

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆՆԵՐԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալշուշյան: Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Բա-
սայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ-
խմբագրի), Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմալյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Миджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татвоян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

ВФ 08727

Заказ № 318

Изд. № 1468

Тираж 700

Сдано в набор 30/VII 1957 г., подписано к печати 30/IX 1957 г.

6,85 печ. л.

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

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и А. Г. Еганян

Изучение электропроводности растворов силиката натрия

В настоящее время в различных областях промышленности применяются не менее двадцати различных растворов силиката натрия, отличающихся друг от друга своими физико-химическими свойствами. Этот факт наилучшим образом показывает характерные особенности SiO_2 в растворах щелочей. Несмотря на то, что изучение природы этих растворов привело к ряду ценных результатов, тем не менее, до сих пор существуют противоречивые представления о природе первичных структурных единиц и характере их агрегации. В настоящей работе нами сделана попытка выяснить некоторые вопросы относительно ионных структур растворов силиката натрия путем изучения их электропроводности.

Работа Наумана и Дебая [1] в области изучения агрегации SiO_2 в щелочной среде указывает на кристаллоидный характер свежеприготовленных растворов метасиликата натрия. Большие частицы (с мол. весом 150—400) существуют при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} > 2$ в равновесном состоянии с маленькими частицами [2]. Установлено также, что метод приготовления влияет на физико-химические свойства растворов силиката натрия [1,3]. Что же касается вопроса о ионной структуре растворов силиката натрия, то существующие на сегодняшний день точки зрения противоречивы: сторонники теории полного гидролиза предполагают образование в растворе частиц H_2SiO_3 , на поверхности которых адсорбированы ионы OH^- ; другие авторы предполагают, что при гидролитическом расщеплении метасиликата натрия образуются ионы $\text{Si}_2\text{O}_5^{--}$ или HSiO_3^{--} . Тило и Мидрайх [4] представляют соединение $\text{Na}_3\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде $\text{H}_3\text{Na}_3\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, из чего можно сделать заключение, что в растворах метасиликата натрия существуют ионы $\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}$.

Гарман [5], систематически изучавший целый ряд физико-химических свойств растворов силиката натрия, предполагает, что в растворах метасиликата натрия существуют ионы SiO_3^{--} вместе с продуктом гидролиза H_2SiO_3 . По мнению того же Гармана [6] ионы HSiO_3^- образуются при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$. Что же касается растворов силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} > 2$, то в них имеет место образование комплексного соединения типа $n\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3^{--}$ [7]. Надо заметить, что пред-

положение Гармана относительно комплексообразования является вполне вероятным, однако при этом главную роль, как будет показано ниже, должны играть ионы HSiO_3^- . По нашему мнению причиной некоторых противоречивых заключений Гармана является главным образом неправильная интерпретация полученных им данных, а в одном случае, даже и получение сомнительных экспериментальных данных относительно электропроводности раствора с отношением

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5.$$

Экспериментальная часть

Приготовление раствора силиката натрия является одним из важнейших моментов исследования. Работы Наумана и Дебая [1] показывают, что растворы, полученные из жидкого стекла и чистых реагентов, а также из сухого и влажного $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отличаются друг от друга рассеиванием света. Метод же электролиза [5] требует большой затраты времени. Из исследования Гурда и Мерца [2] следует, что при растворении силикагеля в растворе NaOH не имеет места пептизация частиц SiO_2 , а образуются первичные структурные единицы. Очевидно, этот метод является удобным для получения свежеприготовленных растворов силиката натрия, что и было применено при наших исследованиях. Несмотря на то, что эта реакция экзотермическая, все же для получения концентрированных растворов необходимо было нагревать суспензии для ускорения растворения SiO_2 в растворе NaOH . Во избежание старения растворов для каждого опыта были использованы свежеприготовленные растворы, тщательно отфильтрованные через стеклянный фильтр № 4.

Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном нами ранее [8].

Были произведены шесть серий опытов со следующими постоянными концентрациями NaOH : 0,725; 2,00; 3,98; 5,65; 7,24 и 8,47 с различными отношениями $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ при температурах от 25 до 85°C. В приводимой ниже таблице приведены электропроводности указанных растворов только при 25 и 85°C.

Обсуждение полученных результатов

Согласно Гарману, в разбавленных растворах силиката натрия наклон кривой $\Lambda - \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ резко изменяется при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$, а в концентрированных растворах изменение наклона наблюдается при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ равном 0,5 и 1; при этом электропроводности двух последних растворов имеют одинаковое значение. Резкое изменение

Эквивалентная электропроводность растворов силиката натрия различной концентрации

0,725 н.			2 н.			3,98 н.		
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C
0,00	150	348	0,00	145	291	0,00	103	232
0,12	168	341	0,25	115	250	0,10	89	195
0,30	147	303	0,45	98	205	0,29	73	178
0,53	119	269	0,73	79	180	0,47	60	144
1,00	66	199	1,05	57	145	0,67	47	129
1,47	61	155	1,15	52	132	0,85	33	114
2,00	41	111	1,32	45	123	1,02	31	91
2,52	33	81	1,44	41	111			
3,58	29	75	1,87	31	75			
			2,10	25	71			
			2,46	23	62			
			3,10	21	60			
			3,60	17	53			

5,65 н.			7,24 н.			8,47 н.		
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	25°C	85°C
0,00	71	170	0,00	51	148	0,00	36	122
0,07	63	153	0,10	42	144	0,03	35	114
0,21	52	145	0,14	41	132	0,12	30	101
0,36	47	129	0,28	34	115	0,20	26	94
0,53	39	117	0,52	24	92	0,33	23	86
0,63	32	104				0,45	19	82
0,80	28	87				0,53	13	71

наклона кривых автор объясняет возникновением в растворе определенных химических соединений, а именно: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ и $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, образующихся при определенных концентрациях раствора NaOH (от 0,005 до 2,00 н.).

Настоящее исследование показало, что эквивалентная электропроводность растворов всех концентраций с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ постепенно и гиперболически уменьшается без резких изломов.

В качестве примера на рисунках 1 и 2 представлены данные электропроводности при 25 и 85°C, причем ход кривых был аналогичен и при других температурах. Надо заметить, что с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ от 2 до 4 изменение электропроводности незначительно.

Детальное изучение электропроводности 2 н. растворов силиката натрия показало, что при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ равном 0,5 и 1, растворы не имеют одинакового значения электропроводности, и по всей вероятности,

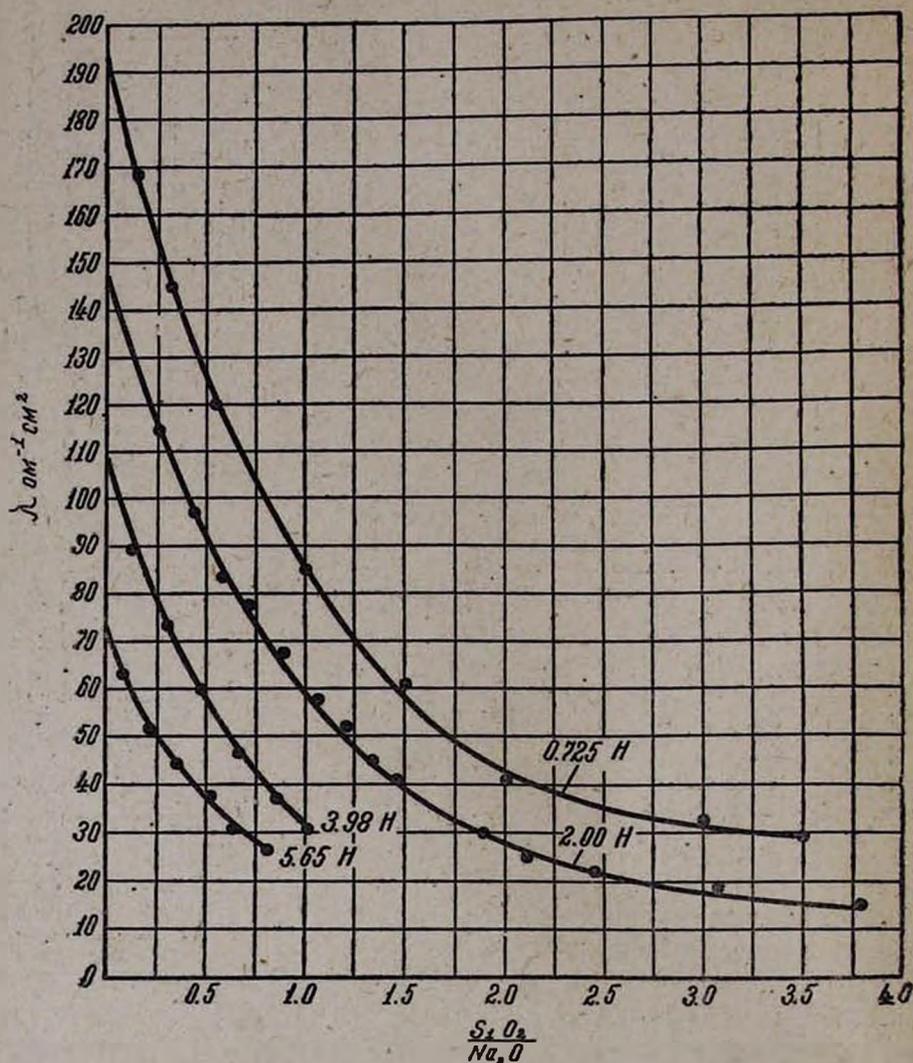


Рис. 1.

данные Гармана для отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5$ ошибочны (рис. 3).

На рисунках 4 и 5 представлено относительное падение электропроводности растворов едкого натра при растворении в нем SiO_2 . Эти величины зависят главным образом от отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$, хотя определенную роль играют также концентрация едкого натра и температура. Непрерывный ход кривых говорит о том, что образование мицелл или какое-либо иное резкое структурное превращение не является вероятным. Из этого, однако, не следует, что ионный состав

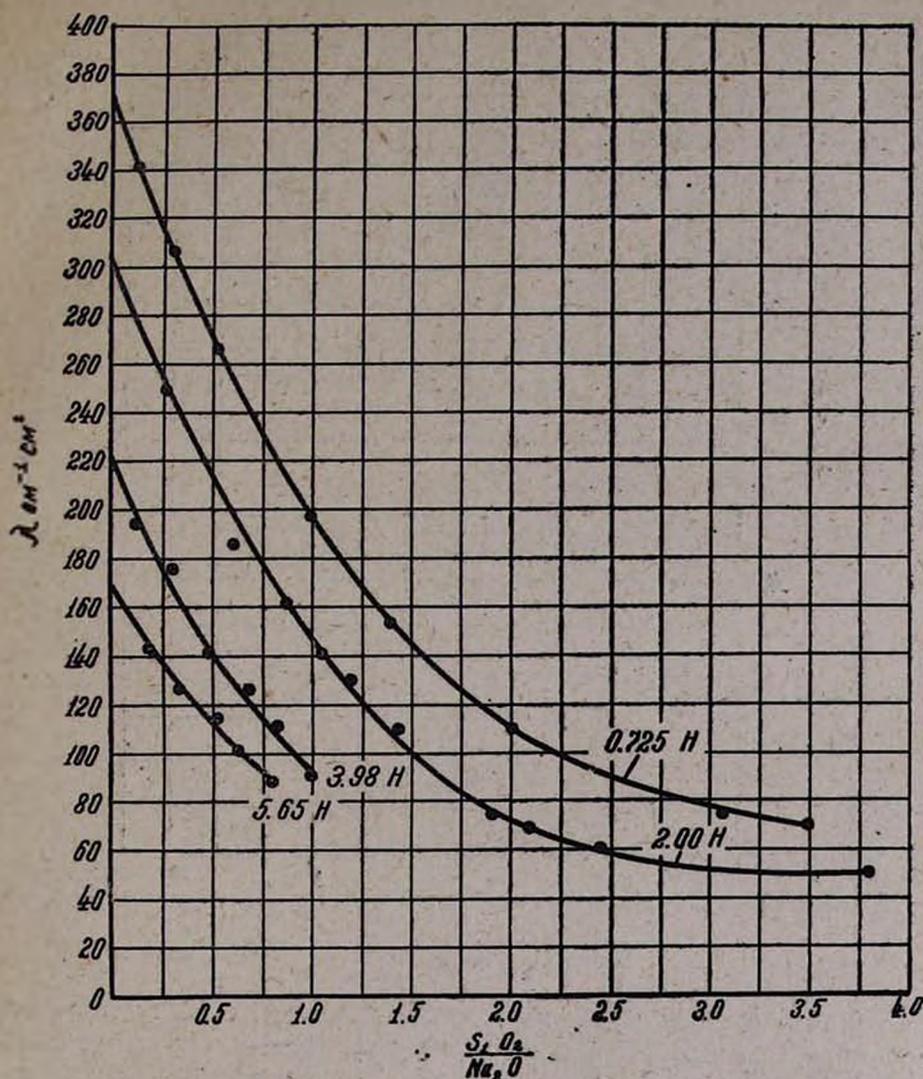


Рис. 2.

раствора остается неизменным. Отсутствие перегибов следует объяснить тем, что различные ионы, находящиеся в растворах силиката натрия в равновесном состоянии, принадлежат к общему структурному типу. Поэтому превращение одного из них компенсируется присутствием остальных, в результате чего этот эффект не отражается на макроскопических свойствах раствора. На первый взгляд кажется, что явление растворения SiO_2 в $NaOH$ есть не что иное, как „блокирование“ ионов OH^- . Ввиду того, что пептизация силикагеля не является вероятной [2], эту „блокировку“ можно представить как образование электронно-насыщенных и независимых тетраэдров ортокремневой кислоты или соответствующих анионов. Однако, исходя из

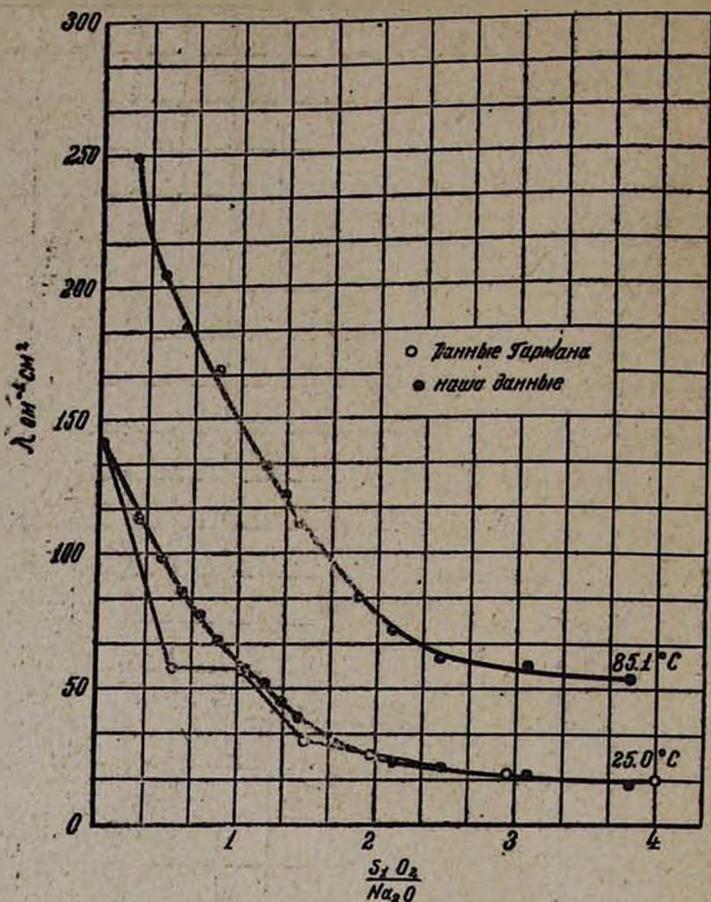


Рис. 3.

имеющихся физических и химических доказательств, следует считать вероятным существование независимых тетраэдров ортокремневой кислоты лишь в газовой фазе при высоких температурах [9]. Что же касается раствора силиката натрия, то химические данные говорят главным образом в пользу существования в нем анионов метакремневой кислоты [10].

При изучении природы растворов силиката натрия до сих пор недостаточное внимание уделялось вопросу аналогии между растворами Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 . Однако такая аналогия дает возможность правильного толкования экспериментальных данных, если учесть одновременно принцип сохранения тетраэдрической структуры аниона в водных силикатных растворах.

По данным Гармана [11], а также Бога, степень гидролиза 0,01н. раствора метасиликата натрия равна 0,278 и является величиной того же порядка, что и степень гидролиза 0,01 н. раствора Na_2CO_3 , равная 0,211 [12]. Однако, из значений рН этих растворов вытекает, что сте-

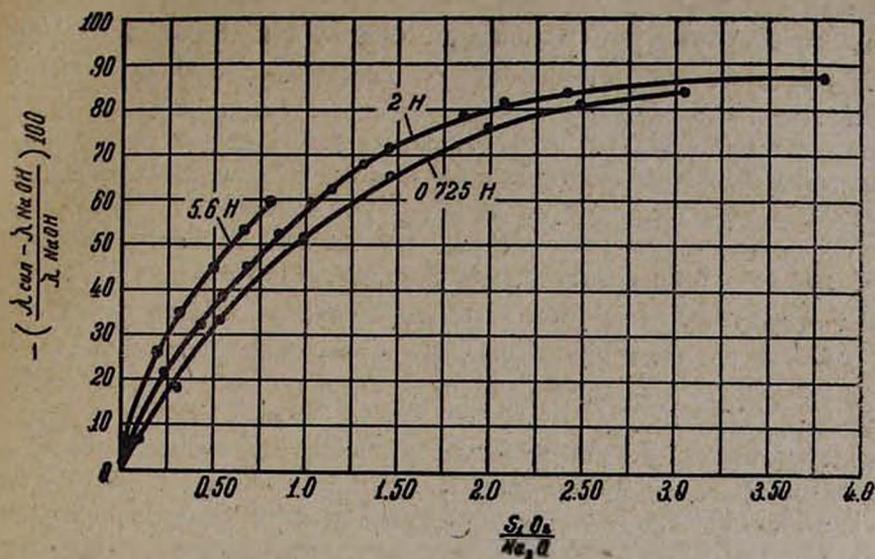


Рис. 4.

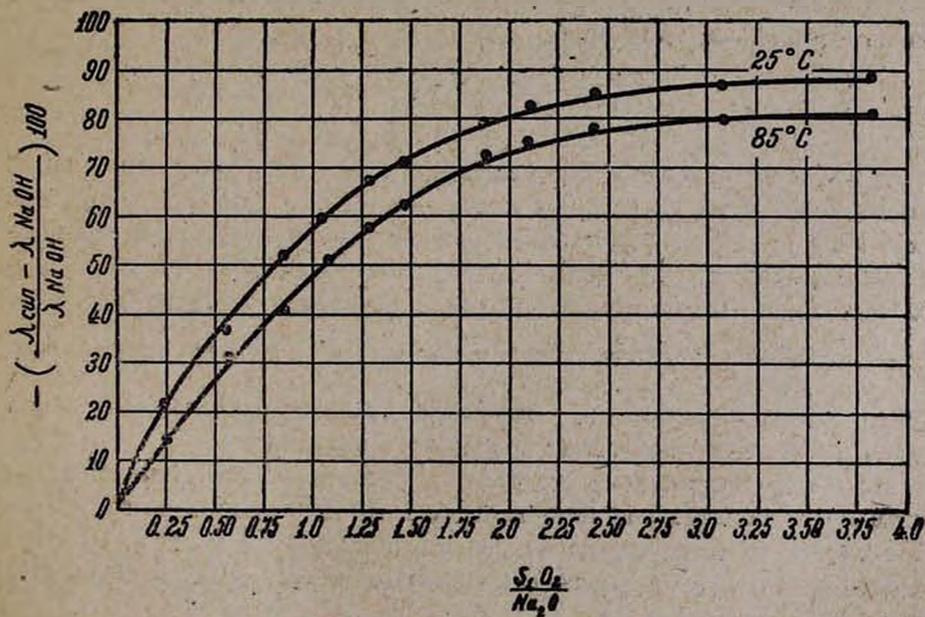


Рис. 5.

