

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

С. А. Вартамян и Ш. О. Бадянян—Химия винилацетилена. Сообщение VI. Присоединение вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам	347
Г. Т. Есаян А. Г. Вардамян—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозфиров	353
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикин—Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4: Сообщение I. Некоторые 3-(п-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4	357
А. Л. Мнджоян, А. Г. Африкян и А. А. Дохикин—Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение II. Некоторые 3-(п-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4	363
Критика и библиография	
В. Д. Азатян—„Синтезы гетероциклических соединений“. Вып. 1.	369

ԽՄԲԱԴՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՂԻՍ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագր), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Յ. Քաղիսոյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քանայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագր), Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Յ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ВФ 11043	Заказ № 404	Изд. № 1485	Тираж 700
----------	-------------	-------------	-----------

Сдано в набор 9/X 1957 г., подписано к печати 19/XII 1957 г.
Бумага 70×108¹/₁₆ 5,8 печ. л.

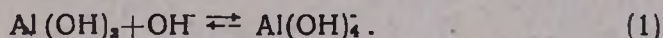
Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Аболяна, 124.

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и Л. Г. Шагинян

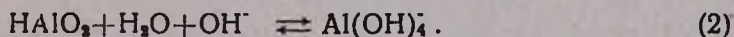
Изучение электропроводности растворов алюмината натрия

По изучению природы щелочных алюминатных растворов выполнено много работ [1—3], которые в основном указывают на их кристаллоидный характер. Однако некоторые особенности распада алюминатного раствора [4] и вероятность пептизации гидроокиси алюминия в разбавленных щелочных растворах [5] говорят о сложности равновесного состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$. Среди существующих теорий структур щелочных алюминатных растворов полиионная теория Курбатова [2] в принципе близка к действительности. Эта теория, однако, не учитывает явления комплексообразования и построена на маловероятном предположении, что перечисленными структурными единицами являются ионы AlO_2^- и AlO_3^{--} .

Комплексообразование в растворах алкмината натрия впервые заметил Гейровский [6], по мнению которого нейтрализация $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит согласно следующей реакции:



Термодинамические расчеты, сделанные Кузнецовым [7], показывают, что гидроокись алюминия, получаемая при переходе от кислой среды к щелочной, имеет бемитную природу. Очевидно, если с этой точки зрения обсудить существующие экспериментальные данные потенциометрического титрования AlCl_3 растворами NaOH [8], то можно показать, что растворение осадка происходит согласно следующей реакции:



Из уравнений (1) и (2) следует, что взаимодействие гидраргилита и бемита со щелочными растворами приводит к комплексообразованию [9]. Надо отметить, что в литературе имеется указание на существование не только $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, но также и $\text{Al}(\text{OH})_6^{--}$ [10]. Исследования Яара и Плечке [11] в области абсорбции ультрафиолетовых лучей растворами алюмината натрия подтверждают эту точку зрения. Согласно этим авторам, с увеличением отношения $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$ наблю-

дается переход координационного числа алюминия от 6 к 4. Насколько известно из литературы, лишь в одной работе [12] показано, что электропроводность растворов алюмината натрия резко изменяется при

отношении $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$. В более поздних исследованиях Джозефа [13] такого факта не было замечено; автор говорит в пользу существования иона AlO_2^- на основании того факта, что возможно приготовить раствор алюмината натрия с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1$ при растворении металлического алюминия в NaOH . Однако, эту точку зрения Джозефа, по существу отрицающую возможность комплексообразования, следует считать необоснованной.

Во-первых, растворы алюмината натрия с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 0,8$ могут существовать не дольше суток [4]. Настоящим исследованием нами показано, что это правильно также и для растворов, приготовленных растворением металлического алюминия в NaOH . Во-вторых, алюминий не имеет координационного числа 2 и поэтому существование иона AlO_2^- не является вероятным.

