69,2	—	40,13	—
41,99	42,18	65,5	—	40,13	—

анизола, 120 мл 40% формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола. Охладив смесь до 0—1° при перемешивании, пропускают в течение 2½—3 часов быстрый ток хлористого водорода, после чего перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 8 часов, отделяют бензольный слой и промывают его 2—3 раза ледяной водой. После отгонки растворителя при уменьшенном давлении (водоструйный насос), остаток перегоняют в вакууме. Первая фракция представляет собой смесь моно- и бисхлорметилованных продуктов. Отделив эту фракцию (2—3 г), собирают вещество, кипящее при 141—143°/14 мм. Отогнанный 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензол полностью кристаллизуется. Перекристаллизованный из бензола или смеси бензола с лигроином продукт плавится при температуре 64—65°. Выход 47,5 г или 90,6% теории.

Найдено %: Cl 34,61

$C_9H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,63.

1,3-Бисхлорметил-4-этоксibenзол. В охлажденную до 0—1° смесь, состоящую из 30,5 г (0,25 моля) фенетола, 120 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола, при 0—1° и перемешивании, пропускают быстрый ток хлористого водорода до насыщения. Далее, при комнатной температуре перемешивают в течение 4 часов, снова охлаждают до 0—1°, опять пропускают быстрый ток хлористого водорода в течение 1—1½ часов и перемешивают при комнатной температуре 7—8 часов. После обработки по описанию, данному для анизола, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 148—149°/14 мм. Вещество полностью кристаллизуется и плавится при 41—43°. Выход 46 г или 84% теории.

Найдено %: Cl 32,68

$C_{10}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 32,42.

1,3-Бисхлорметил-4-пропоксибензол. В смесь, состоящую из 34 г (0,25 моля) пропоксибензола, 120 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола, при температуре 0—1° и перемешивании пропускают быстрый ток хлористого водорода в течение 3—3½ часов. По окончании перемешивание продолжают при комнатной температуре еще в течение 4 часов и оставляют стоять на ночь. На следующий день в тех же условиях пропускают хлористый водород в продолжение 1 часа и перемешивают при комнатной температуре в течение 8—10 часов. После обычной обработки фракционируют в вакууме; сначала перегоняется смесь продуктов моно- и бисхлорметилирования (13 г); 1,3-бисхлорметил-4-пропоксибензол собирают при 157—162°/14 мм. Выход 36 г или 65,2% теории. d_4^{20} 1,1852; n_D^{20} 1,5450; MR_D найдено 62,17; вычислено 60,77.

Найдено %: Cl 30,06

$C_{11}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 30,47.

1,3-Бисхлорметил-4-изопропоксибензол. В смесь 27,2 г (0,2 моля) изопропоксибензола, 100 мл формалина, 80 мл концентрированной со-

ляной кислоты и 60 мл бензола при 0—1° пропускают в течение 2½—3 часов быстрый ток хлористого водорода. После окончания пропускания при этой же температуре продолжают перемешивание в течение 1 часа и затем при комнатной температуре в течение еще 4 часов. На следующий день реакционную смесь снова охлаждают до 0—1° и пропускают хлористый водород в течение 1 часа, продолжая перемешивание при комнатной температуре от 8 до 10 часов. Отделив смесь моно- и бисхлорметилированных продуктов (5—6 г), собирают фракцию 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола, кипящую при 154—159°/14 мм. Выход 34,5 г или 74% теории; d_4^{20} 1,1636; n_D^{20} 1,5410; MR_D найдено 62,94; вычислено 60,77.

Найдено %: Cl 30,19

$C_{11}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 30,47.

1,3-Бисхлорметил-4-бутоксibenзол. Смесь 37,5 г (0,25 моля) бутоксибензола, 150 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола охлаждают при перемешивании до 0—1° и пропускают в реакционную массу быстрый ток хлористого водорода в течение 4—4½ часов. Далее перемешивают при комнатной температуре еще 4 часа и оставляют стоять на ночь. На следующий день при 0—1° и перемешивании пропускают хлористый водород в течение 1—2 часов и перемешивают смесь при комнатной температуре еще 15—18 часов. После обычной обработки остаток перегоняют в вакууме, собирая первую фракцию, кипящую до 155°/14 мм (7—8 г), вторую фракцию от 155 до 170°/14 мм (37 г). Вторичная перегонка этой фракции дает 4—5 г 4-бутоксibenзилхлорида (136—138°/14 мм) и 30 г. (48,5% теории) 1,3-бисхлорметил-4-бутоксibenзилхлорида с т. кип. 164—169°/14 мм; d_4^{20} 1,1449; n_D^{20} 1,5390; MR_D найдено 67,59; вычислено 65,38.

Найдено %: Cl 28,57

$C_{12}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,74.