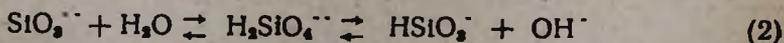
пень гидролиза 0,01 н. раствора Na_2SiO_3 должна быть гораздо больше. Очевидно Гарман, при вычислении степени гидролиза метасиликата натрия, предполагал, что в растворе Na_2SiO_3 не существуют ионы HSiO_3^- . Однако, если по аналогии с растворами карбоната натрия, предполагать, что гидролиз HSiO_3^- незначителен, то вычисленная величина степени гидролиза метасиликата натрия будет в два раза больше и равна 0,556 (по нашим данным 0,663), т. е. в три раза больше, чем степень гидролиза 0,01 н. Na_2CO_3 . Таким образом, следует считать, что первичные структурные единицы растворов карбоната натрия и метасиликата натрия носят одинаковый характер и что в растворах последнего существуют ионы HSiO_3^- , молярная концентрация которых в 0,01 н. растворе приблизительно равна концентрации SiO_3^{2-} .

Если исходить из правильности изложенной выше точки зрения, то электропроводности негидролизированных солей Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 должны иметь одинаковое значение. Значение электропроводности негидролизированных растворов Na_2CO_3 до 5 н. вычислены [8,13]. Что же касается значений электропроводности негидролизированных растворов Na_2SiO_3 , то их можно вычислить, исходя из того предположения, что при большом избытке едкого натра гидролиз SiO_3^{2-} почти не происходит. Таким образом, растворы силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{O}} \ll 1$ можно представить как смесь NaOH и Na_2SiO_3 . Ранее нами было показано [8], что электропроводность смеси $\text{NaOH} + \text{KOH}$ может быть вычислена из уравнения:

$$\chi_{1,2} = \frac{\chi_1^0 C_1}{C_0} + \frac{\chi_2^0 C_2}{C_0}, \quad (1)$$

где χ_1^0 и χ_2^0 — удельные электропроводности компонентов при общей концентрации смеси $C_0 = C_1 + C_2$, а $\chi_{1,2}$ — удельная электропроводность смеси. На рисунке 6 представлена кривая удельной электропроводности негидролизованной соли Na_2SiO_3 , построенная на основании данных, вычисленных с помощью кривой для чистого раствора NaOH [8] и раствора силиката натрия с отношением $\frac{\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,25$. Из рисунка видно, что электропроводности негидролизированных солей Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 имеют приблизительно одинаковое значение.

Если при растворении кремнезема в растворе NaOH первым актом является образование независимых тетраэдров ионов ортокремневой кислоты, то очевидно на основании изложенного выше надо предполагать следующие равновесные состояния в растворах метасиликата натрия:



В растворах силиката натрия с избытком NaOH равновесие сдвинуто влево:



В растворах же силиката натрия с избытком SiO_2 , оно сдвинуто вправо:

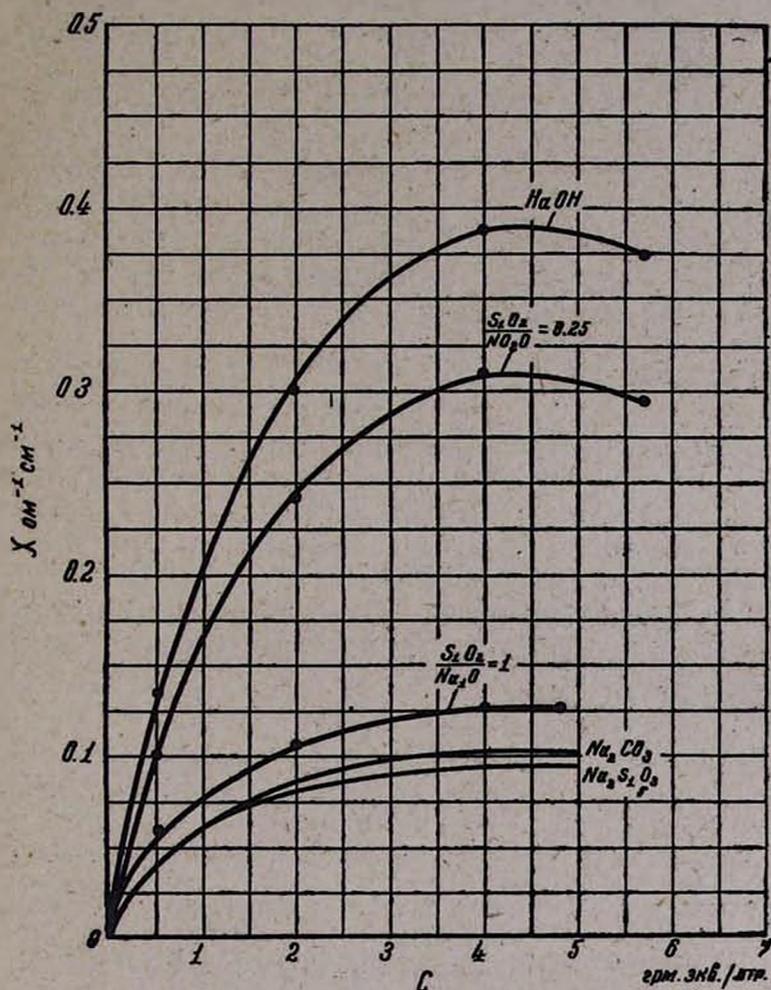
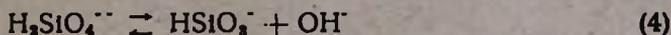


Рис. 6.

Надо отметить, что в растворах силиката натрия возможна конденсация анионов [14]. Это явление носит специфический характер в растворах силиката натрия, содержащих избыток SiO_2 , так как в них существуют необходимые условия для образования конечных и стабильных тетраэдрических группировок. Из равновесия (4) видно, что в растворах метасиликата натрия с избытком SiO_2 , не малую роль должны играть ионы HSiO_3^- . Для сохранения тетраэдрической структуры частицы в растворе силиката натрия при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$ не-

обходимо соединение не менее трех ионов HSiO_3^- , а при отношении $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 4$ — соединение трех молекул SiO_2 и трех ионов HSiO_3^- . В первом случае получается комплекс типа $\text{Na}_3[\text{HSiO}_3]_3$, а во втором — типа $\text{Na}_3[\text{SiO}_2 \cdot \text{HSiO}_3]_3$. Структуры комплексных анионов схематически представлены на рисунке 7. Молекулярный вес частицы при $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2$

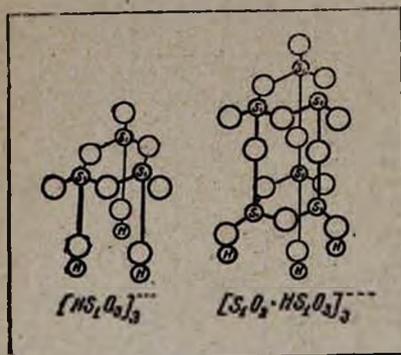
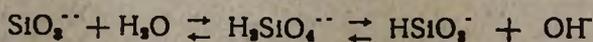


Рис. 7.

равен 211, а при $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 4$ — 391. Эти значения приблизительно совпадают со значениями, определенными Науманом и Дебаем [1] для свежеприготовленных растворов. Ход кривых электропроводности растворов силиката натрия в интервале отношений $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ от 2 до 4 говорит в пользу изложенной гипотезы. Очевидно, значения молекулярных весов являются минимальными, необходимыми для образования стабильных структурных комплексов. Возможно образование более сложных групп с большим молекулярным весом, чем вычисленные выше. Для выяснения этого вопроса требуется изучение явления старения растворов силиката натрия, особенно с точки зрения установления влияния CO_2 на агрегацию первичных частиц.

Выводы

Изучена электропроводность растворов силиката натрия со следующими постоянными концентрациями NaOH : 0,725; 2,00; 3,98; 5,65; 7,24; 8,47 с различными отношениями $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ при температурах от 25 до 85°C. Показано, что электропроводность свежеприготовленных растворов с увеличением отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ непрерывно и гиперболически уменьшается, причем образование миделл или какое-либо иное резкое структурное превращение не является вероятным. Данные Гармана относительно электропроводности раствора с отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,5$ сомнительны и его предположение о том, что в растворе метасиликата натрия гидролиз иона HSiO_3^- значителен — неверно. По-видимому, первичные структурные единицы растворов карбоната и метасиликата натрия носят одинаковый характер. Равновесное состояние растворов метасиликата натрия, однако, следующее:



ввиду того, что при растворении кремнезема в растворе NaOH пер-
вым актом, по всей вероятности, является образование независимых
тетраэдров ионов ортокремневой кислоты. В растворах силиката нат-
рия с избытком SiO₂ большую роль играют ионы HSiO₃⁻, а не SiO₃²⁻.
На основании принципа сохранения тетраэдрической структуры част-
цы предполагается, что при $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 2$ образуется комплексный ион
[HSiO₃]₃³⁻, а при $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 4$ — [SiO₂ · HSiO₃]₃³⁻ в виде конечных тет-
раэдрических группировок. При старении этих растворов возможно
образование более сложных конечных групп.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 1 VI 1956

Մ. Գ. Մանգիլյան, Ց. Վ. Քրմոյան, Ա. Գ. Մզանյան

ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՍԷԼԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մուլն աշխատանքում ուսումնասիրել ենք նատրիումի սիլիկատի լու-
ծույթների էլեկտրահաղորդչությունը, նպատակ ունենալով պարզելու առաջ-
նախին կառուցվածքային միավորների բնույթը և դրանց ագրեգացման հար-
ցերը: Լուծույթների հնանալու երևույթի բարդություններից խուսափելու հա-
մար օգտագործել ենք թարմ, ֆիլտրված լուծույթներ, որոնք պատրաստելու
համար NaOH-ի մեջ լուծել ենք մաքուր սիլիկաթթու:

Ցույց ենք տվել, որ կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի բավականին
լայն ինտերվալների համար լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը հիպեր-

բոլաձև ընկնում է՝ $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ հարաբերության աճի հետ, ի հակադրություն

Հարմանի, որը գտել էր անցման կետերի առկայությունը: Հարմանի
այն տեսակետը, թե HSiO₃ իոնի հիդրոլիզն աննշան է՝ ճիշտ չէ: Na₂CO₃
և Na₂SiO₃ լուծույթների առաջնախին կառուցվածքային միավորներն ու-
նեն նույն հատկանիշները, թեև վերջին դեպքում H₂SiO₄⁻-իոնի առաջացու-
մը սիստեմի հավասարակշռված վիճակը բարդացնում է: Այն պարագայում,
երբ լուծույթում $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ հարաբերությունը միավորից մեծ է, կարևոր նշանա-

կույթուն ունի HSiO₃⁻ և ոչ թե SiO₃²⁻-իոնը:

Նլնելով մասնիկների քառանիստային կառուցվածքի պահպանման սկզբ-
բունքից, ենթադրում ենք որոշ կոմպլեքսների գոյությունը, որոնց մոլե-
կուլային կշիռների արժեքները մոտավորապես համընկնում են լույսի ցրման
միջոցով Դեբալի և Նաոմանի ստացած տվյալներին:

ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Nauman, P. Debye, J. Phys. Coll. Chem., 55, 1 (1951).
2. Ch. Hurd, P. L. Merz, J. Am. Chem. Soc., 68, 61 (1946).
3. R. C. Merrill, R. W. Spenser, J. Am. Chem. Soc., 72, 3295 (1950).
4. E. Thilo, W. Miedreich, Z. anorg. u. allgem. Chem., 78, 267 (1951).
5. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 29, 1155 (1925).
6. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 31, 355 (1927).
7. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 30, 359 (1926).
8. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 8, № 4, 73 (1955).
9. A. C. Swinnerton, G. E. Owen, J. F. Corwin, Discussions Faraday Soc., 5, 172 (1949).
10. J. H. Wills, J. Phys. Coll. Chem., 54, 304 (1950).
11. R. W. Harman, J. Phys. Chem., 29, 1100 (1925).
12. H. S. Harned, S. K. Scholes, J. Am. Chem. Soc., 63, 1706 (1941).
13. C. B. Monk, J. Chem. Soc., 1949, 429.
14. P. Souchay, Bull. Soc. Chim. France, 15, 463 (1948).

К. А. Костаян

Электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии

С развитием и распространением в последние годы одного из прогрессивных методов варки стекла—электроварки, исследование электропроводности расплавленных стекол в зависимости от их состава и температуры приобретает большой практический интерес. Несмотря на это, электропроводность расплавленных стекол изучена слабо.

Систематическому исследованию электропроводности расплавленных стекол посвящено несколько работ. Настоящая работа проводилась с целью пополнить литературные данные по электропроводности промышленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии в зависимости от их состава и температуры.

Большая часть работ по исследованию электропроводности расплавленных стекол посвящена либо простейшим стеклам, либо стеклам случайного состава [1—5]. Систематическое исследование электропроводности промышленных натрий-кальций-силикатных стекол в расплавленном состоянии было выполнено Ботвинкиным и Охотиным [6]. Однако в этой работе не учтено изменение значения „постоянной ячейки“— C . Факт изменения „постоянной ячейки“ при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол впервые был отмечен Евстропьевым, который исследовал электропроводность стекол системы $Na_2O-PbO-SiO_2$ в расплавленном состоянии. На основании данных Ботвинкина и Охотина [6] Шелудяковым [7] была предложена эмпирическая формула для расчета электропроводности натрий-кальций-силикатных стекол. Им приводится также формула для расчета пятикомпонентных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол.

Данные по удельной электропроводности различных промышленных стекол имеются также и в других работах [8—9].

Экспериментальная часть

Методика измерения, аппаратура, варка, а также составы исследованных стекол приведены нами ранее [10, 11]. Измерения проводились до температуры $1200^\circ C$, через каждые $40-50^\circ$ при понижений и при повышении температуры. Охлаждение и нагревание производилось со скоростью $3-5^\circ$ в минуту; при этом никаких расхождений между значениями удельных электропроводностей при повышении температуры и при ее понижении нами не наблюдалось.

Температурная зависимость электропроводности расплавленных стекол

Измерение удельной электропроводности исследованных стекол в широком температурном интервале показывает три участка на графике

$\lg x - \frac{1}{T}$ [11]. В первом, низкотемпературном, участке зависимость $\lg x - \frac{1}{T}$ прямолинейная. Начиная от температуры T_g на графике $\lg x - \frac{1}{T}$ наблюдается постепенное отклонение от прямолинейной зависимости с увеличением температурного коэффициента $\lg x$. При температурах $800-900^\circ$ температурный коэффициент электропроводности уменьшается, а выше $900-950^\circ$ для исследованных стекол зависимость $\lg x - \frac{1}{T}$ снова принимает прямолинейный характер.

Зависимость электропроводности расплавленных стекол от температуры подробно исследована Евстропьевым [4, 12]. Им же был предложен ряд формул:

$$\lg x = \alpha - \frac{\beta}{T} \quad (1)$$

$$\lg x = \alpha' - \frac{\beta'}{T^2} \quad (2)$$

$$\lg x = \alpha'' - \frac{\beta''}{T - T_0} \quad (3)$$

$$\lg x = \alpha''' - \frac{\beta''' e^{-\frac{\gamma}{T}}}{T} \quad (4)$$

$$\lg x = \alpha'''' - \frac{\beta''''}{T} - \frac{\gamma'}{T^2} \quad (5)$$

где α , α' , α'' , α''' , α'''' , β , β' , β'' , β''' , β'''' , γ , γ' и T_0 — константы, а T — абсолютная температура. По данным Евстропьева, уравнения (2), (3), (4) и (5) справедливы для более широкого температурного интервала. Результаты проверки этих формул для исследованных стекол приведены в таблицах 1 и 2. Вместе с приведенными формулами мы пользовались также формулой

$$\lg x = a - \frac{b}{T^p} \quad (6)$$

где a , b и p — постоянные.

Проверка этой формулы приведена в таблице 3. Формула аналогичного вида была предложена Охотиним [13] для температурной зависимости вязкости стекол. Из приведенных данных таблиц 1, 2 и 3 видно, что формулы (3) и (4) справедливы в широком температурном интервале — выше и ниже температуры начала агрегации сте-

Таблица 1

Сопоставление опытных значений χ стекол с вычисленными по формулам (1) и (2)

Темп. в °С	χ измеренная	χ расчетная по форм. (1)	Отклонение в %	χ расчетная по форм. (2)	Отклонение в %
С т е к л о № 16					
1180	0,245	0,245 ¹	0,0	0,210 ²	16,0
1115	0,170	0,180 ¹	6,0	0,180 ²	5,5
1040	0,125	0,130 ¹	4,0	0,145 ²	14,0
962	0,082	0,085 ¹	3,6	0,105 ²	16,0
С т е к л о № 4					
1175	0,110	0,095 ³	15,7	0,120 ⁴	8,3
1100	0,074	0,074 ³	0,0	0,082 ⁴	9,8
955	0,040	0,050 ³	20,0	0,034 ⁴	15,8
С т е к л о № 42					
1190	0,230	0,210 ⁵	9,60	0,215 ⁶	7,0
1100	0,150	0,140 ⁵	7,2	0,140 ⁶	6,3
1040	0,100	0,105 ⁵	5,0	0,112 ⁶	10,6
970	0,074	0,074 ⁵	2,8	0,076 ⁶	3,3

¹ Данные получены по формуле $\lg \chi = 1,93 - \frac{0,37 \cdot 10^4}{T}$.

² " " " " $\lg \chi = 0,085 - \frac{0,153 \cdot 10^7}{T^2}$.

³ " " " " $\lg \chi = 0,26 - \frac{0,191 \cdot 10^4}{T}$.

⁴ " " " " $\lg \chi = 0,52 - \frac{0,30 \cdot 10^7}{T^2}$.

⁵ " " " " $\lg \chi = 1,90 - \frac{0,378 \cdot 10^4}{T}$.

⁶ " " " " $\lg \chi = 0,505 - \frac{0,252 \cdot 10^7}{T^2}$.

кла, а формулы (1) и (2)—при температурах выше температуры начала агрегации стекла*.

Формулы (1) и (2) следует рассматривать как частные случаи формулы (6), когда p соответственно равен 1 и 2. Следует отметить, что приведенные формулы—эмпирические, и величина постоянных в сильной степени зависит от точности измерений. В таблице 4 приведены результаты проверки более простой формулы.

$$\lg \chi = Bt - A. \tag{7}$$

Приведенные данные показывают, что формула (7) удовлетворительно описывает ход изменения $\lg \chi$ в зависимости от температуры выше начала агрегации стекла.

* Коэффициенты проверяемых формул рассчитывались по методам, описанным в работе Охотина [14].

Таблица 2

Сопоставление опытных значений χ стекол с вычисленными по формулам (3) и (4)

Темп. в °С	χ измеренная	χ расчетная по форм. (3)	Отклонение в %	χ расчетная по форм. (4)	Отклонение в %
С т е к л о № 42					
1200	0,240	0,230 ¹	4,4	0,230 ³	4,4
1100	0,144	0,150 ¹	4,2	0,175 ³	21,5
1000	0,085	0,092 ¹	8,2	0,090 ³	5,9
900	0,049	0,0515 ¹	5,1	0,043 ³	14,0
800	0,025	0,0250 ¹	0,0	0,022 ³	13,5
700	0,010	0,010 ¹	0,0	0,0034 ⁴	19,0
С т е к л о № 16					
1200	0,27	0,230 ³	17,8	0,240 ⁴	12,0
1100	0,162	0,165 ³	1,9	0,168 ⁴	2,5
1000	0,103	0,107 ³	3,9	0,10 ⁴	3,9
900	0,057	0,0695 ³	22,0	0,0585 ⁴	2,6
800	0,0255	0,026 ³	2,0	0,0235 ⁴	8,5
700	0,0063	0,0073 ³	16,0	0,00305 ⁴	4,1

$$^1 \text{ Данные получены по формуле } \lg \chi = 1,442 - \frac{2605,4}{T-219}$$

$$^2 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 1,86 - \frac{32701}{T} - \frac{158}{T^2}$$

$$^3 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 0,362 - \frac{955,8}{T-605}$$

$$^4 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 0,267 - \frac{396,21}{T} - \frac{1760}{T^2}$$

Зависимость электропроводности расплавленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол от их состава

Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале 500—650° показывает значительную зависимость удельной электропроводности от состава [10]. При этом наиболее сильное влияние на проводимость оказывают Na₂O и CaO. Первая из них увеличивает, а вторая уменьшает электропроводность.

На рисунках 1—5 приведены результаты измерений электропроводности исследованных стекол при различных температурах в зависимости от замены одного окисла другим. Высокотемпературные данные по электропроводности сопоставлены с таковыми при 500—650° [10].