На основании изложенного выше, вероятными структурами ионов щелочных алюминатных растворов следует считать $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Ожидается также, что изменчивость координационного числа алюминия должна отражаться на физико-химических свойствах этих растворов. Выяснение роли различных комплексных ионов представляет большой интерес; с этой целью и было проведено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном нами в другой работе [14]. Было проведено 7 серий опытов с растворами следующих постоянных нормальностей по NaOH : 0,1; 1,93; 3,42; 4,5; 6,75; 11,00 при различных отношениях $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$. Кроме того, были изучены электропроводности растворов с постоянным отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$ при различных концентрациях—от 0,25 до 5 н.

Растворы постоянных концентраций NaOH готовились следующим образом. Сначала измерялась электропроводность чистого раствора NaOH данной концентрации, для приготовления которого использовался 19 н. (насыщенный) раствор NaOH , к которому добавляли дистиллированную воду до метки. Далее, во всех опытах то же самое количество 19 н. щелочи помещалось в мерную колбу и в нем растворялось взвешенное количество металлического алюминия в виде стружек. По охлаждении раствора добавлялась дистиллированная вода до метки и раствор фильтровался через стеклянный фильтр. Фильтрованные растворы сохранялись в течение суток и если видимого

осадка не наблюдалось, производилось измерение электропроводности в интервале температур 25—85°.

В таблице 1 приведены электропроводности указанных растворов только при 25 и 85°.

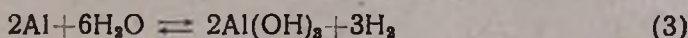
Таблица 1

Эквивалентные электропроводности растворов алюмината натрия при различных концентрациях NaOH

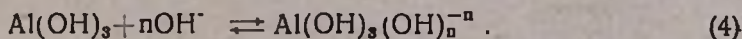
0,1 н.			1,93 н.			3,42 н.			4,5 н.			6,75 н.			11 н.		
Al Na	25° C	85° C	Al Na	25° C	85° C	Al Na	25° C	85° C	Al Na	25° C	85° C	Al Na	25° C	85° C	Al Na	25° C	85° C
0	215	389	0	128	259	0	107	209	0	85	195	0	54	154	0	22	86
0,37	216	395	0,03	126	252	0,04	93	193	0,056	78	186	0,025	49	151	0,01	21	84
0,66	134	275	0,07	122	244	0,08	88	189	0,130	71	154	0,061	47	142	0,02	20	83
0,74	98	197	0,13	120	131	0,12	83	189	0,25	59	149	0,12	42	132	0,04	19	81
			0,21	111	218	0,19	81	174	0,41	44	119	0,24	33	126	0,07	18	—
			0,26	104	213	0,24	73	171	0,58	30	85	0,34	26	102	0,13	15	71
			0,32	95	200	0,31	65	157	0,78	21	67	0,44	20	90	0,27	10	55
			0,37	84	183	0,41	57	135				0,58	15	60	0,40	6	41
			0,45	80	168							0,66	12	50	0,54	3	27
			0,58	54	141							0,7	11	48	0,64	1,3	16
			0,71	57	132												

Обсуждение полученных результатов

Известно, что реакция между алюминием и водой [15]



должна идти до конца, если поверхность [металла не была покрыта пленкой гидроокиси алюминия. Следовательно можно предполагать, что при растворении стружек металла в едком натре сначала растворяется поверхностная пленка гидроокиси алюминия, после чего протекает реакция (3), а затем реакция между молекулой $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ионом OH^- :



Настоящее исследование показывает, что равновесие (4) сложно в том смысле, что n имеет различные значения. Это иллюстрируется на рисунках 1 и 2, изображающих изменение значений эквивалентных электропроводностей растворов с увеличением отношения $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$ при 25

(рис. 1) и 85° (рис. 2). Аналогичные прерывные кривые получаются также при других температурах. Кривая А на рисунке 1 начерчена с использованием данных Джозефа [13].