1,3-Бисхлорметил-4-изобутоксibenзол. Бисхлорметилирование изобутоксibenзола проводится в условиях, аналогичных описанным для бутоксибензола. Перегонка в вакууме дает 2 фракции: I до 150°/14 мм (6—7 г); II 150—168°/14 мм (37 г). После вторичной разгонки второй фракции получают 4—5 г 4-изобутоксibenзилхлорида с т. кип. 136—137°/14 мм и 31 г (50,2% теории) 1,3-бисхлорметил-3-изобутоксibenзола с т. кип. 162—166°/14 мм, d_4^{20} 1,1461; n_D^{20} 1,5370; MR_D вычислено 67,34; найдено 65,38.

Найдено %: Cl 28,36

$C_{12}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,74.

Окисление 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензола. В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, X, № 3—4

дильником, помещают 20,7 г (0,1 моля) 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензола, 16,8 г едкого кали и 300 мл воды. Пустив в ход мешалку, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение $\frac{1}{2}$ часа и вносят маленькими порциями 42,1 г тонкоизмельченного перманганата калия. После окончания прибавления, на что требуется около 4 часов, перемешивание и нагревание продолжают еще 6 часов, затем фильтруют и к охлажденному фильтрату приливают 20% соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавшую в осадок 4-метоксиизофталевую кислоту отсасывают и перекристаллизовывают сначала из 50%-ной, а затем из ледяной уксусной кислоты. Выход 14 г или 71,4% теории; т. кип. 271°.

Окисление остальных 1,3-бисхлорметилированных алкоксибензолов проводят аналогичным образом.

1,3-Бисдиметиламинометил-4-алкоксибензолы. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола и при охлаждении ледяной водой приливают 18 г (0,4 моля) диметиламина в 150 мл сухого бензола. Смесь оставляют стоять на ночь и затем нагревают на водяной бане от 3 до 4 часов. После охлаждения обрабатывают 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго, отделяют водный слой и при охлаждении приливают 20% раствора едкого натра до сильно щелочной реакции. Выделившийся слой диамина отделяют, а водный раствор несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают прокаленным поташом, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 1).

1,3-Бисдиэтиламинометил-4-алкоксибензолы. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола, 29,2 г (0,4 моля) диэтиламина и 100 мл бензола; смесь оставляют стоять в течение 2—3 часов, затем реакционную массу нагревают на водяной бане в продолжение 5—6 часов и обрабатывают как в предыдущем случае (см. табл. 1).

Иодалкилаты 1,3-бисдиалкиламинометил-4-алкоксибензолов. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают смесь 0,002 моля 1,3-бисдиалкиламинометил-4-алкоксибензола, 0,006 моля алкилиодида, 50 мл ацетона и кипятят на водяной бане до осаждения четвертичной аммониевой соли, с осадка сливают ацетон и, промыв его 5—10 мл ацетона, отфильтровывают и сушат. В случае образования тягучей массы протирают ее стеклянной палочкой до кристаллизации соли. Иодметилаты образуются легко, в большинстве случаев без нагревания. Для получения иодэтилатов требуется нагревание смеси от 2 до 10 часов. При этом иодэтилаты 1,3-бисдиэтиламинометил-4-алкоксибензолов, по сравнению с диметилпроизводными, получаются труднее, в частности, в случае высших гомологов алкоксибензолов (см. табл. 2).

Выводы

1. Изучена реакция бисхлорметилирования алкоксибензолов и разработан метод их получения с выходами порядка 84—92% для анизола и фенетола и 50—75% для высших гомологов.

2. Показано, что увеличение алкоксильного радикала не только затрудняет монохлорметилирование в пара-положение, но в еще большей степени препятствует вступлению второй хлорметильной группы в орто-положение.

3. Месторасположение хлорметильных групп в 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензолах доказано путем их окисления в соответствующие 4-алкоксиизофталевые кислоты. При этом 4-метокси- и 4-этоксиизофталевые кислоты получены с выходами 71 и 65% соответственно, позволяющими считать этот способ получения препаративным методом их синтеза.

4. С целью изучения фармакологических свойств получены 1,3-бисдиметил- и диэтиламинметил-4-алкоксибензолы, их хлоргидраты и четвертичные аммониевые соли.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Поступило 25 III 1957

Ս. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ և Հ. Յ. ՀԱՐՈՅԱՆ

ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈԼՆԵՐԻ ԲԻՍՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ՍՅԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ն փ ու մ

Ալկոքսիբենզոլների քլորմեթիլման ռեակցիայի ուսումնասիրության ժամանակ պարզվեց, որ անիզոլը և ֆենետոլը որոշակի պայմաններում քլորմեթիլելիս, բացի համապատասխան 4-ալկոքսիբենզիլքլորիդներից, ստացվում են նաև բիսքլորմեթիլման պրոդուկտներ՝ համապատասխանաբար 73% և 57% ելքերով: Սակայն նույն պայմաններում ֆենոլի ավելի բարձր ելքերներից բիսքլորմեթիլ պրոդուկտներ կամ բոլորովին չեն ստացվում, կամ ստացվում են չնչին քանակությամբ:

Նկատի ունենալով այն բազմաթիվ հնարավորությունները, որ ունեն ալկոքսիբենզոլքլորմեթիլպրոդուկտները՝ քիմիապես չափազանց ակտիվ երկու քլորի ատոմների և ընդհանրապես քլորմեթիլմաբի ներկայության շնորհիվ, մենք որոշեցինք ուսումնասիրել ալդ ռեակցիան, նպատակ ունենալով մի կողմից իրականացնել ֆենոլի ավելի մեծ ակտիվությունների բիսքլորմեթիլումը, մյուս կողմից՝ ավելի մեծացնել անիզոլից և ֆենետոլից ստացվող պրոդուկտների ելքերը:

Ալկոքսիբենզոլների բիսքլորմեթիլումը իրականացրել ենք մըշնալդենիդի և քլորաջրածնի ազդեցությամբ, բենզոլի միջավայրում: Մանրակրկիտ ուսում-

նասիրության հետևանքով հնարավոր եղավ մշակել ալնպիսի պայմաններ, որոնցում անիզոլը ենթարկվում է բիսքլորմեթիլման 90—92⁰/₀ ելքով, Համեմատաբար ավելի խիստ պայմաններում բավականաչափ բարձր ելքերով ստացվում են նաև ֆենետոլի, պրոպոքսի- և իզոպրոպոքսիբենզոլների բիսքլորմեթիլ ածանցյալները: Բուտոքսի- և իզոբուտոքսի-բենզոլների բիսքլորմեթիլումը պահանջում է անհամեմատ ավելի խիստ պայմաններ, իսկ ունակ-ցիալի պրոդուկտներն ստացվում են ցածր ելքերով (մոտ 50⁰/₀):

Սինթեզված միացությունների մեջ քլորմեթիլ լամբերի տեղը որոշել ենք ալդ նուլթերն օքսիդացնելով մինչև համապատասխան 4-ալիօքսիդոֆթալաթթուները:

1,3-Բիսքլորմեթիլ-4-ալիօքսիբենզոլների և երկրորդալին ամինների փոխազդեցության միջոցով ստացված են համապատասխան 1,3-բիսդիալկիլամինումեթիլ-4-ալիօքսիբենզոլներ: Կուրարեանման ազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են նաև ալդ դիամինների քլորաջրածնական և չորրորդալին ամոնիումալին աղերը:

Սինթեզված միացությունների ֆորմուլաները և ֆիզիկա-քիմիական որոշ հաստատունները բերված են № 1, 2 և 3 աղյուսակներում:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды Ереванского гос. ун-та им. В. М. Молотова (химическая серия), 26, 21 (1952).
2. А. А. Ароян, Кандидатская диссертация, стр. 48—50; 59—63; Ереван, 1951.
3. А. Brunner, герм. пат., 567,753 (1928); С. А. 27, 2694 (1933), А. Brunner, амер. пат., 1,887,396 (1933); С. А., 27, 1359 (1933).
4. R. Quelet, M. Anglade, С. r., 203, 262 (1936); R. Quelet, M. Anglade, Bull. soc. chim., (5) 3, 2200 (1936).
5. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, серия ФМТЕ наук, 8, 19 (1955).
6. R. Fusco, S. Chiavarelli, G. Palazzo, D. Boet, Gazz. Chim. Ital., 78, 951 (1948); С. А., 43, 6590 (1949).
7. A. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 77, 1693 (1955).

М. Г. Инджикян, С. А. Сурманиян и А. Т. Бабаан

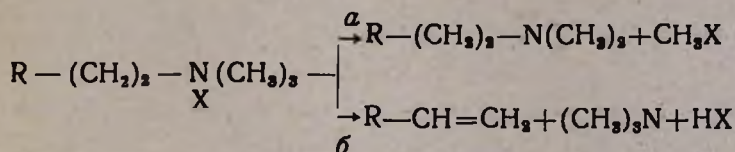
Исследования в области четвертичных аммониевых соединений

Сообщение VIII. О прочности связи некоторых органических радикалов в четвертичных аммониевых соединениях

В составленных Брауном рядах прочности связи радикалов в четвертичных аммониевых солях и основаниях [1] радикал метил занимает различное положение.

Определение прочности связи в четвертичных аммониевых солях проводилось как путем изучения их термической диссоциации, так и по реакции аминнообмена [2]. Брауном были предложены также два других метода определения прочности связи радикалов с азотом: бромциановый [3] и хлорфосфорный [4]. Ряды прочности связи, полученные этими методами хорошо согласуются как друг с другом, так и с рядом прочности связи в четвертичных аммониевых солях.