Как видно из рисунков 1—4, при температурах 900° и выше происходит изменение влияния окислов CaO, MgO и Al₂O₃ на электропроводность стекла. Выше этих температур влияние упомянутых окислов на проводимость стекла лежит в пределах ошибок опыта. Здесь необходимо остановиться на влиянии окиси алюминия на электропроводность расплавленных стекол. Как видно из рисунков 1 и 2, замена

Таблица 3

Сопоставление опытных значений χ стекол с вычисленными по формуле (6)

Темп. в °С	χ расчтн.	χ измерен.	Отклонение в %	Темп. в °С	χ расчтн.	χ измерен.	Отклонение в %
С т е к л о „С“							
1100	0,28	0,255	9,8	800	0,044	0,041	7,4
1000	0,15	0,160	6,3	700	0,024	0,0255	6,0
900	0,083	0,084	1,2				
С т е к л о № 42							
1200	0,235	0,240	2,1	900	0,0505	0,049	3,1
1100	0,155	0,144	7,6	800	0,025	0,025	0,0
1000	0,092	0,085	8,3	700	0,010	0,010	0,0
С т е к л о № 16							
1200	0,230	0,270	17,5	900	0,058	0,057	1,75
1100	0,167	0,162	2,5	800	0,024	0,225	6,7
1000	0,105	0,103	1,9	700	0,0063	0,0063	0,0

Примечание: расчеты производились:

для стекла „С“ по формуле $\lg \chi = 4,235 - \frac{0,00281}{T - 0,9334}$

для стекла № 42 по формуле $\lg \chi = 1,487 - \frac{13915}{T - 1,308}$

для стекла № 16 по формуле $\lg \chi = 0,080 - \frac{10^{0,9678}}{T - 3,2267}$

Таблица 4

Сопоставление опытных значений удельных электропроводностей стекол с расчетными по формуле (7)

Темп. в °С	Стекло № 4			Стекло № 50			Стекло № 51			Стекло № 16			Стекло № 37		
	χ расч.	χ измер.	отклон. в %	χ расч.	χ измер.	отклон. в %	χ расч.	χ измер.	отклон. в %	χ расч.	χ измер.	отклон. в %	χ расч.	χ измер.	отклон. в %
1150	0,11	0,030	22,0	0,135	0,140	3,6	0,175	0,180	2,8	0,220	0,190	15,7	0,27	0,27	0,0
1100	0,080	0,072	11,0	0,105	0,110	4,5	0,135	0,155	13,3	0,165	0,155	6,5	0,21	0,22	4,5
1000	0,047	0,047	0,0	0,060	0,057	5,3	0,075	0,079	5,0	0,095	0,100	5,0	0,12	0,12	0,0
900	0,027	0,027	10,0	0,035	0,037	5,4	0,044	0,046	4,3	0,055	0,063	12,5	0,069	0,66	4,5

окси кальция глиноземом при температурах выше 900° не приводит к заметному изменению проводимости стекол; проводимость стекла практически определяется содержанием: в нем окиси натрия (в стекле А—13%, Na₂O, а в стекле В—16%). Полученные данные могут служить опровержением тех оговорок, которые имеются в литературе по поводу влияния Al₂O₃ на электропроводность стекол [9]. Из Известия Х, № 4—2

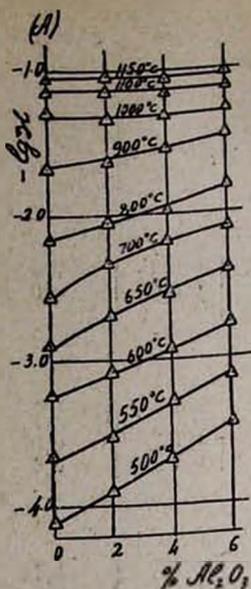


Рис. 1. Влияние замены окиси кальция (глиноземом) на $lg n$ в стекле А.

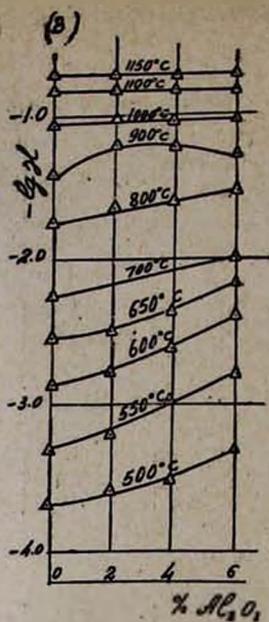


Рис. 2. Влияние замены окиси кальция глиноземом на $lg n$ в стекле В.

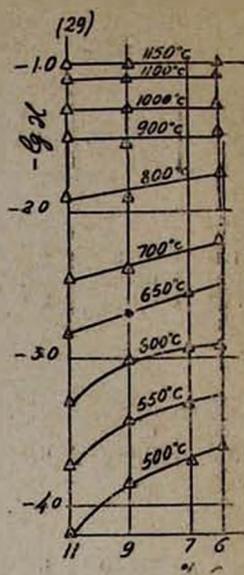


Рис. 3. Влияние замены окиси кальция кремнеземом на $lg n$ в стекле № 29.

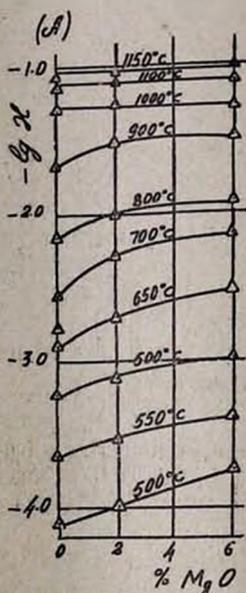


Рис. 4. Влияние замены окиси кальция окисью магния на $lg n$ в стекле А.

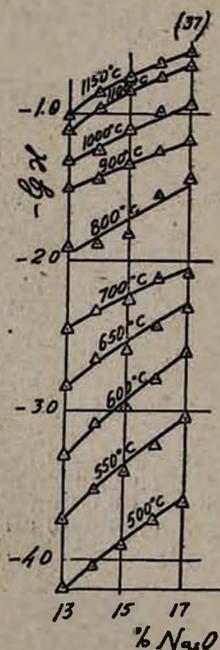


Рис. 5. Влияние замены окиси кальция окисью натрия на $lg n$ стекла № 37.

сунка 5 видно, что влияние Na_2O на электропроводность стекла по своему характеру отличается от влияния других окислов тем, что изменение содержания Na_2O оказывает одинаковое влияние на проводимость стекла ниже и выше температуры 900° . Такое отличие в поведении щелочного окисла от других окислов выше температуры начала агрегации стекла можно объяснить следующим образом. В твердых стеклах энергия, необходимая для продвижения иона под действием электрического поля, складывается из двух членов: 1—энергии, необходимой для вырывания иона из узла неправильной решетки в междуузельное пространство, и 2—энергии продвижения иона в этом пространстве в направлении поля. Окислы CaO , MgO и Al_2O_3 , войдя в пространственную решетку кремне-кислородного каркаса, в зависимости от структуры последнего, усиливают или ослабляют его, тем самым меняя силу закрепления электропроводящего иона с кремне-кислородным каркасом. При температурах выше начала агрегации стекла, вследствие разрушения кремне-кислородного каркаса, стекло состоит из комплексных кремне-кислородных и металлических ионов. Таким образом, следует полагать, что структура расплавленного стекла выше температуры начала его агрегации сходна со структурой солеобразных систем. В этом случае щелочной ион оказывается вне сферы удерживающего влияния кремне-кислородных комплексов, и энергия проводимости определяется энергией продвижения щелочного иона в расплаве. Некоторые изменения в составе кремне-кислородных ионов, вызванные введением окислов CaO , MgO и Al_2O_3 , по-видимому, не влияют на силу межионного взаимодействия вследствие нивелирующего действия теплового движения частиц.

В заключение автор выражает свою искреннюю благодарность К. С. Евстропьеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

В ы в о д ы

1. Исследована электропроводность промышленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале температур 700 — 1200° в зависимости от состава.

2. Произведена проверка формул для температурной зависимости электропроводности, предложенных ранее Евстропьевым. Предложена формула $\lg \kappa = a - \frac{b}{T^n}$, которая справедлива в температурном интервале выше и ниже начала агрегации стекла (700 — 1200°). Для температурного интервала 900 — 1200° предложена формула $\lg \kappa = Bt - A$.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило 3 IX 1956

Химический институт АН АрмССР

Կ. Ս. Կոստանյան

ՀԱԼՎԱԾ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂ ՈՐԴՉՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ապակու էլեկտրահալման զարգացման կապակցությամբ հալված ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրությունը գործնական մեծ հետաքրքրություն է ստանում: Սակայն մինչև օրս այդ ուղղությամբ շատ քիչ հետազոտություններ են կատարված, իսկ դրանք էլ մեծ մասամբ պատահական բնույթ են կրում:

Ներկա հոդվածում շարադրված են $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ ինտերվալում արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրության արդյունքները: Այդ ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը շեղմաստիճանային կախման համար ստուգել ենք տարբեր հեղինակների առաջարկած բոլոր բանաձևերը, պարզել ենք նրանց ճշտությունը և օգտագործելիության շեղմաստիճանային ինտերվալը: $700\text{--}1200^\circ$ -ի համար առաջարկել ենք $\lg \sigma = a + \frac{b}{T^n}$ բանաձևը, որտեղ a , b և

n -ը հաստատուններ են:

Ներկա հետազոտության արդյունքները ցույց են տալիս, որ էլեկտրահաղորդչության վրա ունեցած ազդեցությամբ Na_2O խիստ տարբերվում է ապակու բաղադրության մեջ մտնող մյուս օքսիդներից՝ CaO , MgO և Al_2O_3 -ից: Ապակու էլեկտրահաղորդչության վրա այս օքսիդների ազդեցությունը, ինչպես այդ երևում է 1—4 նկարներից, տեղի ունի մինչև 900° , որից բարձր այդ օքսիդները ապակու էլեկտրահաղորդչության վրա գործնականորեն չեն ազդում: Դրան հակառակ, Na_2O -ի ազդեցությունը տարածվում է ինչպես 900° -ից ցածր, այնպես էլ նրանից վեր ընկած շեղմաստիճանային ինտերվալում, և այսպիսով հալված ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը փաստորեն որոշվում է նրա մեջ եղած Na_2O -ի քանակով (նկ. 5): 900° -ը, երբ տեղի է ունենում էլեկտրահաղորդչության վրա CaO , MgO և Al_2O_3 -ի ունեցած ազդեցության փոփոխությունը, համընկնում է ապակու ազդեցացման սկզբի շեղմաստիճանի հետ, որը քննարկած է մեր նախորդ աշխատանքում [9]:

Առաջարկել ենք երկու բանաձև, որոնց օգնությամբ կարելի է որոշել արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը $900\text{--}1200^\circ$ ինտերվալում, ելնելով նատրիումի օքսիդի բաղադրությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. F. S. Bryson, J. Soc. Glass Technol., 11, 331 (1927).
2. W. I. Sutton, A. Silverman, J. Am. Ceram. Soc., 7, 86 (1924).
3. C. L. Babcock, J. Am. Ceram. Soc., 17, 329 (1934).
4. К. С. Евсеев, ЖФХ, 6, 454 (1935).
5. F. Halla A. Maschka, I. Prolsi, L. Koller, M. Pfl, Monats. f. Chemie, 81, 1092 (1950).

В. П. Петросян

Диэлектрическая поляризация и потери в алюмофосфатных стеклах

Фосфатные стекла, содержащие большое количество P_2O_5 , обладают низкой химической стабильностью, растворяются в воде, относительно легко плавятся и имеют низкую температуру размягчения. Существенным отличием структуры фосфатного стекла от кварцевого [1] является то, что, входя в тетраэдрическую координацию с кислородом, атом фосфора связывается с одним из атомов кислорода двойной связью. Таким образом, структурная сетка фосфатного стекла в направлении указанного атома кислорода разрывается. Разрыхленность структуры фосфатных стекол устраняется прибавлением глинозема [2]. Работами некоторых исследователей [2, 3] показано, что структура $AlPO_4$ подобна структуре кварца. Следовательно, изменение содержания окиси алюминия в стекле вызывает соответствующие изменения структуры фосфатных стекол, что может обнаруживаться при исследовании диэлектрической поляризации и потерь в этих стеклах.

В настоящей работе сделана попытка изучить роль глинозема и поведение различных металлических ионов в стекле посредством исследования температурной и частотной зависимостей ϵ и $tg\delta$ в этих стеклах.

Экспериментальные результаты

В качестве исходных материалов для получения алюмофосфатных стекол брались однозамещенный фосфорнокислый аммоний, карбонаты различных металлов и гидрат окиси алюминия. Стекла варились в корундовых тиглях. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты. Измерения ϵ и $tg\delta$ во всех стеклах производились при частоте 10^6 и $2 \cdot 10^6$ гц с помощью прибора ИП-2 и куметра.

Для исследования температурной зависимости угла диэлектрических потерь в стеклах при весьма низких температурах был сконструирован прибор, позволяющий под откачкой жидкого азота получить температуру ниже точки кипения жидкого азота.

Для измерения температурной зависимости ϵ и $tg\delta$ в области высоких температур образец зажимался между двумя электродами, находящимися в колбе, из которой выкачивался воздух. На дне колбы находился хлористый кальций. Перед измерением образец предварительно прогревался до температуры, примерно, $120-130^\circ C$. Таким образом, действие влаги устранялось подготовкой образца к измерению.

Кривые температурной зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ в различных образцах одной и той же варки давали хорошее совпадение.

Состав исследованных стекол по синтезу представлен в таблице 1, из которой видно, что в первых трех составах стекол фосфор замещался алюминием. Дальнейшее увеличение содержания алюминия в стекле приводило к его кристаллизации независимо от продолжительности варки при температуре не выше 1400°C .

Таблица 1

№№ стекол	Состав
1	1 Na_2O · 0,5 Al_2O_3 · 3,5 P_2O_5
2	1 Na_2O · 0,75 Al_2O_3 · 3,25 P_2O_5
3	1 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 3 P_2O_5
4	1 Li_2O · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
5	1 Na_2O · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
6	1 K_2O · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
7	1 PbO · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
8	1 BaO · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
9	1 CaO · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
10	1 ZnO · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5
11	1 MgO · 0,5 Al_2O_3 · 2,5 P_2O_5

На рисунке 1 приведена температурная зависимость $\text{tg}\delta$ в стеклах № 1—3 при частоте $2 \cdot 10^6$ гц.

В области низких температур диэлектрические потери в стеклах мало зависят от температуры. Кривые температурной зависимости $\text{tg}\delta$ в стеклах № 1 и 2 совпадают. Потери в стекле № 3 меньше диэлектрических потерь в предыдущих двух образцах. Диэлектрическая проницаемость стекол, как видно из рисунка 2, убывает с возрастанием содержания глинозема в фосфатном

стекле. На рисунке 3 представлена зависимость $\text{tg}\delta$ в стеклах №№ 1—3 от Igf при комнатной температуре. Диэлектрические потери убывают с увеличением содержания глинозема в стекле практически при всех измеренных частотах. При частоте $f=2 \cdot 10^6$ гц потери во всех трех составах стекол одинаковы.

В стеклах с большим содержанием щелочи (в стекле № 5 на 5% больше окисла щелочного металла, чем в стекле № 1) наблюдается

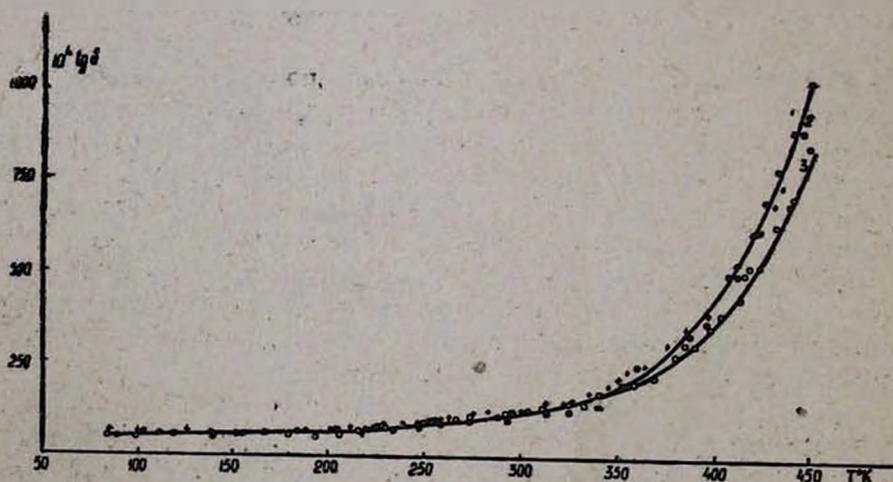


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ при частоте $2 \cdot 10^6$ гц в стеклах составов: 1. 1 Na_2O · 0,5 Al_2O_3 · 3,5 P_2O_5 ; 2. 1 Na_2O · 0,75 Al_2O_3 · 3,25 P_2O_5 ; 3. 1 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 3 P_2O_5 .

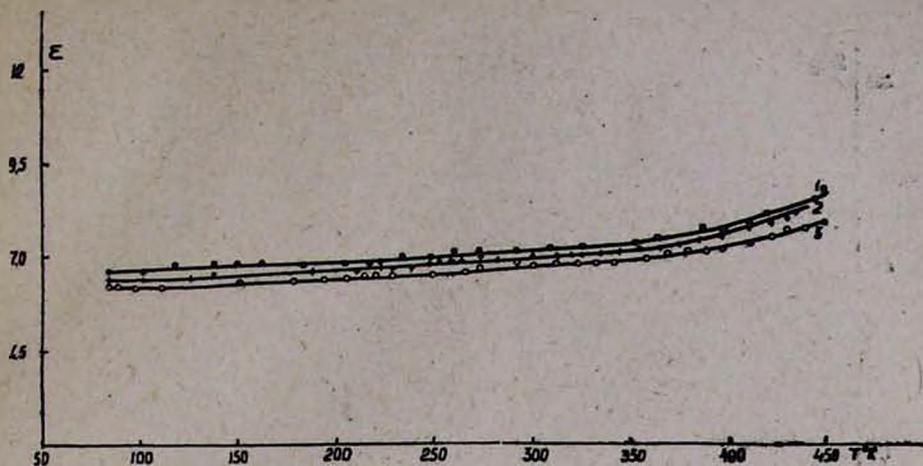


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ при частоте $2 \cdot 10^6$ гц стекол составов:
 1. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 2. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,25 \text{ P}_2\text{O}_5$; 3. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot$
 $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5$;

повышение диэлектрических потерь. На рисунке 4 представлена температурная зависимость $\text{tg} \delta$ в стеклах, содержащих ионы лития (кривая 1), натрия (кривая 2) и калия (кривая 3), составов №№ 4—6 при частоте 10^6 гц. С увеличением размеров щелочных ионов диэлектрические потери в алюмофосфатных стеклах убывают. В литиевых стеклах возрастание диэлектрических потерь начинается при более низких температурах, чем в натриевых и калиевых стеклах. Диэлектрическая проницаемость линейно зависит от температуры (рис. 5). В алюмофосфатных стеклах, содержащих ионы натрия, ϵ больше, чем диэлектрическая проницаемость калиевых стекол.