Из рисунков видно, что электропроводность 0,1 н. раствора не изменяется до отношения $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 0,37$. По Дхару и Чаттерджи [5] причина этого заключается в том, что растворение гидроокиси алю-

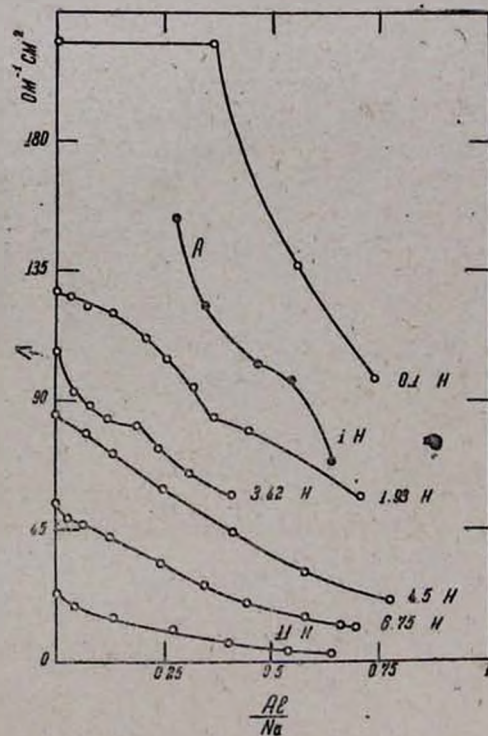


Рис. 1.

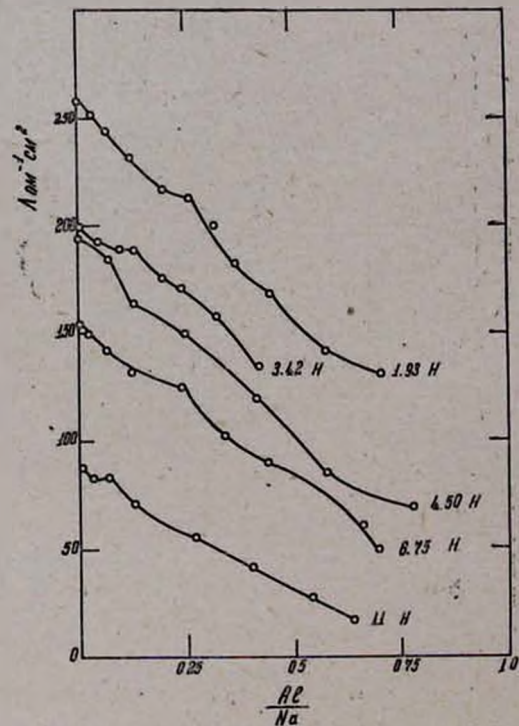


Рис. 2.

миния в NaOH представляет собой пептизацию частиц гидроокиси алюминия. На основании этого явления и была разработана коллоидальная теория растворов алюмината натрия. Такой подход не может быть правильным для концентрированных растворов, особенно при отношении $\frac{Al}{Na} > 1:3$. В результате химической реакции, протекающей меж-

ду гидроокисью алюминия и ионами OH^- , образуются *новые виды различных ионов*, подвижность которых меньше, чем подвижность иона OH^- . Из рисунков видно, что превращение ионов зависит от концентрации NaOH и отношения $\frac{Al}{Na}$, а также от температуры. По-

видимому, ионы имеют метастабильный характер. Среди этих ионов более стабильным является ион, образующийся при отношении $\frac{Al}{Na} = 1:3$. Справедливость такого заключения видна из рисунка 3, на

котором изображены относительные падения электропроводностей растворов NaOH при растворении в них металлического алюминия при 25°.

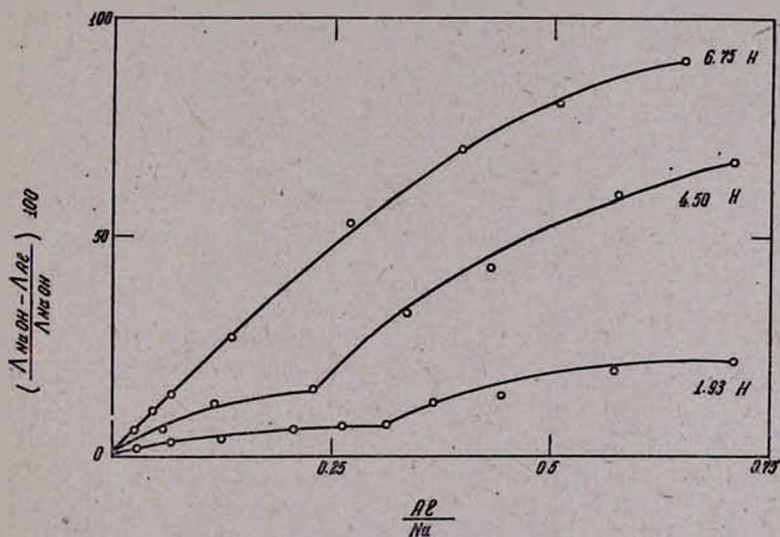


Рис. 3.