Определение прочности связи в четвертичных аммониевых основаниях проводилось лишь путем изучения их термической диссоциации. При этом, в отличие от диссоциации солей, оба возможных направления реакции *a* и *b* встречаются довольно часто.



Преобладающее направление реакции предопределяется как подвижностью самого радикала, так и подвижностью β -водородного атома в нем.

Методы определения прочности связи при помощи бромистого циана и пятихлористого фосфора свободны от влияния β -водорода. Поэтому результаты, полученные этими методами, хорошо согласуются как друг с другом, так и с рядом прочности связи в четвертичных аммониевых солях.

На основании всего вышесказанного мы считаем, что термическая диссоциация оснований не может служить методом определения прочности связи радикалов в них. Так, образование этилена при расщеплении гидроокиси триметилэтиламмония говорит не о том, что в основаниях, в отличие от солей, этильный радикал подвижнее метильного, а о предпочтительном образовании этилена по сравнению с метиловым спиртом. Поэтому нам казалось вполне вероятным, что метильный радикал

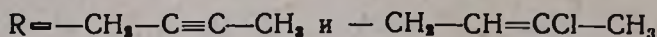
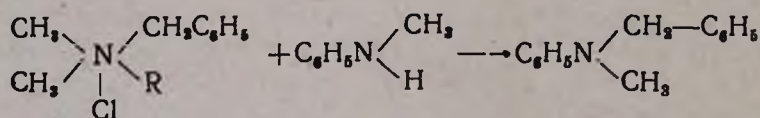
не представляет собой исключения и имеются и другие радикалы, меняющие свое место при переходе от брауновского ряда прочности связи в солях к такому же ряду в основаниях.

В поисках таких радикалов мы остановились на изучаемых в нашей лаборатории четвертичных аммониевых солях, содержащих 3-хлорбутен-2-ильный и бутин-2-ильный радикалы.

Ранее было показано [5,6], что при щелочном расщеплении хлористого диметилбензил-бутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония и хлористого диметилаллил-бутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония образуются моновинилацетилен (или хлоропрен и моновинилацетилен) и, соответственно, диметилбензил- и диметилаллиламины.

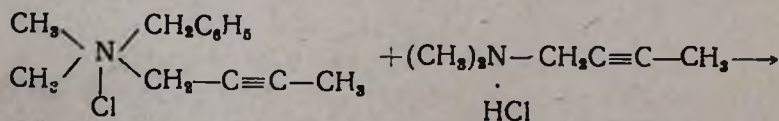
Легкость отщепления бутин-2-ильного и 3-хлорбутен-2-ильного радикалов можно объяснить либо большей их подвижностью по сравнению с бензильным и аллильным радикалами, либо подвижностью водородных атомов в δ -положении к азоту. Нам кажется более вероятным второе предположение. Для проверки мы избрали метод определения прочности связи при помощи реакции aminoобмена.

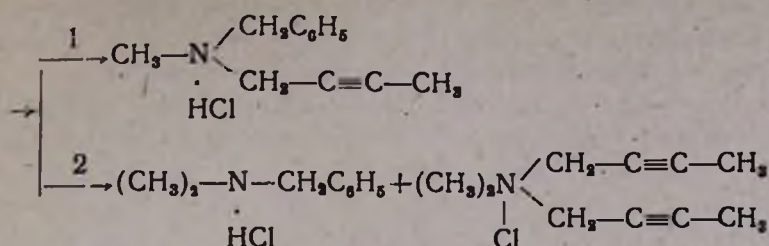
При пятичасовом нагревании хлористого диметилбензилбутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония с метиланилином при 145—147° был получен только метилфенилбензиламин. Метилфенилбутин-2-ил-амин в продуктах реакции не был обнаружен.



Таким образом, бензильный радикал оказался действительно подвижнее бутин-2-ильного и 3-хлорбутен-2-ильного.

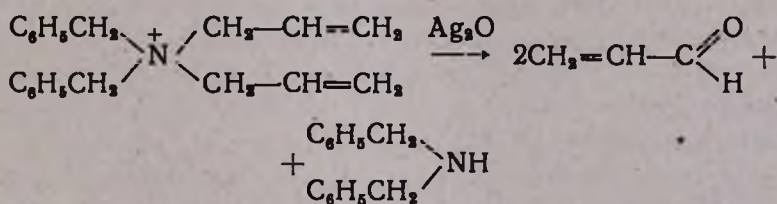
После подщелачивания реакционной смеси наряду с диметилбутин-2-ил-(или диметил-3-хлорбутен-2-ил)-амином был выделен диметилбензиламин. Нам казалось, что причина его образования заключается в реакции переалкилирования, протекающей между хлористым диметилбензил-(бутин-2-ил)- или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммонием и образующимся при реакции солянокислым диметилбутин-2-иламином, аналогично образованию солянокислого метил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-амина при взаимодействии хлористого диметил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония с солянокислым диметил-3-хлорбутен-2-ил-амином [7], причем в реакции 2 бутин-2-ильный радикал играет роль метильного радикала.