В области весьма низких температур на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь в щелочных стеклах наблюдаются два перегиба. На рисунке 6 представлен температурный ход δ'

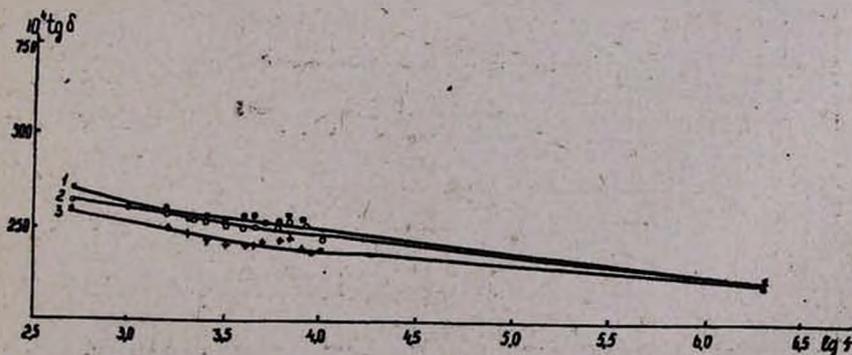


Рис. 3. Частотная зависимость $\text{tg} \delta$ при комнатной температуре в стеклах составов:
 1. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 2. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,25 \text{ P}_2\text{O}_5$; 3. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot$
 $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5$;

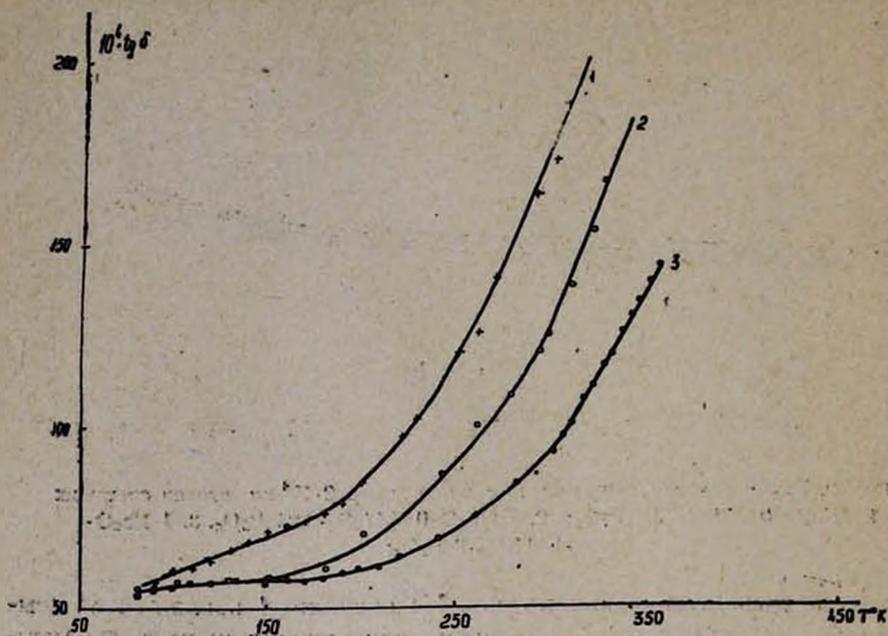


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ при частоте 10^6 гц в стеклах составов: 1. $1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 2. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 3. $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$.

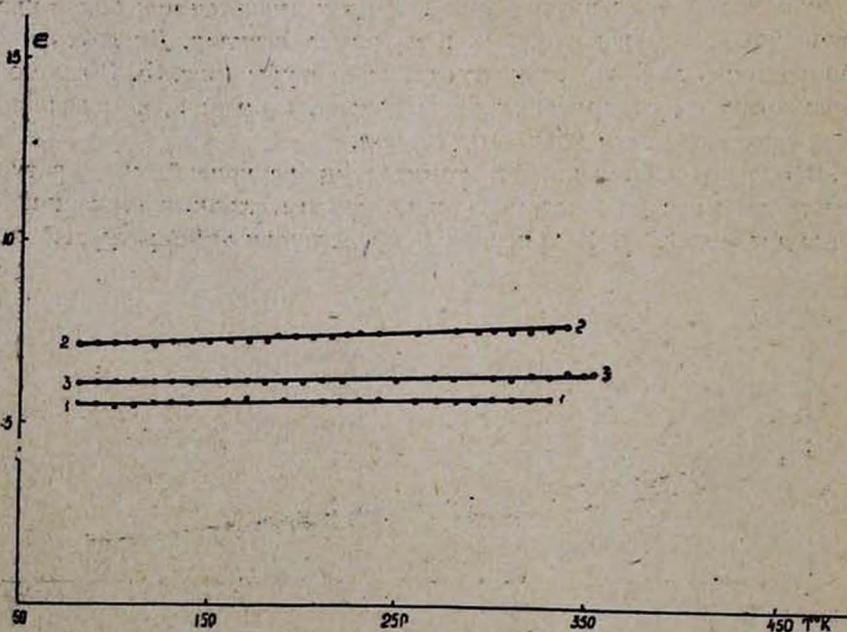


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ при частоте 10^6 гц в стеклах составов: 1. $1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 2. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 3. $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5$.

в стеклах №№ 1—3 при частоте 10^6 гц. Положение низкотемпературного перегиба почти не зависит от состава стекол и наблюдается, примерно, в температурном интервале от 70 до 75°K. Положение вто-

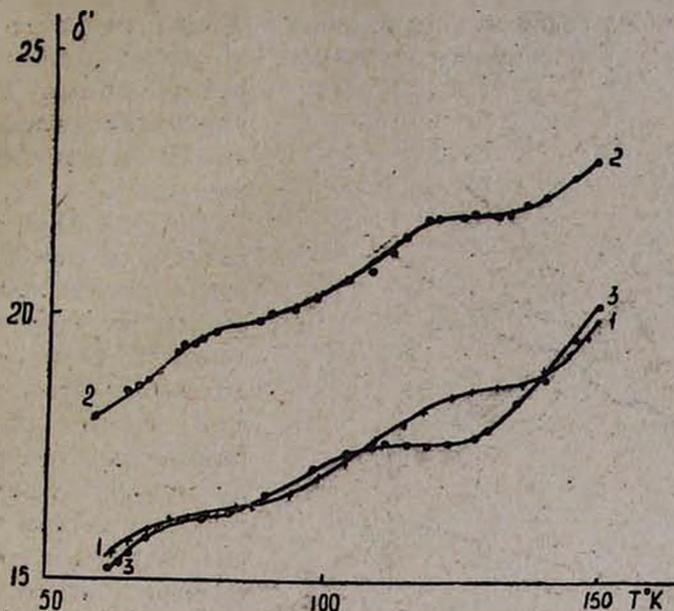


Рис. 6. Температурная зависимость δ' при частоте 10^6 гц в стеклах составов:
 1. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{ P}_2\text{O}_5$; 2. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,95 \text{ P}_2\text{O}_5$; 3. $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5$;

рого перегиба смещается в область более низких температур при увеличении содержания глинозема в стекле. По абсолютной величине диэлектрические потери в стекле № 2 больше, чем потери в остальных двух стеклах. Измерения δ' на других образцах состава № 2 дали аналогичный результат.

Оба перегиба на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь наблюдались в щелочных алюмофосфатных стеклах №№ 4—6. На рисунке 7 показана зависимость δ' от температуры в стеклах №№ 4—11 при частоте 10^6 гц. Как видно из этого рисунка, положение низкотемпературного перегиба не зависит от рода ионов-модификаторов, находящихся в стекле, и наблюдается при температуре около 75°K.

Второй перегиб на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь наблюдается только в щелочных стеклах. В стеклах, содержащих ионы щелочно-земельных металлов, в температурном ходе δ' второй перегиб не обнаружен. Положение его (рис. 7) смещается в область более низких температур при замещении легкого иона лития на ион натрия и калия в алюмофосфатных стеклах.

Как видно из рисунка 7, с уменьшением размеров двухвалентных ионов в стекле уменьшаются диэлектрические потери. Наиболь-

шими потерями обладают стекла, содержащие ионы свинца, наименьшими — содержащие ионы магния.

Обсуждение результатов

Увеличение содержания глинозема в фосфатном стекле приводит к большому укреплению его структуры. Возрастание плотности упаковки атомов в стекле уменьшает диэлектрические потери в алюмофосфатных стеклах.

Добавка Al_2O_3 в фосфатное стекло уменьшает степень деполимеризации сетки стекла, устраняя ее разрыхленность; поэтому наиболее подвижные ионы в фосфатном стекле оказываются сильнее закрепленными. Ввиду того, что основным источником потерь при высоких частотах и в области высоких температур в стеклах является релаксационное движение подвижных металлических ионов в стекле [5], потери в алюмофосфатных стеклах будут убывать в связи с возрастанием энергии активации этих ионов. Этим, по-видимому, объясняется уменьшение диэлектрических потерь и проницаемости в алюмофосфатных стеклах при увеличении содержания глинозема не только при частоте $f = 2 \cdot 10^6$ гц (рис. 1), но и при всех исследованных частотах (рис. 3).

В области низких температур в щелочных алюмофосфатных стеклах (рис. 1) и стеклах, содержащих двухвалентные металлические ионы (рис. 7), диэлектрические потери мало зависят от температуры. Независимость диэлектрических потерь от температуры наблюдалась и в других стеклах [6]. В этой области температур релаксационные потери в стеклах заменяются другими видами потерь, названными структурными; они объясняются специфическими особенностями структуры стеклообразных тел.



Рис. 7. Температурная зависимость δ' при частоте 10^6 гц в стеклах составов: 1. $1 Li_2O \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 2. $1 Na_2O \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 3. $1 K_2O \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 4. $1 PbO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 5. $1 BaO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 6. $1 CaO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 7. $1 ZnO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$; 8. $1 MgO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 P_2O_5$.

В щелочных алюмофосфатных стеклах диэлектрические потери убывают при замене ионов Li ионами Na и K. Ион калия оказывается сильнее закрепленным, чем ионы Na и Li, так как деполимеризованная сетка чистого фосфатного стекла и нарушение связей между тетраэдрами введением окислов щелочных металлов создают наиболее благоприятные условия для большого по размерам иона K занимать положение с большим координационным числом. В связи с этим ион лития обладает наибольшей подвижностью в стекле, чем остальные ионы, быстрее следует за изменением поля, вызывая и большие потери. Несмотря на то, что коэффициент поляризуемости иона калия значительно превосходит коэффициент поляризуемости иона натрия, диэлектрическая проницаемость калийных алюмофосфатных стекол меньше диэлектрической проницаемости натриевых алюмофосфатных стекол. Такое же поведение иона калия в сложных силикатных стеклах наблюдалось Аппеном и Брескером [7].

При исследовании диэлектрических потерь в силикатных и борных стеклах [8, 9] в области весьма низких температур наблюдались релаксационные максимумы на кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь. Вычисления энергии активации релаксирующих частиц показали, что такими частицами могут быть элементы, входящие в структурную сетку стекла. Было сделано предположение, что релаксируют элементы тех тетраэдров сетки стекла, которые имеют одну или две свободные вершины, образованные разрывом связей введением окислов щелочных металлов в стекло. Наличие двух перегибов на кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь в щелочных стеклах в области температур от 60 до 150°K указывает на присутствие в стекле релаксирующих частиц, принадлежащих двум различным видам тетраэдров. Положение первого (рис. 7) низкотемпературного перегиба почти не зависит от рода металлических ионов, входящих в состав стекла. Возможно, что он обусловлен добавками глинозема в стекло и существованием атомов кислорода, связанных двойной связью с атомом фосфора. Положение второго перегиба смещается в область низких температур при укреплении решетки введением большего количества глинозема (рис. 6) или заменой в щелочных алюмофосфатных стеклах иона Li ионами Na и K. Этот перегиб на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь не наблюдается в алюмофосфатных стеклах, содержащих ионы двухвалентных металлов. Очевидно существование этого перегиба связано с образованием внутренних напряжений сетки благодаря введению щелочных ионов в стекло.

В ы в о д ы

1. Увеличение содержания глинозема приводит к уменьшению диэлектрических потерь и поляризации в алюмофосфатных

стеклах, что указывает на общее укрепление структуры стекла и уменьшение степени деполимеризации сетки фосфатного стекла.

2. В калийных алюмофосфатных стеклах диэлектрические потери меньше диэлектрических потерь в остальных щелочных алюмофосфатных стеклах; диэлектрическая проницаемость таких стекол меньше диэлектрической проницаемости натриевых стекол; очевидно, ионы калия сильнее закреплены в алюмофосфатном стекле, чем ионы натрия.

3. На кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь при весьма низких температурах в щелочных алюмофосфатных стеклах наблюдаются два перегиба, появление которых обуславливается релаксационным движением различных элементов структурной сетки стекла.

В заключение приношу глубокую благодарность В. А. Иоффе за помощь и руководство в выполнении работы.

Армянский педагогический институт
им. Х. Абовяна
Институт химии силикатов АН СССР

Поступило 15 IV 1957

Վ. Պ. Պետրոսյան

ԴԻԷԼԵԿՏՐՈՎԱՆ ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԿՈՐՈՒՍՏՆԵՐԸ ԱԼՅՈՒՄԱՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեծ քանակությամբ ֆոսֆորի հնգօքսիդ պարունակող ֆոսֆատային ապակիների քիմիական կալունությունը ցածր է, այդ ապակիները լուծվում են ջրում, հարաբերականորեն հեշտ են հալվում, ցածր է նրանց փափկելու ջերմաստիճանը: Ֆոսֆատային ապակիների կառուցվածքի փոփոխությունը վերանում է՝ նրանց բաղադրությանն ալյումինիումի օքսիդ ավելացնելով:

Որոշ հետազոտողների աշխատանքը ցույց է տվել, որ $AlPO_4$ -ի կառուցվածքը նման է բյուրեղապակու կառուցվածքին: Նշանակում է ապակու մեջ ալյումինիումի օքսիդի պարունակության փոփոխվելն առաջ է բերում ֆոսֆատային ապակիների կառուցվածքի համապատասխան փոփոխություններ, որը կարելի է հալտարել այդ ապակիներում դիէլեկտրական բեռացումն ու կորուզանքը հետազոտելիս:

Ներկա աշխատանքով մենք փորձել ենք ուսումնասիրել ապակու մեջ ալյումինիումի օքսիդի դերը և զանազան մետաղական իոնների վարքը՝ այդ ապակիներում ջերմաստիճանային և հաճախականության ϵ և $\tan \delta$ կախվածությունները հետազոտելու միջոցով:

Ուսումնասիրել ենք ջերմաստիճանների (60-ից մինչև 400°K) և հաճախականությունների ($0,5 \cdot 10^3$ -ից մինչև 10^6 գց) ընդարձակ մարդում զանազան բաղադրության ալյումաֆոսֆատային ապակիների մեջ դիէլեկտրական բեռացման և կորուստների ջերմաստիճանային ու հաճախականության կախվածությունները:

Ապակու մեջ ալյումինիումի օքսիդի պարունակությունն ավելացնելիս բարձր ջերմաստիճանների մարզում բոլոր չափած հաճախականությունների դեպքում ընկնում են դիէլեկտրական թափանցելիությունը և կորուսաները, որը բացատրվում է ապակու կառուցվածքի ամրապնդվելով:

Թիստ ցածր ջերմաստիճանների մարզում ալկալիական ալյումաֆոսֆատային ապակիներում դիէլեկտրական կորուստների անկյան ջերմաստիճանային կախվածության կորի վրա դիտվում է երկու ծոում. երկարժեք օքսիդներ պարունակող ալյումաֆոսֆատային ապակիներում դիէլեկտրական կորուստների անկյան ջերմաստիճանային կախվածության կորի վրա դիտվում է մեկ ցածր ջերմաստիճանային ծոում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Kordes, W. Vogel, R. Festerowsky, Z. f. Electrochem., 57, 282 (1953).
2. N. J. Kreidl, W. A. Weyl, J. Am. Ceramic Soc., 24, 372 (1941).
3. H. F. Huettenlocher, Z. f. Kristallographie, 90, 508 (1935).
4. Г. И. Сканава, ЖТФ, 7, 1039 (1937).
5. Г. И. Сканава, ЖТФ, 9, 612 (1939).
6. Г. И. Сканава, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, Москва—Ленинград, Госэнергоиздат, 1952 г.
7. А. А. Аппен, Р. И. Брескер, ЖТФ, 22, 946 (1952).
8. В. А. Иоффе, ЖТФ, 24, 611 (1954).
9. В. А. Иоффе, ЖТФ, 26, 516 (1956).

А. В. Абрамян

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

Сообщение V. Исследование термических свойств расплавленного переохлажденного и перекристаллизованного базальтов при высоких температурах.

Термические свойства базальта являются одним из важных параметров, определяющих направление и отрасли его применения в народном хозяйстве. Исследование термических свойств базальта дает возможность изучать одновременно условия процесса остывания и кристаллизации, а также петрогенезис базальтической магмы.

Изучением физико-химических свойств базальта (термического расширения, температурного интервала размягчения и деформации, вязкости в интервале размягчения), а также дифференциальным термическим анализом был установлен [1—4] ряд особых температурных точек, являющихся важными и определяющими процесс перекристаллизации базальтового расплава, и структурные изменения, связанные с термической обработкой базальтов.

На основании указанных работ, при нагревании базальтовой стекломассы, установлены следующие переходные температуры:

1) температура начала размягчения $620-625^{\circ}\text{C}$; 2) температура деформации $760-775^{\circ}$; 3) начало фарфоровидной перекристаллизации 800° ; 4) температура превращения стекловидного базальта в фарфоровидное состояние 850° ; 5) интервал образования и устойчивости фарфоровидной разновидности перекристаллизации $800-900^{\circ}$; 6) переходная температура или температура превращения фарфоровидной структуры в полнокристаллическую 950° ; 7) температурный интервал устойчивости полнокристаллической разновидности базальта $900-1050^{\circ}$; 8) начало оплавления перекристаллизованной полнокристаллической разновидности базальта 1100° .

Исследование тепловых эффектов, сопровождающих указанные переходные состояния и превращения, дает ряд практических данных и приводит к теоретическим выводам, касающимся как структурных изменений сложных силикатных многокомпонентных систем, так и теории стеклообразования и силикатообразования. Эти исследования одновременно помогут выявить ряд практических моментов устойчивости и равновесия сложных силикатных систем, какими являются базальты или подобные им горные породы.

Из термических свойств базальтов данной работой нами изучены: удельная теплоемкость, теплота превращения и термическая устойчивость.

Методика и аппаратура исследования удельной теплоемкости ереванского базальта

Теплоемкость базальта нами определена по методу смешивания в адиабатическом калориметрическом сосуде.

Кусочек базальта весом до 20 г нагревался в трубчатой электропечи до заданной температуры и выдерживался при ней 15—20 минут; затем при помощи специального устройства опускался в калориметрический сосуд. Перед испытанием поверхность исследуемого кусочка базальта обрабатывалась разбавленной соляной кислотой и водой, затем этиловым спиртом. Водяной коэффициент калориметра был определен с помощью электролитически чистых меди и цинка: среднее цифровое значение его в температурном интервале 0—450 °С равнялось $W_{H_2O} = 3-3,2$ г. Измерение температуры калориметра производилось термометром Бекмана с точностью до 0,001°, а температура электропечи измерялась платино-платинородиевой термопарой.

Предметом исследования служили: а) стекловидный базальт, не претерпевший отжига; б) фарфоровидный базальт, полученный после перекристаллизации стекловидного базальта в температурном интервале 800—850° в течение 3—4 часов; в) полнокристаллический базальт, перекристаллизованный в температурном интервале 950—1000° в течение 3—4 часов; г) естественный базальт.

Химический состав исследуемых базальтов описан ранее [1—4].

Экспериментальные данные и анализ полученных результатов

Результаты измерения теплоемкостей исследуемых базальтов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Разновидности базальта	100°С	300°С	500°С	700°С	800°С	900°С	1000°С	1100°С
Стекловидный	0,210	0,227	0,247	0,277	0,300	0,266	0,278	0,278
Фарфоровидный	0,197	0,220	0,244	0,266	0,296	0,254	0,268	0,270
Полнокристаллический	0,187	0,215	0,227	0,250	0,267	0,246	0,256	0,270
Естественный	0,200	0,212	0,216	0,225	0,236	0,249	0,260	0,273

На приводимом ниже рисунке изображен график зависимости теплоемкости различных кристаллических разновидностей базальта от температуры, составленный на основании полученных экспериментальных данных. Эта зависимость выражена в виде нижеследующих формул:

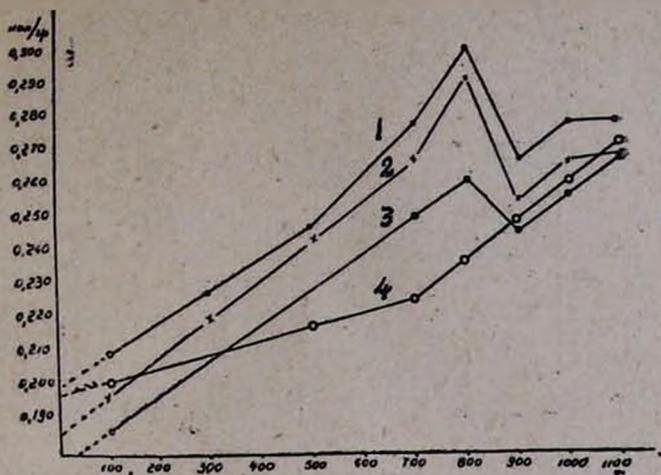


График зависимости теплоемкости различных базальтов от температуры нагрева. 1—стекловидный, 2—фарфоровидный, 3—полнокристаллический, 4—естественный.

1) для стекловидного базальта

$$C_{p0-800} = 0,1762 + 6 \cdot 10^{-5} T + 4,5 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (1)$$

Выше 800° теплоемкость изменяется почти как у остальных разновидностей, так как в этом температурном интервале происходит кристаллизация стекловидного базальта;

2) для фарфоровидного базальта температурная зависимость теплоемкости имеет вид:

$$C_{p0-700} = 0,154 + 11,5 \cdot 10^{-5} T \quad (2)$$

Выше 850° также происходит перекристаллизация, благодаря чему теплоемкость образца также принимает почти те значения, которые присущи естественному или полнокристаллическому образцу;

3) температурная зависимость теплоемкости полнокристаллической разновидности выражается формулой:

$$C_{p0-700} = 0,146 + 11 \cdot 10^{-5} T \quad (3)$$

4) теплоемкость ереванского естественного базальта в зависимости от температуры имеет вид:

$$C_{p0-700} = 0,185 + 4 \cdot 10^{-5} T \quad (4)$$

а выше 800°C

$$C_{p800-1200} = 0,108 + 0,12 \cdot 10^{-5} T \quad (5)$$

Одновременно из таблицы видно, что все кристаллические виды базальта выше 1100° начинают плавиться.

Для сравнения в таблице 2 показана зависимость удельной теплоемкости сиракузского базальта и онежского диабазы от температуры.

Таблица 2

Теплоемкость базальта и диабазы по данным различных авторов

Температура в °С	Ср базальта по Пирали [5]	Температура в °С	Ср диабазы по Гинзбергу [6]
20—470	0,19	20—800	0,212
470—750	7,243	20—1160	0,229
750—880	0,626	20—1200	0,244
880—1190	0,323	20—1320	0,286

Из приведенной таблицы видно, что:

а) удельная теплоемкость ереванского базальта при низких температурах несколько выше, чем у других базальтов;

б) градиент изменения теплоемкости ереванского базальта меньше, чем у других базальтов;

в) для изученных нами разных видов базальтов, а также для сиракузского базальта удельная теплоемкость быстро и скачкообразно увеличивается при 700—750°. Для крупнокристаллической разновидности и для диабазов такое изменение замечается только при 1100—1150°—факт, хорошо согласующийся с указанными нами переходными точками;

г) удельная теплоемкость исследуемых базальтов при 1200° стремится к одному общему значению;

д) сопоставление данных таблицы 2 с нашими показывает их хорошее совпадение.

Определение теплоты плавления, кристаллизации и превращения ереванского базальта

Скрытая теплота плавления и теплота превращения или перекристаллизации базальта нами определены по методу растворения измельченного базальтового порошка (до помола, нужного для химического анализа, так как более крупные частицы не дали эффективных результатов и растворились не полностью) в смеси 20% растворов фтористоводородной и хлористоводородной кислот.

Определение теплоты растворения базальтового порошка произведено в адиабатическом калориметре смешения. Измерение температуры производилось термометром Бекмана, а процесс растворения порошков—в платиновом тигле емкостью до 30 мл, снабженном мешалкой из платины, помещенном в ультратермостате, отрегулированном на 25°. Перемешивание производилось с помощью электромотора с 60 об/мин. Платиновый тигель помещался непосредственно в подвешенную корзинку, сплетенную из шелковой хирургической нити.

Навеска и смесь кислот, а также количество воды, взятой для растворения, всегда были постоянными и, соответственно, равными 0,1000 г, 10 мл 20% фтористоводородной и хлористоводородной кислот и 150—200 мл воды.

Водяной коэффициент калориметра определялся измерением выделяющейся теплоты при растворении чистой окиси кальция, полученной после полной термической диссоциации известняка марки „ЧДА“ и был равным 46 кал. Теплота растворения определялась для тех же образцов, для которых были определены теплоемкости.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по теплотам растворения различных красталлических разновидностей и стекловидного базальта.

Таблица 3

Теплота растворения различных разновидностей базальта в г/кал

Б а з а л ь т ы			
естественный	стекловидный	фарфоровидный	полнокристаллический
753,80	842,60	801,20	733,10

Вычисление теплоты превращения различных разновидностей базальтов

Теплоты превращения и плавления различных базальтов можно получить подставляя полученные данные теплоты растворения в известное уравнение:

$$\bar{K}_{T_2} = (\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1) + (t_2 - t_1)(c_2 - c_1), \quad (6)$$

где \bar{K}_{T_2} — скрытая теплота плавления или превращения при t_2 перехода, \bar{Q}_2 — теплота растворения аморфного (стеклообразного, фарфоровидного) вещества при t_2 , \bar{Q}_1 — теплота растворения кристаллического вещества при t_1 , t_2 — температура плавления или превращения, t_1 — температура растворения, C_2 — средняя теплоемкость вещества в аморфном (стеклообразном, фарфоровидном) состоянии, C_1 — средняя теплоемкость вещества в кристаллическом состоянии между t_2 и t_1 .

Расчетные данные теплоты превращения приведены в таблице 4.

Таблица 4

Теплота превращения различных разновидностей ереванского базальта

Переходное состояние	ΔQ кал/г	ΔS кал/г градус
Стекловидный-полнокристаллический	128,50	0,110
Фарфоровидный-полнокристаллический	78,9	0,067
Стекловидный-фарфоровидный	47,5	0,040
Стекловидный-естественный	109,5	0,091
Естественный-полнокристаллический	19,2	0,016

Теплота плавления естественного базальта по Дэли [6] равна 130 кал/г , что хорошо совпадает с данными, полученными нами ($109,5-128,5 \text{ г/кал}$).

Определение термической стойкости или теплостойкости

Теплостойкость базальтовых изделий была определена по числу повторных нагревов и охлаждений (теплосмен). Наивысшая температура, при которой наблюдалось макроскопически видимое разрушение, растрескивание, принималась за температуру термостойкости данной разновидности базальта. Скорость нагревания образцов, регулировка режима нагрева, а также измерение температуры электропечи производились как было указано в предыдущих наших работах [1—4].

Теплостойкость была определена для тех же образцов, для которых определялись и другие физико-химические свойства. В таблице 5

Таблица 5

Теплостойкость базальтов

Разновидность базальтов	Т е п л о с м е н ы			
	до 500°C	до 700°C	до 900°C	до 1000°C и выше
естественный ереванский	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 15 теплосмен	хорошо выдерживает нагрев до 1000°; при 1220° сразу растрескивается на мелкие куски. При 1150° становится хрупким и от слабого удара разрушается.
стекловидный (необожженный)	выдерживает при 200—250° только одну теплосмену	—	—	—
стекловидный (обожженный)	выдерживает 4 при 300—450 с—5 теплосмен	—	—	—
фарфоровидный (необожженный)	при 500° выдерживает 8 теплосмен. Растрескивается при 500° после 7 теплосмен	выдерживает при 800° 3—4 теплосмены	разрушается после одной теплосмены при 900—925°	—
полнокристаллический (необожженный)	выдерживает больше 20 теплосмен	выдерживает больше 20 теплосмен	хорошо выдерживает больше 15 теплосмен и не растрескивается	выдерживает три теплосмены при 1000°. При 1150° сразу растрескивается

приведены данные по теплостойкости исследуемых образцов базальта. Эти результаты показывают, что:

1) естественный ереванский базальт с 1150° становится хрупким (при опускании в воду). Появление заметных трещин наблюдается (невооруженным глазом) только при 1200° ; 2) стекловидный базальт без отжига разрушается при 200° , а обожженный образец — только при $250\text{—}300^\circ$; 3) при фарфоровидной разновидности, если обогрев начинается сразу от 200 и постепенно поднимается до 500° , то разрушение происходит при 560° . При быстром переходе от начальной точки нагревания можно дойти до 700° и только тогда происходит разрушение. До 700° фарфоровидная разновидность выдерживает около 6—7 теплосмен, при 800° — только три, а при нагревании до 900° — только одну теплосмену. Таким образом, можно предполагать, что внутреннее изменение в образцах фарфоровидного базальта ниже 900° выражается слабо, вследствие чего при этих температурных условиях не происходит сильного механического разрушения исследуемых образцов. При этой температуре фарфоровидная структура является устойчивой; 4) крупнокристаллическая структура до 1000° выдерживает более чем 10 теплосмен. Растрескивание образцов замечается только при 1000° после трех теплосмен. При 1150° разрушение происходит сразу. Все эти данные хорошо согласуются с данными по теплоемкости и другим физико-химическим свойствам для тех же образцов [1—4].

Известно, что термическая стойкость зависит от ряда факторов: коэффициента расширения, прочности на разрыв и модуля упругости. Эта зависимость выражается формулой (7):

$$p = \frac{1}{2} \alpha E t \quad (7)$$

где p — прочность стекла против разрушения при нагревании или разрушающее усилие, α — линейное расширение при температуре начала разрушения; $\alpha_{250} = 57 \cdot 10^{-7}$, E — модуль упругости для исследуемого базальта $= 1,11 \cdot 10^6$.

Подставляя значения соответствующих величин для ереванского стекловидного базальта, получаем:

$$p = \frac{1}{2} \alpha E t \quad \text{или} \quad t = \frac{2p}{\alpha E} = \frac{2 \cdot 822}{5,7 \cdot 10^{-6} \times 1,11 \cdot 10^6} = 262^\circ.$$

По данным других авторов [8, 9], термостойкость стекол может быть рассчитана по формуле:

$$t - t_0 = \frac{2p_{\text{изг}}(1 - \sigma)}{\alpha E} \quad \text{или} \quad t = \frac{2p_{\text{изг}}(1 - \sigma)}{\alpha E} + t_0 \quad (8)$$

где t — температура нагревания, t_0 — температура охлаждения, α — коэффициент термического расширения, σ — коэффициент Пуассона для

исследуемого базальта (принимая $\nu = 0,26$), $p_{\text{изг}}$ — сопротивление изгибу 822 кг/см^2 , E — модуль упругости $1,1 \cdot 10^6$.*

Подставляя значения соответствующих величин из наших исследований для стекловидной разновидности базальта в формулу (7), получаем:

$$t - t_0 = \frac{2p_{\text{изг}}(1 - \nu)}{\alpha E} = \frac{2 \times 822(1 - 0,26)}{5,7 \cdot 10^{-6} \times 1,1 \cdot 10^6} = 194^\circ.$$

Из вычисленных данных видно, что формулы (7) и (8) хорошо отражают экспериментальные данные, полученные нами при допущении, что формула (7) применима для обожженного стекловидного базальта, а формула (8) — для необожженного. Проверка формулы Винкельмана и Шотта

$$k = \frac{p}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{Cd}} = \frac{822}{1,1 \cdot 10^6 \cdot 5,7 \times 10^{-6}} \sqrt{\frac{0,850}{0,225 \times 2,54}} = 161,13^\circ$$

где $\lambda = 0,850 \text{ кал/градус}$, C — теплоемкость, $C_{250} = 0,225 \text{ кал/г градус}$, d — уд. вес при $250^\circ = 2,54$, для указанных целей дала очень приближенные результаты (161°C) — факт, хорошо согласующийся с данными других авторов, полученными для обычных стекол.

На основании вышеизложенного заключаем, что охлажденные или неполнокристаллические базальты являются нестабильными модификациями и при изменении температуры или другого фактора должны произойти внутренние структурные изменения, которые при различных температурах для различных разновидностей базальта бывают разными и зависят от термического прошлого исследуемого образца.

В ы в о д ы

Из термических свойств базальтов исследованы: теплоемкость от комнатной температуры до 1100°C , теплоты растворения, теплоты плавления и превращения из одной разновидности в другую и термическая устойчивость. При этом установлено:

1. Термические свойства различных по структуре базальтов, в зависимости от структуры и от термической обработки, резко меняются. Почти все структурные разновидности базальта при 700° дают излом. В интервале 700 — 1000° в результате происходящих в базальтовой массе структурных изменений происходят соответствующие изменения также в термических свойствах.

2. При переходных температурах наблюдается резкое изменение исследуемых свойств. При переходе новой разновидности исследуемого базальта в другую термические свойства постепенно приближаются к таковым, характерным для данного вида базальта.

3. Установленные переходные точки хорошо согласуются с теми, которые были нами определены другим путем при изучении дру-

* Значения p и E по нашим измерениям; из неопубликованных данных.

гих физико-химических свойств вышеуказанных разновидностей базальтов.

4. Перекристаллизация естественного базальта в природных условиях происходила при температуре не выше 950°; он является менее устойчивой формой, чем полнокристаллический, искусственно перекристаллизованный базальт.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 20 V 1956

Ս. Վ. Աբրահամյան

ՀԱԼՎԱԾ ԳԵՐՍԱՌԵՑՐԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում V: Հալված գերսառեցրած և վերաբյուրեղացրած բազալտների շերտային և առնչությունների ուսումնասիրությունը բարձր շերտաստիճաններում

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ հոդվածներում ցույց է տրված, որ բազալտ ապակիներն առտիճանաբար թրծելիս ենթարկվում են ներքին կառուցվածքային փոփոխությունների և տարբեր շերտային պայմաններում ստանում են այլ ֆիզիկական և քիմիական հատկություններ:

Մենք նպատակահարմար համարեցինք ուսումնասիրել նախորդ հոդվածներում նշված անցումային շերտաստիճաններին զուգակցող շերտային էֆեկտները և դրանց հիման վրա ցույց տալ բարդ սիլիկատային սխտեմներում տեղի ունեցող կառուցվածքային փոփոխությունների հավասարակշռման և կառուցման պայմանները և նրանցից բխող պրակտիկ միջոցառումները:

Ներկա հոդվածում բերված են ապակեման, ֆարֆորատեքսի, բնական և վերաբյուրեղացրած բազալտների շերտունակություն, մի վիճակից մյուսին անցման, թաքնված շերտությունների, ինչպես նաև շերտադիմացկունության ուսումնասիրությունների արդյունքները: Օրոշ է տրված, որ ուսումնասիրման ենթակա շերտային հատկությունները, ինչպես և նրանց զուգակցող մյուս ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները տվյալ շերտաստիճաններում ենթարկվում են խիստ փոփոխման: Տարբեր կառուցվածքային տեսք ունեցող բազալտները թրծմամբ ձեռք են բերում միևնույն մեծությունն ունեցող ֆիզիկական ու քիմիական հատկությունները:

Ելնելով ուսումնասիրության տվյալներից, արել ենք այն եզրակացությունը, որ բնության մեջ բազալտների բյուրեղացումը տեղի է ունեցել մոտավորապես 950° C-ի շուրջը և որ բնական բազալտները ֆիզիկա-քիմիական հավասարակշռման տեսակետից ավելի քիչ կայուն են քան, ավելի բարձր շերտաստիճանում վերաբյուրեղացրած բազալտները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, № 2, 13 (1956).
2. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, № 8, 17 (1956).
3. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 181, (1957).
4. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 39 (1957).
5. А. С. Гинзберг и Ф. Г. Симонов, Минеральное сырье, 3, 19 (1936).
6. К. А. Дэли, Изверженные породы и глубинные земли, Москва—Ленинград, 1936 г.
7. *Michelo-Samsoni*, Ann. de Phys., (6) 9, 35 (1928).
8. Г. П. Ефимов, В. Н. Григорович, Минеральное сырье, 8—9, 21 (1928).
9. Технология стекла, под ред. И. И. Китайгородского, Промстройиздат, Москва, 1951 г.
стр. 73.

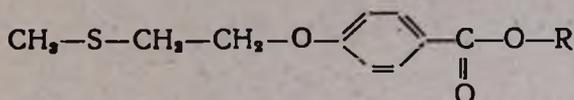
А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян и Н. М. Диванян

Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение X. Диалкиламиноэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилбензил-
уксусных кислот

Выполненные ранее исследования по синтезу и изучению аминоэфиров двузамещенных уксусных кислот [1] привели к получению ряда препаратов с интересными биологическими свойствами и выявили закономерности, определяющие влияние состава и строения кислотного остатка, а также аминокислотной части молекулы на холинолитические свойства препаратов.

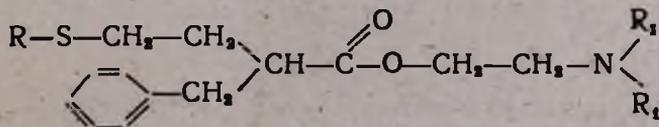
Исследование производных карбоновых кислот различного состава и строения и, в частности, *n*-алкоксибензойных кислот [2] показало, с другой стороны, что включение двухвалентной серы в молекулы физиологически активных соединений во многих случаях не только меняет активность и повышает избирательный характер действия, но и приводит к снижению токсичности препаратов. В частности, сравнение холинолитических свойств аминоэфиров алкоксибензойных кислот и *n*-(β-метилмеркаптоэтокси)-бензойной кислоты



показало, что последние являются более эффективными и более длительно действующими холинолитиками, чем их аналоги, не содержащие атома серы.

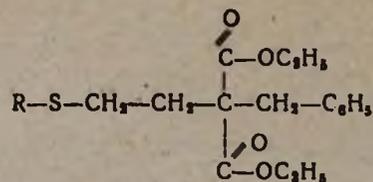
В литературе нет никаких сведений относительно холинолитической активности производных двузамещенных уксусных кислот, содержащих атом серы в углеродной цепи кислотной части молекулы.

С целью исследования этого ряда соединений был намечен синтез аминоэфиров двузамещенных уксусных кислот с атомом серы в составе одного из радикалов. Синтезированы диалкиламиноэтиловые эфиры алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот



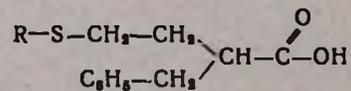
где R варьировался от метила до бутила, включая и радикалы изо- строения.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %					
						вычислено	найдено	C		H		S	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃ -	50	190-95	6	1,1040	1,5040	88,10	87,02	62,96	63,22	7,40	7,53	9,87	9,59
CH ₃ -CH ₂ -	66,2	190-92	6	1,0866	1,4990	93,12	91,46	63,90	63,94	7,70	7,43	9,46	9,60
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	5	187-88	4	1,0785	1,5060	97,74	97,10	64,77	64,97	7,95	8,09	9,09	8,81
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	61	196-97	6	1,0647	1,5030	97,74	97,86	64,77	64,63	7,95	7,89	9,09	8,87
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	54,5	195	6	1,0650	1,5040	102,58	101,90	65,57	65,81	8,20	8,25	8,74	9,01
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_3- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	64	191	4	1,0543	1,5020	102,58	102,36	65,57	65,56	8,20	8,00	8,74	8,59

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %					
						вычислено	найдево	C		H		N	
								вычислено	найдево	вычислено	найдево	вычислено	найдево
CH ₃ -	92,6	185	6	1,1016	1,5440	63,24	64,26	64,30	64,57	7,14	7,13	14,28	14,10
CH ₂ -CH ₂ -	72,2	196-97	6	1,0890	1,5270	68,20	67,33	65,55	65,72	7,56	7,34	13,43	13,60
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	89,1	198	6	1,0777	1,5349	72,48	72,80	66,66	66,85	7,93	7,89	12,69	12,50
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}-$	80,7	190-92	6	1,0758	1,5323	72,48	72,99	66,66	66,50	7,93	7,72	12,69	12,43
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	90,3	208	6	1,0537	1,5260	77,50	77,59	67,67	67,82	8,27	8,09	12,03	12,05
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-}$	88,7	193-94	6	1,0579	1,5270	77,50	77,41	67,67	67,50	8,27	8,09	12,03	12,33

R	R ₁	Выход в %	Температура перегонки в глубоком вакууме	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	вычислено	найдено
CH ₂ —	CH ₂ —	87,5	89	6,63·10 ⁻⁵	1,0546	1,5325	85,77	86,05
CH ₂ —	CH ₂ —CH ₂ —	85,0	95	6,63·10 ⁻⁵	1,0432	1,5225	95,41	94,64
CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —	84,1	110	1,06·10 ⁻²	1,0386	1,5183	90,78	90,31
CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —CH ₂ —	81,9	115	1,06·10 ⁻²	1,0222	1,5140	100,02	99,38
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —	86,5	100	2,65·10 ⁻⁴	1,0254	1,5180	95,41	95,58
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —CH ₂ —	81,4	95	6,63·10 ⁻⁵	1,0116	1,5130	104,64	104,42
CH ₂ CH ₂ \ CH—	CH ₂ —	93,1	104	6,63·10 ⁻⁵	1,0148	1,5112	95,41	95,66
CH ₂ CH ₂ \ CH—	CH ₂ —CH ₂ —	80,0	109	6,63·10 ⁻⁵	1,0019	1,5075	104,64	104,49
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —	84,3	128	1,06·10 ⁻³	1,0251	1,5190	100,02	99,96
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ —CH ₂ —	80,2	130	1,06·10 ⁻³	1,0102	1,5128	109,26	108,70
CH ₂ CH ₂ \ CH—CH ₂ —	CH ₂ —	93,9	112	2,65·10 ⁻⁴	1,0215	1,5155	100,02	99,71
CH ₂ CH ₂ \ CH—CH ₂ —	CH ₂ —CH ₂ —	83,5	116	2,65·10 ⁻⁴	1,0099	1,5111	109,26	108,45

С	А н л и з в °/о		Н		N		Т. шт. солей в °С			
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидраты	подметилаты	подэтиллаты	цитраты
63,86	63,82	8,77	8,53	4,91	5,06	—	—	—	94	
66,87	66,71	9,00	9,06	4,33	4,27	87	—	—	95	
66,02	66,16	8,73	8,71	4,53	4,57	—	25	—	99	
67,65	67,73	9,20	9,05	4,15	4,34	—	—	—	98	
66,87	67,14	9,08	9,24	4,33	4,50	—	95	—	85	
68,37	68,66	9,40	9,66	4,00	3,97	—	—	—	94	
66,87	66,79	9,00	8,90	4,33	4,33	—	96	64	89—90	
68,37	68,21	9,40	9,65	4,00	3,70	—	—	—	104	
67,65	67,59	9,20	9,42	4,15	4,26	—	79	—	65	
69,04	69,12	9,59	9,77	3,83	3,91	—	—	—	93	
67,65	67,43	9,20	8,90	4,15	4,52	—	—	—	80	
69,04	69,13	9,59	9,62	3,83	3,84	—	—	—	95	

перегоняют в вакууме. Физические и химические данные приведены в таблице 2.