Для проверки этого предположения смесь солянокислого диметилбутин-2-иламина и хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония была сначала нагрета до плавления (160°), затем нагревалась 5 час. при $145-147^\circ$. В результате реакции были действительно получены солянокислые диметилбензил- и метилбензилбутин-2-иламины. О таком течении реакции говорит и наличие диметилбутин-2-иламина в продуктах щелочного расщепления водного слоя. Отсутствие в продуктах реакции 1-хлорбутин-2 и моновинилацетилена говорит о том, что диметилбензиламин не образуется в результате термической диссоциации четвертичной соли. Одновременно был поставлен опыт по алкилированию метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием. В результате реакции был получен только метилфенилбензиламин. Метилфенилаллиламин в продуктах реакции не был обнаружен.

Этот результат находится в противоречии с опытами Брауна [8] и Ингольда [9], из которых следует, что аллильный радикал подвижнее бензильного. Браун исследовал отношение к бромистому циану дибензилаллиламина. В результате реакции в виде галоидного алкила отщепился аллильный радикал. Ингольд показал, что при расщеплении гидроокиси дибензил-диаллиламмония образуются дибензиламин и акролеин. Ввиду того, что акролеин мог образоваться только в результате окисления аллильного радикала, вряд ли его образование позволяет судить о подвижности последнего. По всей вероятности, здесь имеет место конкуренция не между бензильным и аллильным радикалами, а между бензильным радикалом и продуктом окисления аллильного.*



В пользу нашего представления о таком протекании реакции говорит и редкий случай отщепления двух радикалов при разложении

* На возможность окисления указывает способ получения гидроокиси дибензилдиаллиламмония с использованием окиси серебра. Полученная таким способом гидроокись непосредственно вводилась в реакцию.

четвертичного аммониевого основания. Разница между нашими результатами и результатами Брауна может быть объяснена влиянием остальных углеводородных радикалов, связанных с азотом.

В литературе мы нашли сообщения Исхизака [10] и Марквардта [11] о том, что при термической диссоциации метил-трибензиламмония, вместо ожидаемого бензильного спирта, получается метиловый спирт.

Во избежание взаимного влияния бензильного и бутин-2-ильного (или аллильного) радикалов при определении прочности их связи с азотом были поставлены отдельные опыты по алкилированию метиланилина хлористым диметилдибензиламмонием, бромистым диметилдиаллиламмонием и хлористым диметилдибутин-2-ил-аммонием. Хлористый диметилдибутин-2-иламмоний был получен дегидрохлорированием спиртовой щелочью хлористого диметилбутин-2-ил-3-хлорбутен-2-иламмония. При пятичасовом нагревании каждой из трех указанных солей с метиланилином были получены соответственно метилфенилбензиламин (70%), метилфенилаллиламин (40%) и метилфенилбутин-2-иламин (45%). Только в третьем случае имела место реакция переалкилирования, в результате которой был получен метилдибутин-2-иламин.

Таким образом, результаты этой серии опытов еще раз подчеркнули большую подвижность бензильного радикала по сравнению с бутин-2-ильным и аллильным. Хорошо совпали с результатами этих двух серий опытов и опыты по алкилированию метиланилина смесью иодметилатов аминов. При нагревании смеси 0,1 г-моля иодистого триметилбензиламмония, 0,1 г-моля иодистого триметилбутин-2-иламмония (или триметилаллиламмония) с 0,1 г-моля метиланилина был получен только метилфенилбензиламин.

Экспериментальная часть

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием.

Смесь 22,35 г (0,1 моля) хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. Охлажденная реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 10,7 г (54%) метилфенилбензиламина с т. кип. 141—144° (5мм), n_D^{20} 1,5999; т. пл. пикрата 106°. По литературным данным т. кип. метилфенилбензиламина 161—162° (8мм); n_D^{20} 1,6008; т. пл. пикрата 103—109° [12]. Подщелачиванием водного слоя выделено 4,6 г (47%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 115—120°; т. пл. пикрата 120° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметилбутин-2-ил-амина). Выделено было также 1,5 г (11%) диметилбензиламина с т. кип. 170—175° и т. пл. пикрата 95° (последний не давал депрессии температуры плавления с пикратом диметилбензиламина). Оставшийся водный слой после добавления избытка ще-

лочи был подвергнут перегонке. Было получено 5,8 г (43%) диметилбензиламина и 1 л (44,2%) моновинилацетилена, идентифицированного образованием желтого осадка ацетиленида меди с раствором Илосвая.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием.