Хлорангидриды β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот. В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,1 моля β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусной кислоты и 14,3 г (0,12 моля) раствора хлористого тионила в 200 мл сухого бензола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 18—20 часов, после чего отгоняют избыток хлористого тионила и бензол. Остаток перегоняют в вакууме. Физико-химические данные, характеризующие синтезированные хлорангидриды приведены в таблице 3.

Аминоэфиры β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот. К раствору 0,09 моля хлорангидрида β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусной кислоты в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,18 моля соответствующего аминок спирта и кипятят на водяной бане в течение 6—8 часов. После охлаждения обрабатывают карбонатом натрия, приливают 2—3 мл концентрированного раствора едкого натра и многократно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в глубоком вакууме.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира медленно, при перемешивании, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до слабокислой реакции на лакмус. Выделяется масло, которое в некоторых случаях при стоянии кристаллизовалось. Кристаллические хлоргидраты отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром.

Иодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира прибавляют иодистый алкил, взятый с избытком. При стоянии выпадает осадок, который отфильтровывают и промывают эфиром. При необходимости перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Иодалкилаты некоторых аминоэфиров оказались маслами.

Цитраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают эфирный раствор лимонной кислоты. Выпавший белый осадок отфильтровывают и несколько раз промывают абсолютным эфиром.

Формулы и физико-химические данные, характеризующие аминоэфиры и их соли, приведены в таблице 4. Результаты биологических исследований будут опубликованы позднее. Элементарные анализы выполнены сотрудниками аналитической лаборатории нашего Института.

В ы в о д ы

1. Впервые описываются диэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилбензилмалоновых эфиров, соответствующие двузамещенные уксусные кислоты и их хлорангидриды, полученные в качестве промежуточных продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР, 20, 17 (1955); А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 20, 55 (1955); А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 20, 87 (1955); А. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР, 20, 127 (1955).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР, 21, 121 (1955).
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, ДАН АрмССР, 21, 1 (1955).
А. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, ДАН АрмССР, 19, 2 (1954).
3. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, 18, 135 (1954).

Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян и А. К. Устьян

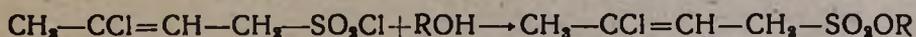
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение I. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров
 γ-хлоркротилсульфокислоты

Как известно, среди эфиров ароматических сульфокислот выявлены многочисленные соединения с высокой акарицидной активностью. В отличие от ароматических, эфиры алифатических сульфокислот относительно мало изучены, а об инсектицидных и акарицидных свойствах этих соединений в литературе мы не нашли данных.

Мы поставили себе задачу на примере кислотного остатка γ-хлоркротилсульфокислоты изучить влияние эфирных групп на акарицидные свойства эфиров алифатических сульфокислот.

Эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты были получены по обычному способу синтеза сульфозэфиров — взаимодействием ранее описанного γ-хлоркротилсульфохлорида [1] с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии оснований (едкое кали, пиридин):



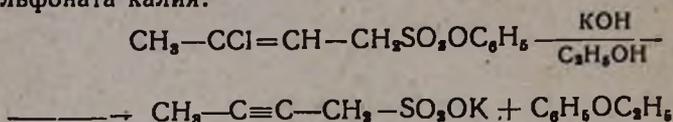
В качестве гидроксилсодержащих соединений были взяты: фенол, гваякол, *o*-нитрофенол, *n*-хлорфенол, β-нафтол, гидрохинон, 8-оксихинолин, 4-метил-7-оксикумарин и этиленхлоргидрин.

Некоторые из этих соединений при взаимодействии с хлорангидридами сульфо- и других кислот образуют эфиры, обладающие активностью против насекомых и клещей. Так, *n*-хлорфениловые эфиры бензол- и *n*-хлорбензолсульфокислот являются известными акарицидами [2]; продукты конденсации этиленхлоргидрина с ароматическими сульфохлоридами — β-хлорэтиловые эфиры сульфокислот предложены в качестве инсектицидов-акарицидов [3]; 0,0-диэтил-0,4-метил-7-кумариловый эфир тиофосфорной кислоты (активное начало препаратов „Потазан“, „Е 838“) обладает высокой инсектицидной и акарицидной активностью [4]; другие, как гваякол, *o*-нитрофенол, 8-оксихинолин, содержат группы, встречающиеся у различных биологически активных веществ.

Полученные нами эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты — вязкие жидкости или кристаллические вещества. Все они практически нерастворимы в воде, растворяются в обычных органических растворителях, плохо растворяются в трансформаторном и веретенном маслах, чаще всего применяющихся для приготовления концентратов эмульсий ядохимикатов, несколько лучше растворяются в зеленом масле. Химически более подробно изучен фениловый эфир. Это — до

вольно стойкое к гидролизу соединение; при продолжительном нагревании с водой существенному изменению не подвергается; омыляется в 5% растворе едкого натра лишь при нагревании на кипящей водяной бане в течение нескольких часов.

Аналогично реакции фенилового эфира *n*-толуолсульфокислоты с этилатом натрия [5], фениловый эфир γ -хлоркротилсульфокислоты под действием спиртового едкого кали подвергается расщеплению с образованием фенола и продукта дегидрохлорирования γ -хлоркротилсульфоната калия:



При окислении фенилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты с помощью марганцевокислого калия и других окислителей можно было ожидать образования фенилового эфира сульфоуксусной кислоты наряду с уксусной кислотой. Однако, даже в случае разбавленного (5%) водного раствора марганцевокислого калия, взятого в теоретическом количестве, не удалось получить ожидаемых кислот: вещество окислялось до газообразных продуктов, а часть эфира получалась обратно. Аналогичные результаты получены в среде ацетона. Наоборот, к действию азотной кислоты эфир довольно стоек. В случае 20% азотной кислоты, взятой в избытке, заметное изменение происходит лишь после продолжительного нагревания на кипящей водяной бане; и в этом случае среди продуктов окисления не обнаружен эфир сульфоуксусной кислоты; выделено только небольшое количество хинона, образование которого можно объяснить расщеплением эфирной связи и окислением получившегося при этом фенола.

Биологическое изучение синтезированных эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты проводилось, главным образом, в направлении выяснения акарицидных свойств на примере паутинного клещика. В качестве эталона был взят известный акарицид—*n*-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты.

Результаты испытаний показывают, что фениловый и *o*-нитрофениловый эфиры проявляют среднюю акарицидную активность. В случае *o*-метоксифенилового эфира акарицидность несколько увеличивается; *n*-хлорфениловый и 4-метил-7-кумариловый эфиры не уступают эталону. Несколько слабее действует эфир, полученный из 8-оксихинолина. Остальные эфиры проявляют слабую или среднюю активность.

Экспериментальная часть

Синтез эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты. Фениловый, *o*-метокси-, *o*-нитро- и *n*-хлорфениловый эфиры синтезированы в бензоле в присутствии едкого кали, остальные получены с лучшими выходами в присутствии пиридина.

Реакция в бензоле велась, в основном, в условиях, описанных для фениловых эфиров ароматических сульфокислот [6]. К ~5% раствору фенола в бензоле прибавлялось эквимолекулярное количество едкого кали. Смесь нагревалась несколько часов, после чего прибавлялось эквимолекулярное количество γ -хлоркротилсульфохлорида [1]. Реакционная смесь нагревалась 6—8 часов на водяной бане, после чего отфильтровывалась. Фильтрат промывался 5% раствором едкого натра, затем водой, сушился над хлористым кальцием, бензол отгонялся на водяной бане, остаток перегонялся в вакууме. В случае гваякола эфир закристаллизовывался в приемнике; он был перекристаллизован из этанола.

Взаимодействие сульфохлоридов со спиртами и фенолами в присутствии пиридина является одним из наиболее распространенных способов синтеза эфиров сульфокислот, причем либо к охлажденному раствору гидроксильного соединения в пиридине прибавляется сульфохлорид, либо к смеси гидроксильного соединения и сульфохлорида—пиридин. В случае наших эфиров лучшие результаты дает второй вариант.

К охлажденной льдом смеси гидроксилсодержащего соединения и небольшого избытка сульфохлорида (до 20%) прибавлялся 3—4 кратный избыток пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре на двое суток, после чего сливалась в разбавленную соляную кислоту (в воду—в случае 8-оксихинолина). Кристаллические при комнатной температуре сульфозфиры при этом выпадали в виде осадка, который промывался водой и перекристаллизовывался из этанола или метанола. Жидкие сульфозфиры экстрагировались эфиром и после отгонки растворителя перегонялись в вакууме.

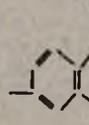
Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Взаимодействие фенилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты со спиртовым едким кали. К раствору 4 г едкого кали в 25 мл этанола прибавлялось 4 г фенилового эфира. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 10 часов, после чего отфильтровывалась через горячий фильтр. Вес осадка 0,8 г (теоретическое количество KCl в случае полного дегидрохлорирования—1,2 г). Из фильтрата, после охлаждения, выпали бесцветные кристаллы—0,6 г. Вещество при нагревании разлагается не плавясь; содержит следы хлора; найдено %: S 17,25, вычислено для продукта дегидрохлорирования γ -хлоркротилсульфоната калия $C_6H_5O_3SK$ %: S 18,60.

Фильтрат отгонялся на водяной бане для удаления спирта, остаток нейтрализовывался разбавленной соляной кислотой, промывался водой и экстрагировался эфиром; эфирный экстракт после сушки над сернокислым натрием отгонялся на водяной бане. Остаток (~1 г) имел характерный запах фенола. Реакция с пикриновой кислотой проведена в условиях, описанных для фенола [7]. Полученный осадок

Таблица 1

Характеристика эфиров $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{OR}$

№ пп	R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		% S	
							найдено	вычислено*	найдено	вычислено
1		49,3	—	171—172 (8 мм)	1,5330	1,2851	59,63	58,88	12,71	12,98
2		19,4	46—49	207—211 (10 мм)	—	—	—	—	11,40	11,57
3		31,3	—	197—200 (5 мм)	1,5562	1,4069	66,61	65,08	11,14	10,97
4		42,7	—	180—185 (4 мм)	1,5495	1,4035	63,73	63,75	11,48	11,38
5		73,0	55—56	—	—	—	—	—	11,05	10,79
6		70,2	92—93	—	—	—	—	—	15,04	15,42
7		51,1	55—56	—	—	—	—	—	10,45	10,75
8		71,9	129—130	—	—	—	—	—	9,80	9,74
9	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	24,7	—	162—163 (6 мм)	1,4430	1,3620	49,83	48,87	13,58	13,73

* Инкремент для группы SO_2O взят 9,7 на основании данных Уитмора и Ландо [8].

после перекристаллизации из хлороформа плавился при 90—91° (т. пл. пикрата фенозола).

Изучение акарицидных свойств эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты. Акарицидные свойства этих эфиров изучались в лабораторно-полевых условиях осенью 1956 года в Аштаракском районе Армянской ССР. Кусты хлопчатника сорта 108 Ф, зараженные паутинным клещиком (*Tetranychus urticae* Koch), опрыскивались водными эмульсиями эфиров, приготовленными разведением водой концентрата эмуль-

сии, которая в случае фенилового, *o*-нитро- и *p*-хлорфенилового, β -хлорэтилового эфиров и эталона (*p*-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты) имела следующий состав: 65% эфира, 20% зеленого масла, 15% эмульгатора ОП-10, а в случае остальных эфиров—12, 60 и 28% соответственно (эти эфиры относительно меньше растворяются в зеленом масле).

Результаты испытаний помещены в таблице 2.

Таблица 2

Акарицидные свойства эфиров γ -хлоркрогилсульфокислоты
($R=CH_2-CCl=CH-CH_3$)

№ пп	Строение эфира	Концентрация активного начала в %	Смертность паутинного клещика через 48 часов в %	
			имаго	личинки
1		0,65 0,325	81,8 11,9	58,3 9,4
2		0,12 0,06	70,3 54,3	65,8 66,6
3		0,65 0,325	26,9 20,0	23,0 47,2
4		0,65 0,325	88,1 82,5	77,1 67,9
5		0,12 0,06	34,1 45,3	38,3 40,6
6		0,12 0,06	51,1 59,8	66,6 49,4
7		0,12 0,06	66,6 42,2	78,4 45,8
8		0,12 0,06	87,5 20,1	82,4 18,2
9	$RSO_2OCH_2CH_2Cl$	0,65 0,325	76,0 21,2	16,1 7,7
10		0,65 0,325	98,2 79,3	95,4 81,5
11	Контроль	—	4,2	0,0

В ы в о д ы

1. Синтезирован ряд эфиров γ -хлоркротилсульфоокислоты и изучены некоторые их химические свойства.

2. Показано, что из синтезированных эфиров наиболее активны в качестве акарицидов *n*-хлорфениловый и 4-метил-7-кумариловый эфиры.

Химический институт АН АрмССР

Институт земледелия МСХ АрмССР

Поступило 4 V 1957

Հ. Յ. Մառյան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ռ. Մ. Հովհաննիսյան, Ա. Կ. Ուստյան ZBSUՋՈՏՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՒՅՖՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում I: γ -Քլորկրոտիլսուլֆոթթթի մի շարք էսթերների սինթեզը և ակտիցիդային հատկությունները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ արոմատիկ սուլֆոթթթուների էսթերների շարքում հայտնաբերված են բազմաթիվ միացություններ, որոնք ունեն ակտիցիդային ակտիվություն: Արիֆատիկ սուլֆոթթթուների էսթերներն այդ տեսակետից չեն ուսումնասիրված և ընդհանրապես այդ շարքից նկարագրված են սակավաթիվ ներկայացուցիչներ:

Ներկա աշխատության նպատակն է եղել սինթեզել արիֆատիկ սուլֆոթթթուներից մեկի՝ γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթի մի շարք էսթերներ, որոնք պարունակեն հայտնի ինսեկտաֆունգիցիդների համար բնորոշ ակտիվ խմբեր և ուսումնասիրել նրանց ակտիցիդային հատկությունները:

Առաջներում մեր նկարագրած հեշտ մատչելի γ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի հետ հիմքերի ներկայությամբ ֆենոլի, գլյալալոլի, օ-նիտրոֆենոլի, պ-քլորֆենոլի, β -նաֆթոլի, հիդրոխինոնի, 8-օքսիխինոլինի, 4-մեթիլ-7-օքսիկումարինի և էթիլնեքլորֆորմիլի փոխադարձ ներգործությամբ ստացել ենք համապատասխան էսթերները: Այդ էսթերների քիմիական հատկություններն ուսումնասիրել ենք հիմնականում ֆենիլէսթերի օրինակի վրա: Ճույց է տրված, որ սպիրտային կծու կալիումի ազդեցությամբ այդ միացությունը ճեղքվում է, առաջացնելով γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթի կալիումական աղի դեհիդրոքլորման պրոդուկտը և ֆենետոլ: 20%-նոց ազոտական թթվով օքսիդացնելիս առաջանում է խինոն, որի գոյացումը կարելի է բացատրել էսթերի ճեղքմամբ և ստացված ֆենոլի օքսիդացումով:

Ստացված γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթի էսթերների ակտիցիդային հատկությունների նախնական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ հատկապես ակտիվ են պ-քլորֆենիլ- և 4-մեթիլ-7-կումարիլէսթերները:

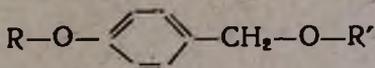
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 6, № 5 — 6, 107 (1953).
2. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, Труды НИУИФ, 154, 168 (1955).
3. W. D. Harris, H. D. Tate, Ам. пат., 2,485,095; [С. А., 44, 2169 (1950)].
4. Г. Шрадер, Успехи химии, 22, 712 (1953); E. F. Tashenberg, J. Econ. Entomol., 46, 394 (1953).
5. J. Ferns, A. Lapworth, J. Chem. Soc., 101, 279 (1912).
6. R. Otto, Ber., 19, 1832 (1886).
7. O. L. Baril, G. A. Megrdichian, J. Am. Chem. Soc., 58, 1415 (1936).
8. W. F. Whitmore, E. F. Landau, J. Am. Chem. Soc., 68, 1797 (1946).

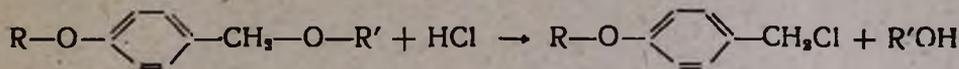
А. А. Ароян и С. Г. Титанян

Синтез и хлорметилирование некоторых эфиров фенола и орто-крезола

В предыдущих работах [1,2] было показано, что 4-алкоксибензил-алкиловые эфиры со следующей общей формулой:



в хлорметилирующей среде действием хлористого водорода расщепляются с образованием соответствующих 4-алкоксибензилхлоридов и спиртов:



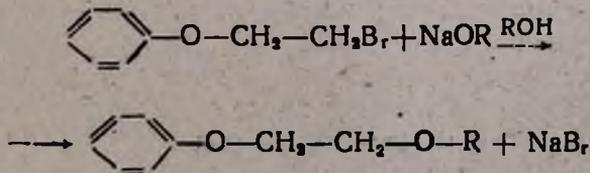
Эфиры же с формулой $R-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$

несмотря на наличие алифатического эфирного кислорода, хлорметируются нормально, с образованием соответствующих 4-(β-алкокси-этокси) бензилхлоридов.

Было выяснено также, что введение метокси- и этоксигрупп в алифатическую часть эфиров фенола, несмотря на общее увеличение алифатического радикала, не затрудняет, а до некоторой степени облегчает реакцию. Введение же хлора и брома, наоборот, затрудняет ее.

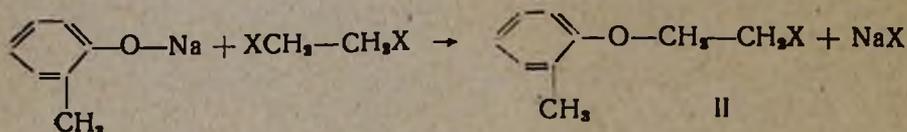
С целью выяснения вопроса насколько указанные наблюдения являются общими, мы наметили синтез и исследование реакции хлорметилирования некоторых β-алкоксиэтилфениловых эфиров с высшими алкильными радикалами.

Синтез указанных эфиров был осуществлен взаимодействием β-бромэтилфенилового эфира с алкоголями натрия в среде соответствующих спиртов:

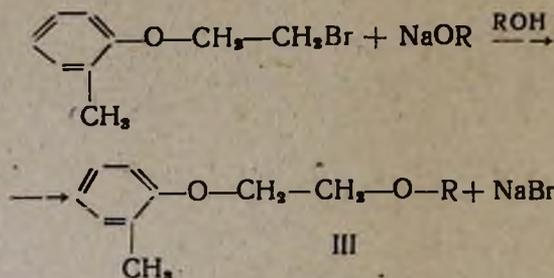


где $R=C_2H_5$, $iso-C_3H_7$, C_4H_9 , $iso-C_4H_9$, $iso-C_5H_{11}$.

Наряду с этим, мы сочли интересным исследовать будут ли соблюдаться указанные закономерности при хлорметилировании соответствующих эфиров других фенолов. Поэтому, в качестве объекта исследования были выбраны β -галоид- и β -алкоксиэтил-орто-толиловые эфиры. Синтез этих соединений проводился по следующей схеме:



где $X=Cl$ и Br



где $R=CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , $iso-C_4H_9$, $iso-C_5H_{11}$.

Вначале хлорметилирование эфиров типа I и III было проведено в условиях, описанных для алкиловых эфиров [3, 4] фенола и орто-крезола, в которых алкил соответствовал радикалу R. Выяснилось, что несмотря на [наличие алифатического эфирного кислорода эти соединения в хлорметилирующей среде не расщепляются, а реагируют нормально с образованием соответствующих хлорметилпродуктов.

Результаты дальнейших исследований показали, что у этих эфиров также введение $-O-CH_2-CH_2-$ группы в алифатическую часть эфиров фенола и орто-крезола облегчает течение реакции. Это особенно отчетливо наблюдается у эфиров с небольшими алкоксильными (метокси-, этокси-) радикалами. Поэтому, для хлорметилирования указанных эфиров с хорошими выходами необходимы более мягкие условия реакции. Влияние высших алкоксильных групп на течение реакции выражается в том, что их хлорметильные производные получают с более высокими выходами и исходного непрореагировавшего продукта получается меньше.

При проведении реакции с эфирами орто-крезола типа II в условиях хлорметилирования соответствующего алкилового (этилового) эфира продукты реакции получают с довольно низкими выходами. В этом случае для получения хороших выходов необходимо уве-

личение количества формалина и соляной кислоты, а также удлинение времени реакции. Из этого следует, что хлорметилирование эфиров орто-крезола также, как и соответствующих эфиров фенола, затрудняется введением галоида в их алифатическую часть.

Экспериментальная часть

β-Хлорэтил-орто-толиловый эфир. В полулитровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 100 мл этилового спирта, 33,6 г (0,6 моля) измельченной гидроокиси калия и 54 г (0,5 моля) орто-крезола; смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до растворения гидроокиси калия. Затем приливают 99 г (1 моль) дихлорэтана и реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 25—30 часов. Продолжая перемешивание, отгоняют спирт и непрореагировавший дихлорэтан. По охлаждении остаток сливают в 100 мл воды, образовавшийся маслянистый слой отделяют, водный—экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают 50 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия, затем водой и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. *β-Хлорэтил-орто-толиловый эфир* перегоняется при 91—92°/7 мм. Выход 39 г (45,7%); d_4^{20} 1,1085; n_D^{20} 1,5280; M_{RD} найдено 47,34, вычислено 46,67.

Найдено %: Cl 20,66

$C_9H_{11}ClO$. Вычислено %: Cl 20,82.

β-Бромэтил-орто-толиловый эфир. В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 93 г бромистого этилена и 41,7 г орто-крезола. При перемешивании реакционную смесь нагревают до кипения и через капельную воронку постепенно, в течение одного часа, приливают раствор 15 г едкого натра в 50 мл воды. Затем содержимое колбы, при перемешивании, кипятят в течение 5 часов, охлаждают до комнатной температуры, отделяют маслянистый слой, водный экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты промывают 10%-ным раствором едкого натра, водой и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. *β-Бромэтил-орто-толиловый эфир* перегоняется при 100—104°/7 мм. Выход 43 г (53,6%).

β-Алкоксиэтилфениловые и β-алкоксиэтил-орто-толиловые эфиры. В 250 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 100 мл соответствующего абсолютного спирта и мелкими кусками прибавляют 6,9 г (0,3 г-ат) металлического натрия. При необходимости (в случае высокомолекулярных спиртов) колбу нагревают на водяной бане до полного растворения натрия и, прибавляя 0,2 моля *β-бромэтилфенилового* или *β-бромэтил-орто-толилового эфира*, нагревание продолжают на водяной бане в течение 5—6 часов.

По охлаждению к реакционной смеси (при получении эфиров с небольшими радикалами предварительно отгоняют большую часть спирта) прибавляют 100 мл воды и образовавшийся слой экстрагируют эфиром, сушат над обезвоженным сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы синтезированных β -алкоксиэтилфениловых и β -алкоксиэтил-орто-толиловых эфиров приведены в таблицах 1 и 2.

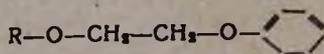
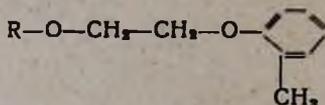


Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
						найдено	вычислено
C ₂ H ₅ —	58,3	112—113	9	0,9878	1,4950	53,13	52,68
изо-C ₂ H ₅ —	57,2	107—103	9	0,9947	1,4958	52,82	52,68
C ₄ H ₉ —	60,1	122—123	9,5	0,9857	1,4930	57,28	57,30
изо-C ₄ H ₉ —	55,8	117—118	9,5	0,9704	1,4930	58,09	57,30
изо-C ₈ H ₁₁ —	56,0	130—131	9,5	0,9700	1,4880	61,78	61,92

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
						найдено	вычислено
CH ₃ —	62,2	93—94	7	1,0119	1,5052	48,65	48,06
C ₂ H ₅ —	65,5	98—99	7	0,9882	1,4994	53,50	52,68
C ₄ H ₉ —	53,8	116—117	7	0,9852	1,4970	61,77	61,92
изо-C ₄ H ₉ —	56,7	110—111	7	0,9753	1,4940	62,08	61,92
изо-C ₈ H ₁₁ —	50,4	125—126	7	0,9547	1,4900	67,22	66,54

Хлорметилирование β -алкоксиэтилфениловых и β -алкоксиэтил-орто-толиловых эфиров

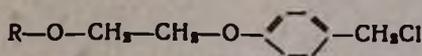
Метод А. Смесь 0,1 моля β -алкоксиэтил-орто-толилового эфира, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл бензола при энергичном перемешивании и охлаждении при 0—1° насыщают хлористым водородом, к ней прибавляют 8 мл 40% формалина, 40 мл концентрированной соляной кислоты и при комнатной температуре перемешивают в течение двух часов. Затем бензольный слой 2—3 раза промывают ледяной водой, оставляют несколько часов, декантируют и после отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме.

Метод Б. Смесь, состоящую из 0,1 моля β -алкоксиэтилфенолового эфира, 50 мл соляной кислоты и 30 мл бензола, при энергичном перемешивании и охлаждении при 0—1°, насыщают хлористым водородом, к ней прибавляют 12 мл формалина и при комнатной температуре перемешивают 3 часа. Дальнейшую обработку проводят так, как описано при методе А.

Метод В. Смесь 0,1 моля замещенного эфира фенола или орто-крезола, 50 мл концентрированной соляной кислоты, 16 мл формалина и 30 мл бензола при энергичном перемешивании и охлаждении при 0—1° насыщают хлористым водородом и перемешивают при комнатной температуре в течение 4—5 часов. Дальнейшую обработку проводят аналогично приведенному описанию в методе А.

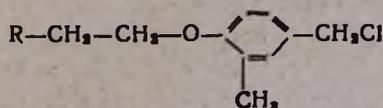
Некоторые физико-химические константы, выходы и данные элементарного анализа полученных хлорметилпроизводных приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ % Cl		Метод получения
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C ₂ H ₅ —	71,4	150—152	9	,0915	1,5230	63,95	62,17	15,33	15,53	Б
изо-C ₃ H ₇ —	72,2	146—148	9	,0343	1,5210	64,17	62,17	15,40	15,53	Б
C ₄ H ₉ —	75,5	153—155	8	,0726	1,5144	68,10	66,78	15,03	14,64	В
изо-C ₄ H ₉ —	78,3	142—143	7,5	1,0527	1,5094	68,83	66,78	15,05	14,64	В
изо-C ₈ H ₁₁ —	76,4	151—152	7	1,0353	1,4990	72,72	71,40	13,09	13,22	В

Таблица 4



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ % Cl		Метод получения
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Cl	62,5	133—135	8	плавится при 29—31°				32,14	32,42	В
Br	60,2	148—149	8	1,4105	1,5658	60,92	60,25	43,71	43,82	В
CH ₃ O—	71,5	135—137	9	1,1347	1,5320	58,56	57,55	16,61	16,55	А
C ₂ H ₅ O—	70,4	139—140	9	1,1026	1,5220	63,19	62,17	15,37	15,53	А
C ₄ H ₉ O—	72,5	153—154	7,5	1,0723	1,5170	72,33	71,40	13,71	13,85	В
изо-C ₄ H ₉ O—	71,2	151—153	7,5	1,0646	1,5139	72,52	71,40	13,87	13,85	В
изо-C ₈ H ₁₁ O—	69,5	159—160	7,5	1,0387	1,5108	77,97	76,02	13,09	13,12	В

Выводы

1. Синтезирован ряд β -алкоксиэтиловых эфиров фенола, а также ряд β -алкоксиэтиловых и β -галлоидоэтиловых эфиров орто-крезола.

2. Изучена реакция хлорметилирования синтезированных соединений. Разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 60—75% выходами.

3. Показано, что, как и в ряду эфиров фенола, хлорметилирование соответствующих эфиров орто-крезола затрудняется введением галлоида в алифатическую часть. Наличие $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ группы в алифатической части эфиров фенола и орто-крезола, несмотря на общее увеличение алифатического радикала, не затрудняет хлорметилирования.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова
Кафедра органической химии

Поступило 10 V 1957

Հ. Ս. Հարոյան և Ս. Հ. Յիտանյան

ՖԵՆՈԼԻ ԵՎ ՕՐԹՈ-ԿՐԵՉՈԼԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նպատակ ունենալով պարզել, թե ի՞նչ չափով ընդհանուր են մեր նախորդ աշխատանքների ընթացքում դիտված մի քանի օրինաչափությունները, մենք որոշեցինք սինթեզել ավելի մեծ ռադիկալներ ունեցող β -ալկոքսիէթիլֆենիլ-, ինչպես նաև կրեզոլի որոշ β -հալոգենաէթիլ- ու β -ալկոքսիէթիլ-էթերներ և ուսումնասիրել նրանց քլորմեթիլման ռեակցիան:

β -Ալկոքսիէթիլֆենիլ-էթերներ (I) սինթեզված են β -բրոմէթիլֆենիլ-էթերից և նատրիումի արկոհոլատներից՝ համապատասխան սպիրտի միջավայրում: Նման ձևով սինթեզված են նաև β -ալկոքսիէթիլ-օ-տոլիլ-էթերները (III):

Հալոգենաէթիլ-օ-տոլիլ-էթերները (II) ստացել ենք նատրիումի օ-կրեզոլատի և էթիլեններկհալոգենիդի փոխադարձ ներգործության միջոցով:

Սինթեզված բոլոր էթերների քլորմեթիլումը կատարել ենք ֆորմալինի և քլորաջրածնի միջոցով, բենզոլի միջավայրում: I և III տիպի էթերների քլորմեթիլման ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ այստեղ նույնպես ֆենոլի և օ-կրեզոլի էթերների ալիֆատիկ մասում $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ խմբի մուտքը հեշտացնում է ռեակցիայի ընթացքը: Այդ հատկապես խիստ կերպով նկատվում է մեթօքսի և էթօքսի խումբ պարունակող էթերների քլորմեթիլման ժամանակ:

օ-Կրեզոլի II տիպի էթերների քլորմեթիլումը համապատասխան ալիլ-էթերի (էթիլ-էթերի) քլորմեթիլման պայմաններում կատարելիս քլորմեթիլ պրոդուկտներն ստացվում են անհամեմատ ցածր ելքերով: Լավ ելքեր ապահովելու համար այստեղ անհրաժեշտ է մեծացնել ֆորմալինի և աղաթթվի տեսակը, ինչպես նաև ռեակցիայի տեղողությունը: Այդ նշանակում է, որ օ-կրե-

զուրի Էթերների դեպքում ևս Էթերի ալիֆատիկ մասում հալոգենի մուտքը դժվարացնում է ռեակցիան:

Սինթեզել ենք ֆենոլի β -ալիլօքսիէթիլ- և օ-կրեզոլի β -ալիլօքսիէթիլ- ու հալոգենաէթիլ-Էթերներ (աղյուսակ 1 և 2): Ուսումնասիրել ենք ալիլ Էթերների քլորմեթիլման ռեակցիան: Մշակել ենք մի մեթոդ, որը հնարավորութիւն է տալիս ստանալ համապատասխան քլորմեթիլ-ածանցյալներ 60—75⁰/₀ էլքերով (աղյուսակ 3 և 4): Ցույց ենք տվել, որ Ինչպես ֆենոլի Էթերների դեպքում, օ-կրեզոլի համապատասխան Էթերների շարքում ևս Էթերների ալիֆատիկ մասում հալոգենի մուտքը դժվարացնում է քլորմեթիլման ռեակցիան, մինչդեռ —O—CH₂—CH₂— խմբի մուտքը, չնայած ալիֆատիկ ռադիկալի ընդհանուր մեծացմանը, մասամբ հեշտացնում է այն:

ЛИТЕРАТУРА

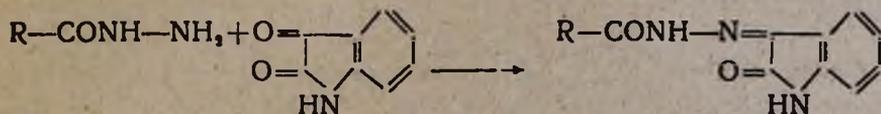
1. А. А. Ароян, С. Г. Титанян и М. Г. Геворкян, Научные труды Ереванского гос. ун-та им. В. М. Молотова (серия хим.), 53, 53 (1956).
2. А. А. Ароян, там же, 44, 55 (1954).
3. А. Л. Минджоян и А. А. Ароян, там же, 36, 21 (1952).
4. А. Л. Минджоян и А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕГ наук, 8, № 6, 29 (1955).

А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и С. П. Эмкеджян

Замещенные гидразиды β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты

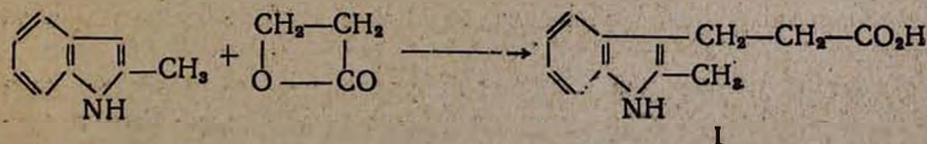
Среди органических соединений различных классов, обладающих антитуберкулезной активностью, в последние годы приобрели большое значение гидразиды карбоновых кислот. К числу соединений этого ряда принадлежат наиболее активные противотуберкулезные препараты—изониазид, фтивазид, сализид и др. За сравнительно короткое время синтезированы и изучены гидразиды и замещенные гидразиды очень большого числа органических кислот различного состава и строения. Рассмотрение имеющегося материала приводит к заключению [1], что наиболее перспективными соединениями этого ряда являются гидразиды гетероциклических кислот.

В литературе имеются некоторые сведения о гидразидах и гидразонах соединений индольного ряда. В большинстве этих веществ индольное ядро содержится в гидразоновой части молекулы; конденсацией гидразидов некоторых кислот с изатином и 5-бромизатином Бью-Хой и сотрудники [2] получили ряд N-(2-кето-индолиден-3)-гидразидов алифатических, ароматических и гетероциклических кислот

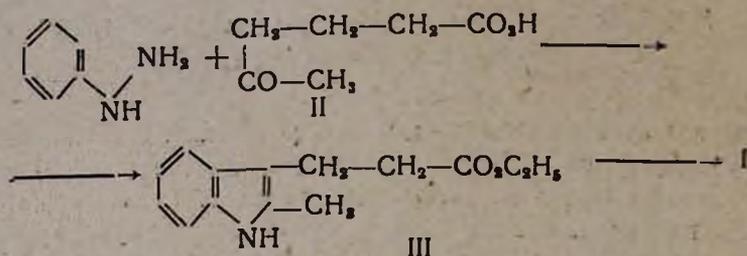


Соединение, содержащее индольное ядро в кислотно-гидразидовой части молекулы—гидразид индолил-3-уксусной кислоты—было синтезировано Ейлем и сотрудниками [1]. Однако в приведенных работах нет никаких данных о биологических свойствах указанных соединений.

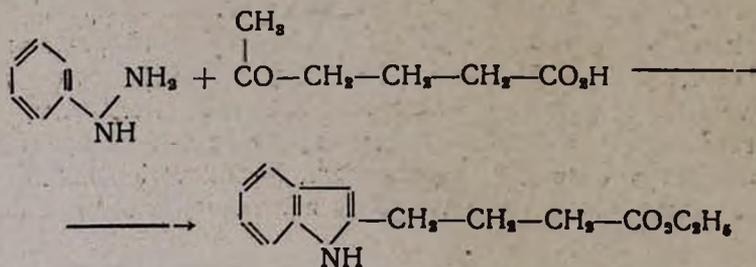
С целью получения дополнительного материала, характеризующего гидразиды индолил-жирных кислот в качестве антитуберкулезных соединений, синтезированы некоторые замещенные гидразиды β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты (I). Эта кислота была ранее получена Гарлей-Масоном [3] присоединением пропиолактона к 2-метилиндолу



Применение реакции Фишера дало бы возможность получить кислоту (I) с использованием более доступных исходных веществ — γ -бутироил-фенилгидразина и γ -ацетилмасляной кислоты (II). Действительно, опыт показал, что при взаимодействии указанных компонентов в спиртовом растворе серной кислоты этиловый эфир продукта конденсации (III) получается с выходами, достигающими 71–72%.



Реакция Фишера до настоящего времени не проводилась с γ -ацетил-жирными кислотами; поэтому следовало считаться с возможностью иного протекания реакции с образованием эфира изомерной γ -(индолил-2)-масляной кислоты.



Однако приведенная выше схема реакции казалась более вероятной так как аналогичные реакции конденсации фенилгидразина с ближайшими гомологами γ -ацетилмасляной кислоты — левулиновой и δ -ацетилвалериановой кислотами происходят за счет соседней с карбонилем метиленовой (а не метильной) группы, с образованием 2-метилиндолил-3-уксусной [4] и, соответственно, γ -(2-метилиндолил-3)-масляной [5] кислот.

Строение эфира (III) было подтверждено его гидролизом; продукт гидролиза был идентичен β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоте (I), описанной Гарлей-Масоном [3].

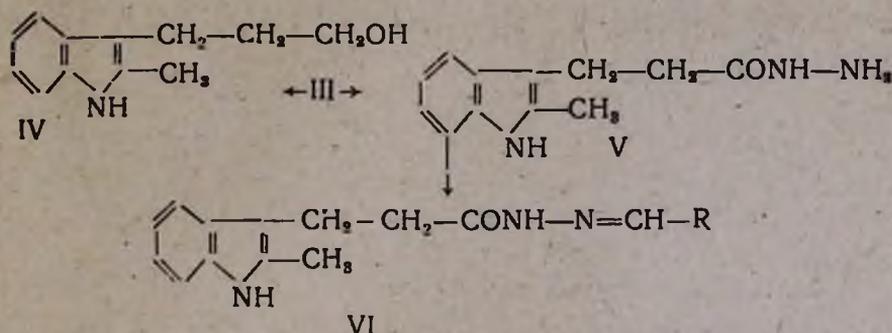
Таким образом, взаимодействие γ -ацетилмасляной кислоты с фенилгидразином протекает в соответствии с закономерностью, установленной для других ω -ацетил-жирных кислот; конденсация с ароматическим ядром происходит за счет смежной с карбонилем метиленовой группы.

Кислота (I) является гомологом природного стимулятора роста растений — гетероауксина; поэтому представлялось интересным опреде-

ление биологических свойств этого вещества. Предварительное испытание, выполненное в лаборатории фармакологии и физиологии растений нашего Института З. В. Маршавиной, показало, что кислота (I) обладает активностью, свойственной гетероауксину, но выраженной в меньшей степени. Последнее наблюдение соответствует литературным данным, согласно которым замещение в индольном ядре снижает активность гетероауксина и его аналогов [5, 6].