Смесь 21,15 г (0,1 моля) хлористого диметилбензилаллиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—146°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 11,6 г (53,3%) метилфенилбензиламина с т. кип. 184—189° (60 мм) n_D^{30} 1,6040 и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя выделено 2,7 г (36%) диметилаллиламина с т. кип. 48—50° и т. пл. пикрата 108° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметилаллиламина). Получено также 2 г (14,8%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° и т. пл. пикрата 95°.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензил-3-хлорбутен-2-иламмонием.

Смесь 26 г (0,1 моля) диметилбензил-3-хлорбутен-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 10,2 г (52,5%) метилфенилбензиламина с т. кип. 184—189° (60 мм) и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя выделено 3 г (22%) диметил-3-хлорбутен-2-иламина с т. кип. 140—150° и т. пл. пикрата 120° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметил-3-хлорбутен-2-иламина). Получено также 3,35 г (28%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° и т. пл. пикрата 95°. При перегонке оставшегося водного слоя после добавления избытка щелочи получено 0,4 л (16%) моновинилацетилена и 0,9 г (6,6%) диметилбензиламина.

Взаимодействие солянокислого диметилбутин-2-иламина с хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием.

Смесь 9,6 г (0,07 моля) солянокислого диметилбутин-2-иламина и 22,35 г (0,1 моля) диметилбензилбутин-2-иламмония была сначала нагрета до плавления (160°), затем нагревалась 5 часов при 145—147°. Отводная трубка от холодильника была соединена со склянкой, содержащей раствор Илосвая. В течение реакции раствор не претерпел изменений, что свидетельствует об отсутствии в продуктах реакции моновинилацетилена. Реакционная смесь была разбавлена водой, подщелачена, экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 1,25 г (13%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 115—120° и т. пл. пикрата 120°; 2 г (21%) диметилбензиламина с т. кип. 170—175° и т. пл. пикрата 95° и 2,2 г (13%) метилбензилбутин-2-иламина с т. кип. 240—250° 680 мм и т. пл. иодметилата 168° (последний не дал депрессии температуры плавления).

ния с иодметилатом метилбензилбутин-2-иламина). По литературным данным т. кип. метилбензилбутин-2-иламина $115-116^{\circ}$ (7,5 мм), т. пл. иодметилата $164-165^{\circ}$ [13]. Оставшийся водный слой после добавления избытка щелочи был подвергнут перегонке. Получено 1,4 г (14%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. $115-120^{\circ}$ (680 мм) и т. пл. пикрата 120° и 3,7 г (30%) диметилбензиламина с т. кип. $170-175^{\circ}$ (680 мм) и т. пл. пикрата 95° . 1-Хлорбутин-2 в продуктах реакции не был обнаружен.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдибензиламмонием.

Смесь 24,75 г (0,1 моля) диметилдибензиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при $145-147^{\circ}$. Реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена, и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 13,6 г (70%) метилфенилбензиламина с т. кип. $141-144^{\circ}$ (5 мм) и т. пл. пикрата 106° . Подщелачиванием водного слоя выделено 10,1 г (75%) диметилбензиламина с т. кип. $170-175^{\circ}$ и т. пл. пикрата 95° .

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдибутин-2-иламмонием.

К спиртовому раствору 33,3 г (0,15 моля) хлористого диметилбутин-2-ил-3-хлорбутен-2-иламмония добавлено 0,15 -моля спиртового раствора едкого кали. После отфильтровывания от хлористого калия (10 г - 90%) и отгонки спирта хлористый диметилдибутин-2-ил-аммоний закристаллизовался. Смесь 18,55 г (0,1 моля) хлористого диметилдибутин-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145° . После обработки, аналогичной предыдущей, получено 7,3 г вещества с т. кип. $140-142^{\circ}$; n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,0311; M_{R_D} найдено 50,286; вычислено 51,335;

Найдено $^{\circ}/_0$: N 8,55;

$C_{11}H_{13}NF_3$ Вычислено $^{\circ}/_0$: N 8,10;

Выход метилфенилбутин-2-иламина 45%. Подщелачиванием водного слоя выделено 1,7 г (17%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. $115-120^{\circ}$ (680 мм) и т. пл. пикрата 120° и 2,3 г (17%) метилдибутин-2-иламина с т. кип. $190-192^{\circ}$ (680 мм) и т. пл. иодметилата $153-154^{\circ}$ (последний не дал депрессии температуры плавления с иодметилатом метилдибутин-2-иламина). По литературным данным т. кип. метилбутин-2-иламина $101-104^{\circ}$ (14 мм), т. пл. иодметилата 155° [14].

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдиаллиламмонием.