Эфир (III) был восстановлен натрием и спиртом в соответствующий спирт (IV), являющийся гомологом триптофала.

Взаимодействием эфира (III) с избытком гидрата гидразина в спиртовом растворе с выходом в 86% получен гидразид β-(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты (V). Конденсация гидразида (V) с ароматическими альдегидами производилась путем нагревания эквимолекулярных количеств компонентов в водно-спиртовой среде



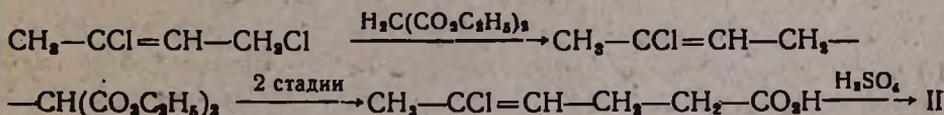
Получены гидразоны (VI) бензальдегида, салицилового альдегида, ванилина, *n*-диметиламинобензальдегида и *o*-формилфеноксисуксунной кислоты; выходы их колеблются в пределах 64—95%. Получен также продукт конденсации гидразида (V) с изатином, содержащий в молекуле два индольных ядра.

Элементарные анализы выполнены в аналитической лаборатории нашего Института С. Н. Тонакян и Р. А. Мегроян.

Результаты биологического исследования синтезированных соединений будут опубликованы позже.

Экспериментальная часть

Исходная γ-ацетилмасляная кислота получена из 1,3-дихлорбутена-2 по следующей схеме [7]:



Этиловый эфир β-(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты (III). Смесь 17 г γ-ацетилмасляной кислоты (т. кип. 126—130° при 5 мм), 18,9 г солянокислого фенилгидразина, 95 мл безводного спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятится на водяной бане с обратным холодильником 3,5 часа. После охлаждения раствор отфильтрован от выделившегося осадка и последний трижды промыт небольшими порциями безводного спирта. Высушенный осадок соли весил 4,3 г. Темноокрашенный фильтрат слит на 300 мл воды, выделившееся масло с помощью эфира отделено от водного слоя, последний экстрагирован двумя порциями эфира, присоединенными к основному раствору. Эфирный раствор промыт разбавленной щелочью, затем водой и высушен сернокислым натрием. Темнокрасное масло, оставшееся после удаления растворителя, перегнано в вакууме. Получено 21,8 г (72,2% теоретического количества) эфира (III) в виде вязкого светложелтого масла с т. кип. 188—190° при 5 мм. При стоянии вещество темнеет. d_4^{20} 1,0999; n_D^{20} 1,5620; M_{RD} найдено 68,19, вычислено 68,35.

Найдено %: С 72,63; Н 7,41; N 6,31

$C_{14}H_{17}O_2N$. Вычислено %: С 72,36; Н 7,42; N 6,11.

Пикрат темнокрасного цвета, полученный в бензольном растворе и перекристаллизованный из спирта, плавится при 84—85°.

Найдено %: N 12,42

$C_{20}H_{20}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,17.

β-(2-Метилиндолил-3)-пропионовая кислота (I). Смесь 10,2 г эфира (III) и 36 мл 10% раствора едкого кали в метиловом спирте кипятится на водяной бане с обратным холодильником в течение двух часов. После охлаждения в колбу влило 45 мл воды и метиловый спирт полностью отогнан. Щелочной раствор для удаления неомылившихся примесей промыт небольшим количеством эфира и затем прокипячен (5 минут) с животным углем. При подкислении отфильтрованного раствора выделилось вязкое масло, при растирании стеклянной палочкой быстро закристаллизовавшееся. Вещество отсосано, промыто водой и высушено в эксикаторе. Получено 8 г (90% теоретического количества) светлосерого порошка. После перекристаллизации из бензола кислота (I) получена в виде бесцветных игл с т. пл. 138° (для кислоты (I) в литературе [3] указана т. пл. 138°). При стоянии на воздухе вещество приобретает фиолетовую окраску.

Найдено %: С 71,09; Н 6,29; N 7,05

$C_{13}H_{15}O_2N$. Вычислено %: С 70,93; Н 6,40; N 6,89.

2-Метил-гомотриптофол (IV). В кипящий раствор 42 г эфира (III) в 250 мл безводного спирта, нагреваемый на масляной бане (начальная температура бани 120°), небольшими кусками внесено через холодильник 32 г натрия; к концу прибавления натрия температура бани, постепенно повышаемая, доведена до 140°. После растворения

всего натрия и охлаждения реакционной смеси в колбу постепенно влито 200 мл воды и спирт отогнан в вакууме водоструйного насоса. Маслянистый продукт восстановления с помощью эфира отделен от водного слоя, последний экстрагирован еще двумя порциями эфира, соединенный эфирный раствор промыт небольшим количеством воды и высушен серноокислым натрием.

При подкислении водного щелочного раствора соляной кислотой выделилось масло, вскоре закристаллизовавшееся. Вещество отсосано, промыто водой и высушено на воздухе; получено 18,2 г образовавшейся вследствие гидролиза исходного эфира неочищенной β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты. После удаления эфира оставшееся масло перегнано в вакууме. Получено 14 г (40,7% теоретического количества) светложелтого, очень густого, в холодном состоянии нетекучего масла с т. кип. 190—192° при 4 мм.

Найдено %: С 75,99; Н 8,15; N 7,40

$C_{12}H_{16}ON$. Вычислено %: С 76,18; Н 7,93; N 7,40.

Пикрат красного цвета (из спирта) плавится при 94—95°.

Найдено %: N 13,35

$C_{18}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,39.

Гидразид β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты (V). Раствор 40 г эфира (III) и 40 г 85% гидрата гидразина в 160 мл метилового спирта кипятился на водяной бане с обратным холодильником в течение 12 часов. После отгонки от реакционной смеси большей части (около 100 мл) метилового спирта, оставшийся раствор слит на 300 мл воды. Выделилось масло, образовавшее эмульсию и при стоянии закристаллизовавшееся. Вещество отфильтровано, вновь растворено в небольшом количестве метилового спирта, из отфильтрованного раствора осаждено водой, отсосано и высушено на воздухе. Получено 32,7 г (86,9% теоретического количества) бесцветных листочков с т. пл. 66—67°. Вещество хорошо растворимо в спирте и горячей воде, нерастворимо в холодной воде и в эфире.

Найдено %: С 66,28; Н 7,17; N 19,42

$C_{12}H_{16}ON_2$. Вычислено %: С 66,35; Н 6,91; N 19,35.

Хлоргидрат—бесцветные кристаллы (из спирта) с т. пл. 197—198° (с разложением).

Найдено %: Cl 14,21

$C_{12}H_{16}ON_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 13,81.

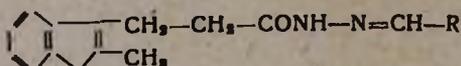
N-Замещенные гидразиды β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты (VI). Смесь 3 г (~0,014 моля) гидразида (V), 0,014 моля свежее-перегнанного или перекристаллизованного альдегида и 60 мл 50% спирта кипятилась на водяной бане с обратным холодильником в течение 3 часов.

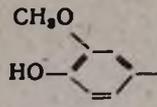
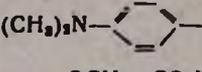
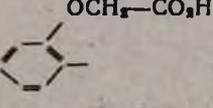
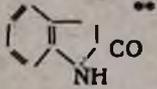
При получении замещенного гидразона бензальдегида от реакционной смеси отгонялась половина взятого количества спирта и оста-

ток разбавлялся 60 мл воды; выделялось желтоватое масло, быстро кристаллизующееся.

Во всех остальных случаях в колбе образовывался осадок продукта реакции, который после охлаждения смеси отфильтровывался и промывался небольшим количеством 50% спирта. Гидразиδο-гидразоны очищались перекристаллизацией из спирта.

Выходы полученных соединений и результаты элементарных анализов приведены в таблице.



VI R=	Выход в %	Т. пл. в °C	Найдено в %			Вычислено в %		
			С	Н	N	С	Н	N
	64	148	74,73	6,28	13,80	74,75	6,23	13,77
 ОН	95,6	159—160	67,11	6,56	12,55	67,25	6,17	12,04
 CH ₂ O НО	78,3	219	68,22	5,70	11,71	68,37	5,98	11,96
 (CH ₃) ₂ N	72,9	201—202	72,44	7,00	16,36	72,41	6,89	16,09
 OCH ₂ -CO ₂ H	73,4	227—228*	66,53	5,62	11,08	66,49	5,54	11,21
 NH CO	76,4	244—245*	69,34	5,39	16,35	69,36	5,20	16,18

* Вещество плавится с разложением.

** В отличие от других гидразиδο-гидразонов, представляющих собой бесцветные вещества, это соединение окрашено в желтый цвет.

В ы в о д ы

1. Установлено, что γ-ацетилмасляная кислота, подобно прочим ω-ацетил-жирным кислотам, при взаимодействии с фенилгидразином конденсируется с ароматическим ядром за счет смежной с карбонил-ом метиленовой группы, образуя эфир β-(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты.

2. Восстановлением указанного эфира получен 2-метил-гомотриптофол.

3. Конденсацией гидразида той же кислоты с ароматическими альдегидами и изатином синтезирован небольшой ряд замещенных гидразонов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 IV 1957

Ս. Լ. ՄՆՁՈՅԱՆ, Գ. Յ. ԹԱՂԱՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ԷՐԱՆԵՐՅԱՆ

β-(2-ՄԵԹԻԼԻՆԴՈԼԻԼ-3)-ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՅՎԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՍԾ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդը և նրա մի քանի տեղակալված ածանցյալներն իրենց հակապալարախտային բարձր ակտիվության շնորհիվ կիրառություն են գտել բժշկության մեջ: Հակապալարախտային ակտիվություն ունեցող նոր միացությունների որոնումները խթան հանդիսացան հետերոցիկլիկ ալլ կարբոնաթթուների հիդրազիդների և նրանց տարբեր ածանցյալների ներկայումս կատարվող լայն ուսումնասիրության:

Ներկա աշխատության մեջ նկարագրվում են ինդոլի հետերոցիկլիկ օղակը պարունակող β-(2-մեթիլլինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթվի մի քանի տեղակալված հիդրազիդներ, որոնց սինթեզել ենք նրանց բիոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով:

Նշանույթ հանդիսացող β-(2-մեթիլլինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթուն ստացված է ֆիշերի ռեակցիայով ֆենիլհիդրազինի և γ-ացետիլկարագաթթվի փոխադարձ ներգործությամբ: Ստացված պրոդուկտի կառուցվածքը ցույց է տալիս, որ ֆենիլհիդրազինի հետ γ-ացետիլկարագաթթվի կոնդենսումն ընթացում է ուրիշ ω-ացետիլ-ճարպաթթուների համար հաստատված օրինաչափության համաձայն՝ արոմատիկ կորիզի հետ կոնդենսում տեղի է ունենում ի հաշիվ կարբոնիլ խմբի հարևան մեթիլենային (և ոչ թե մեթիլ) խմբի: β-(2-Մեթիլլինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթվի էթիլէսթերի վերականգնումով ստացված է արիպտոֆոլի հոմոլոգ հանդիսացող γ-(2-մեթիլլինդոլիլ-3)-պրոպիլալկահոլը: Հիդրազինի հետ նույն էսթերի կոնդենսումով ստացված է ելանուրիթթվի հիդրազիդը. վերջինիս և բենզալդեհիդի, վանիլինի, պ-դիմեթիլամինոբենզալդեհիդի, օ-ֆորմիլֆենօքսիքացախաթթվի ու իզատինի փոխադարձ ներգործությամբ սինթեզված են համապատասխան տեղակալված հիդրազիդները:

Սինթեզված նյութերի կենսաբանական ուսումնասիրության արդյունքները կրապարակվեն հետագայում:

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Yale, K. Loses, J. Martins, M. Holsing, F. M. Perry, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 75, 1933 (1953).
2. Ng. Ph. Bui-Hoi, Ng. D. Xuong, Ng. H. Nam, F. Binon, R. Royer, J. Chem. Soc. 1953, 1358.
3. J. Harley-Mason, J. Chem. Soc., 1953, 2433.
4. E. Filscher, Ann., 236, 126 (1886); M. W. Bullock, S. W. Fox, J. Am. Chem. Soc., 73, 5155 (1951).
5. Н. Н. Суворов, В. К. Антонов, ДАН СССР, 84, 971 (1952).
6. C. Hansch, A. M. Muir, Plant Physiology, 25, 389 (1950), [С. А. 44, 9011с (1950)].
7. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, 17, 975 (1947).



ԻՎԱՆ ՆԻԿՈԼԱՅԵՎԻՉ ՆԱԶԱՐՈՎ

Սովետական քիմիական գիտությունը ծանր կորուստ կրեց: 1957 թ. հուլիսի 30-ին, 52-րդ տարում, մահացավ գիտության խոշորագույն գործիչներից մեկը՝ ականավոր քիմիկոս-ակադեմիկոս Ի. Ն. Նազարովը:

Ի. Ն. Նազարովը ծնվել է 1906 թվին: 1931 թվին ավարտել է Մոսկվայի Կ. Ա. Տիմիրյազևի անվան Գյուղատնտեսական ակադեմիան և 1934 թ. թեկնածուական դիսերտացիան պաշտպանելուց հետո աշխատում էր ՍՍՌԿ Գիտությունների ակադեմիայի Օրգանական քիմիայի ինստիտուտում, դեկավարելով նուրբ օրգանական սինթեզի լաբորատորիայի մեծ կոլեկտիվը:

Նազարովի շնորհիվ հիմնական հետազոտությունները նվիրված են ացետիլենի և նրա ածանցյալների քիմիային: Առանձնապես հիշատակության արժանի են վինիլէթինիլկարբինոլների ուղղությամբ կատարված աշխատանքները. այդ միացությունների պարզագույն ներկայացուցիչը, իր՝ Նազարովի առաջարկած մեթոդով ստացվում է գործարանային մասշտաբով և կոցնոդ նոր նյութեր պատրաստելու հիմք է հանդիսանում (Նազարովի «Կարբինոլային սուսինձ»): Վինիլէթինիլկարբինոլները չհագեցած միացությունների քիմիայի նոր գլուխ ստեղծելու հիմք ծառայեցին դիվինիլ և վինիլալիլկետոնների, իզոկումարոնների սինթեզը, դիենինների հիդրատացումը ցիկլոպենտենոնների փոխարկումը և այլն: Վերջին առակցիան հինգանդամանի օղակով բաղմազան միա- և բազմաօղակ միացությունների հեշտ ստացման մեծ հնարավորություններ ստեղծեց:

Նազարովի աշխատանքների մի ավել ընդարձակ խումբը նվիրված է ստեղծողներին ազգակից բազմաօղակ միացութունների սինթեզին: Իրականացված է անդրոստանի, հոմոնադրոստանի, էստրանի և սրանց հետերոցիկլիկ համամասների կմախքով ցիս-ցիս շարքի միացութունների լրիվ սինթեզը, որով ուղի է գծված ժամանակակից օրգանական քիմիայի հիմնական պրոբլեմներից մեկը՝ ստերոիդային միացութունների սինթեզը լուծելու համար:

Մեծ նվաճումների է հասել Նազարովի շվուան դիվինիլացետիլենի շարքի ածխաջրածինների հիդրատացմամբ ստացվող դիվինիլկետոնների հիման վրա հետերոցիկլիկ միացութունների սինթեզի բնագավառում: Առաջարկվել են մի ամբողջ շարք պիպերիդինային, պիրանային, թիոպիրանային և ֆուրանային միացութուններ սինթեզելու նոր, պարզ մեթոդներ: Ստացված այդ միացութուններից մի քանիսը ֆիզիոլոգիապես ակտիվ դուրս եկան: Այդ աշխատանքները հանգեցրին իր գործողութամբ մորֆինին գերազանցող և թունականութուն չունեցող թմրեցնող նոր միացության պրոմեդոլի սինթեզին: Գրոմեդոլը ներկայումս արտադրվում է արդյունաբերական մասշտաբով և լայնորեն գործադրվում է ՍՍՌՄ կլինիկաներում:

Կայցնող նոր նյութերի ստացման և ացետիլենի ու նրա ածանցյալների քիմիայի բնագավառում կատարած աշխատանքների համար Նազարովը երկու անգամ արժանացել է Ստալինյան մրցանակի:

Նազարովի աշխատանքներն իրենց նպատակասլացությամբ և թափով խոշոր ներդրում են ժամանակակից օրգանական քիմիայի մեջ:

Շատ բան է արել Նազարովը նաև գիտական կադրեր պատրաստելու ուղղությամբ: Նրա սաներին կարելի է հանդիպել ոչ միայն Մոսկվայում, այլև մեր երկրի բոլոր ռեսպուբլիկաներում, ինչպես և ժողովրդական դեմոկրատիայի երկրներում:

Նազարովը հրապարակել է ավելի քան 200 աշխատութուն և ստերոիդների քիմիայի վերաբերյալ մեծածավալ մենագրութուն:

Ի դեմս ակադեմիկոս Իվան Նիկոլանիչ Նազարովի սովետական գիտութունը կորցրեց ժամանակակից խոշորագույն օրգանիկ քիմիկոսներից մեկին:

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԸճՊԵԱՆՈՒՐ ԵՎ ՁԻՂԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՑ

Մ. Գ.	Մանվելյան, Տ. Վ. Իրմոյան և Ա. Գ. Սզանյան— Նատրիումի սիլիկատի լուծույթների էլեկտրահաղորչության ուսումնասիրությունը	226
Կ. Ա.	Կոստանյան— Հալված նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային աղաղիների էլեկտրահաղորչությունը	237
Վ. Գ.	Պեարոսյան— Դիէլեկտրական բեկասցումը և կորուսաները ալյումաֆոսֆատային աղաղիներում	247

ԱՆԱԼԻՏԻԿ և ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՑ

Ա. Վ.	Աբրահամյան— Հալված գերասուսերած, աղաղենման և վերաբյուրեղացրած բազալտների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում V: Հալված գերասուսերած և վերաբյուրեղացրած բազալտների շերտային հատկությունների ուսումնասիրությունը բարձր շերտատիճաններում	257
-------	--	-----

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՑ

Ա. Լ.	Մնջոյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան և Ն. Մ. Դիվանյան— Հետազոտություններ սեղաղալված քաղախաթթուների ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում X: β -Ալիլիմերկապատէթիլքաղախաթթուների գիալիլիմիդինաէթիլէսթերները	267
Հ. Տ.	Սոսյան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ռ. Մ. Հովնանցիոյան և Ա. Յ. Ուսոյան— Հետազոտություններ սուլֆոթթուների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում IX: Քլորհրոսիլոսուլֆոթթվի մի շարք էսթերների սինթեզը և սկարիցիզային հատկությունները	277
Ա. Հ.	Հարոյան և Ս. Հ. Տիտանյան— Ձեռնարկ և օրթո-կրեզոլի մի քանի էսթերների սինթեզն ու քլորմեթիլումը	283
Ա. Լ.	Մնջոյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան և Ս. Գ. Էքմեքչյան— β -(2-Մեթիլինդոլիլ-3)-պրոպիլոնաթթվի սեղաղալված հիդրադիզները	292

Իվան Նիկոլայիչ Նազարով՝	Մահաբուսական	299
-------------------------	------------------------	-----

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Общая и физическая химия

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и А. Г. Еганян—	Изучение электропроводности растворов силиката натрия	225
К. А. Костанян—	Электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии	237
В. П. Петросян—	Диэлектрическая поляризация и потери в алюмофосфатных стеклах	247

Неорганическая и аналитическая химия

А. В. Абрамян—	Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов.	
----------------	---	--

Сообщение V. Исследование термических свойств расплавленного пере-
охлажденного и перекристаллизованного базальтов при высоких темпе-
ратурах

257

Органическая химия

А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян и Н. М. Диванян—Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение X. Диалкиламнио-этиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот	267
Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганяян и А. К. Устян—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение I. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты	277
А. А. Ароян и С. Г. Титанян—Синтез и хлорметилирование некоторых эфиров фенола и орто-крезола	283
А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян и С. П. Экмакджян—Замещенные гидразиды β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты	291
Иван Николаевич Назаров Некролог	291