Смесь 16,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдиаллиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145° . После обработки, аналогичной предыдущей, получено 6,1 г (41%) метилфе-

нилаллиламина с т. кип. $200-205^{\circ}$ и т. пл. пикрата 92° . По литературным данным т. кип. метилфенилаллиламина $213-214^{\circ}$, т. пл. пикрата $91-92^{\circ}$ [15]. Подщелачиванием водного слоя выделено 4,25 г (50%) диметилаллиламина с т. кип. $48-50^{\circ}$ и т. пл. пикрата 100° .

Алкилирование метиланилина смесью иодистого триметилбензиламмония и иодистого триметилбутин-2-иламмония.

Смесь 27,7 г (0,1 моля) иодистого триметилбензиламмония, 23,9 г (0,1 моля) иодистого триметилбутин-2-иламмония и 10,7 г (0,1 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при $145-147^{\circ}$. Реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя перегнана в вакууме. Получено 9 г (44%) метилфенилбензиламина с т. кип. $141-144^{\circ}$ (5 мм); т. пл. пикрата 105° . Подщелачиванием водного слоя и улавливанием водой получено 0,031 моля (31%) триметиламина.

Алкилирование метиланилина смесью иодистого триметилбензиламмония и иодистого триметилаллиламмония.

Смесь 21,7 г (0,078 моля) иодистого триметилбензиламмония 17,8 г (0,078 моля) иодистого триметилаллиламмония и 8,4 г (0,078 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при $145-147^{\circ}$. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 8,6 г (42%) метилфенилбензиламина с т. кип. $141-144^{\circ}$ (5 мм) и т. пл. пикрата 106° . Подщелачиванием водного слоя и улавливанием водой получено 0,045 моля (58%) триметиламина.

В ы в о д ы

1. Алкилированием метиланилина хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием показано, что бензильный радикал подвижнее бутин-2-ильного.

2. Установлено, что при алкилировании метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием бензильный радикал подвижнее аллильного.

3. Показано, что перечисленные закономерности сохраняются при переходе от хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония (или диметилбутин-2-иламмония (или диметилбензилаллиламмония) к смеси иодистых солей триметилбутин-2-иламмония (или триметилаллиламмония) и триметилбензиламмония.

4. Показано, что при нагревании хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония с солянокислым диметилбутин-2-иламином образуются солянокислые диметилбензиламин, метилбензилбутин-2-иламин и хлористый диметил-ди-(бутин-2-ил)-аммоний.

5. Алкилированием метиланилина хлористым диметилдибутин-2-иламмонием получен метилфенилбутин-2-иламин, который описывается впервые.

Մ. Գ. Ինճիկյան, Ս. Ա. Սուրմանյան և Ա. Թ. Բաբայան

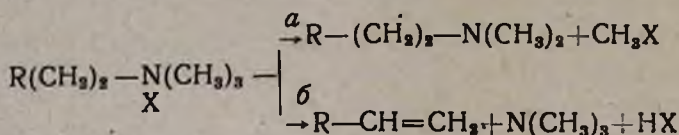
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Զորրորդային ամօցիումային միացություններում
մի քանի օրգանական ռադիկալների կապի կայունությունը մասին

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ռադիկալների և ազոտի միջև կապի կայունության վերաբերյալ Բրաունի շարքերում չորրորդային ազոտի և հիմքերի դեպքում մեթիլ խումբը տարբեր տեղ է գրավում:

Զորստեղակալված ամոնիումական հիմքերի դեպքում կապի կայունությունը որոշվել է նրանց թերմիկ քայքայման ուսումնասիրությամբ: Ի տարբերություն չորրորդային ազոտից, այդ դեպքում հաճախ հանդիպում ենք ռեակցիայի ընթացքի երկու հնարավոր ուղղություններին՝



Ռեակցիայի գերակշռող ուղղությունը կախված է ինչպես ռադիկալի, այնպես էլ նրա β ջրածնի շարժունակությունից: Ելնելով դրանից, մենք գտնում ենք, որ չորրորդային հիմքերի թերմիկ քայքայման տվյալների հիման վրա չի կարելի որոշել նրանց ռադիկալների կապի կայունությունը:

Մենք համոզված էինք, որ մեթիլ ռադիկալը միակ ռադիկալը չէ, որը կապի կայունության մեկ շարքից մյուսին անցնելիս փոխում է իր տեղը: Այդպիսի ռադիկալներ գտնելու համար մենք օգտագործեցինք մեր լաբորատորիայում արդեն ուսումնասիրված բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալներ պարունակող չորստեղակալված ազերը: Դիմեթիլ-բենզիլբուտին-2-ի և դիմեթիլբենզիլ(3-քլորբուտեն-2)-իլամոնիումի քլորիդներով մեթիլանիլինի ալկիլման փորձերը ցույց տվին, որ բենզիլ ռադիկալը բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալներից ավելի շարժունակ է, չնայած, որ այդ ազերի հիմնային ճեղքման ժամանակ պոկվում են բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալները: Ցույց է տրված նաև, որ բենզիլ ռադիկալը ավելի ռադիկալից ավելի շարժունակ է: Այս օրինաչափությունները պահպանվում են նաև դիմեթիլբենզիլ- և դիմեթիլբուտին-2-իլ- (այլիլ)ամինների իոդմեթիլատների խառնուրդների դեպքում:

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլբենզիլբուտին-2-իլամոնիում քլորիդի և դիմեթիլբուտին-2-իլամինի քլորաջրածնական աղի խառնուրդը տաքանալիս գոյանում են դիմեթիլբենզիլ- և մեթիլբենզիլբուտին-2-իլամինների քլորաջրածնական ազերը և դիմեթիլ-դի(բուտին-2)-իլամոնիումի քլորիդը:

Դիմեթիլ-դի(բուտին-2)-իլամոնիումի քլորիդով մեթիլանիլինի ալկիլմամբ ստացվել է մեթիլֆենիլբուտին-2-իլամին, որը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. v. Braun, Ber., 42, 2532 (1909); Ann., 382, 5 (1911).
2. I. v. Braun, M. Kuhl, O. Goll, Ber., 59, 2330 (1926).
3. I. v. Braun, Ber., 33, 4138 (1900).
4. I. v. Braun, Ber., 55, 1365 (1922).
5. А. Т. Бабалян, Н. Г. Вартамян и И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
6. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян и И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, 8 (1956).
7. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян и Нина Гамбарян, ДАН АрмССР, 17, 40 (1953).
8. I. v. Braun, Ber., 40, 3933 (1907).
9. C. K. Ingold, L. Hev. J. Chem Soc., 66 (1933).
10. N. Ishizaka, Ber., 47, 2456 (1914).
11. A. Marquardt, Ber., 19, 1028 (1886).
12. Словарь органич. соедин., ИЛ, Москва, II, 632 (1949).
13. Н. Г. Вартамян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1955 г., стр. 77, 82.
14. E. Wedekind, Ber., 32, 524, 1409 (1899).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր եվ Ֆիզիկական քիմիա

- Կ. Ա. Կոստանյան—100—1200°-ի էնտալպիայում նատրիում-կալցիում-մագնիզիում ալյումատիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության հետազոտությունը 161
- Լ. Ն. Տեր-Միհայան—Օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հաղորդում I: Կաթոդի նյութի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա: 173

Անօրգանական եվ անալիտիկ քիմիա

- Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված գերսպեցիալ, ապակենման և վերաբյուրեցացրած բազալտների ֆեդիկա-քիմիական հասկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում III: Հալված և վերաբյուրեցացրած բազալտի քիմիական կառուցվածքն ուսումնասիրությունը: 181
- Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիսայան—Դառարժեք ցերեմոսի հիդրօքսիդի լուծելիության արտադրալի որոշման մասին: 189

Օրգանական քիմիա

- Ա. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թուսունյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում IV: 1,3-Դիբրոլ-5-ալիօքսի-2-պենտենների սինթեզը և փոխարկումները: 195
- Ա. Լ. Մեջոյան և Հ. Ա. Հարոյան—Ալիօքսիբենզոլների բիօբրոմիդներում և ստացված միացությունների գործադրումը որոշ սինթեզներում: 203
- Մ. Գ. Ինճիկյան, Ս. Ա. Մուրմանյան և Ա. Թ. Բաբայան—Հետազոտություններ չորհրդային մոնոհիմային միացությունների բնագավառում: Հաղորդում VIII: Չորհրդային մոնոհիմային միացություններում մի քանի օրգանական ազդեկանքների կապի ամրություն մասին: 213

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

- К. А. Костанян—Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале 100—1200°С 161
- Л. Е. Тер-Минасян—Электросинтез о-фенилендиамина. Сообщение I. Влияние материала катода на электровосстановление о-нитроанилина 173

Неорганическая и аналитическая химия

- А. В. Абрамян—Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение III. Химическая устойчивость расплавленного и перекристаллизованного базальта 181
- В. М. Тараян и Л. А. Элиазян—О производстве растворимости гидроокиси четырехвалентного церия 189

Органическая химия

- С. А. Вартамян и А. О. Тосунян—Химия винилацетилена. Сообщение V. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипен-2 195
- А. Л. Инджоян и А. А. Ароян—Бисхлорметилирование алкоксибензолов и приращение полученных продуктов в некоторых синтезах 203
- М. Г. Инджикян, С. А. Сурмяян и А. Т. Бабалян—Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение VIII. О прочности связи некоторых органических радикалов в четвертичных аммониевых соединениях 213