Если в растворах алюмината натрия с отношением $\frac{Al}{Na} = 1:3$ при 25° существует ион $Al(OH)_6^{3-}$, то его ионная электропроводность, при бесконечном разбавлении, будет приблизительно равна ионной электропроводности трехвалентных комплексов типа $Fe(CN)_6^{3-}$, т. е. порядка $110 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. С целью проверки этого нами была изучена электропроводность щелочных алюминатных растворов с постоянным отношением $\frac{Al}{Na} = 1:3$ (табл. 2). Данные изображены на рисунке 4 вместе со значениями эквивалентных электропроводностей растворов NaOH, оп-

Таблица 2

Эквивалентные электропроводности растворов алюмината натрия
с отношением $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$

№	Концентрация NaOH	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
1	0,25	158	182	202	238	265	282	328
2	0,50	141	168	185	208	236	259	291
3	0,625	130	157	171	193	219	242	269
4	1,25	109	131	143	171	189	209	222
5	2,00	95	113	129	155	168	183	205
6	2,50	80	100	111	128	150	164	182
7	3,42	65	77	91	97	111	132	152
8	4,50	52	64	73	86	100	113	133
9	5,00	48	56	94	76	93	101	119
10	6,70	27	36	43	52	64	74	87
11	11,00	7	12	14	21	28	35	46

ределенных нами ранее [14]. Экстраполяция кривых представляет некоторые трудности, порождаемые тем, что вследствие пептизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ в разбавленных растворах кривая $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$ постепенно сливается с кривой NaOH. Очевидно, в данном случае нужно избрать такие интервалы концентраций, чтобы экстраполированные значения



Рис. 4.

электропроводности алюмината натрия имели по крайней мере некоторые относительные величины по сравнению с экстраполированными значениями NaOH. Как видно из рисунка 4, в интервале концентраций от 1 до 5 н. существует прямолинейная зависимость между эквивалентной электропроводностью и квадратным корнем от концентрации как для растворов NaOH, так и для алюмината натрия. Применяемый относительный метод экстраполяции иллюстрирован на рисунке 4. Экстраполированное значение эквивалентной электропроводности NaOH равно $250 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, а алюмината натрия — $170 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Разность между ионными

электропроводностями равна $80 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Если принять, что ионная электропроводность OH^- равна $190 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, то получается что ионная электропроводность аниона в растворах алюмината натрия с отношением

$\frac{Al}{Na} = 1:3$ равна $110 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Эта величина говорит в пользу существования иона $Al(OH)_3^{--}$ в интервале концентраций от 1 до 5 н. при отношении $\frac{Al}{Na} = 1:3$ при 25° .

Надо подчеркнуть, что опытные данные не опровергают возможности образования комплексных соединений, в которых координационное число алюминия равно 5 и 8, хотя, очевидно, эти ионы должны быть менее стабильными, чем ион с координационным числом 6. Что же касается иона $Al(OH)_4^-$, то наше исследование не подтверждает его существования.

На данной стадии изучения хочется сделать попытку объяснить тот факт, что в интервале отношений $\frac{Al}{Na}$ от $1:3$ до $2:3$ не наблюдается большого изменения электропроводности растворов алюмината натрия, особенно в концентрированных растворах.

Известно, что стабилизация коллоидных частиц осуществляется также комплексными ионами и на основании этого можно предположить, что при избытке алюминия в растворах имеет место стабилизация $Al(OH)_3$ с помощью $Al(OH)_6^{--}$. Следовательно, пептизация $Al(OH)_3$ имеет место, с одной стороны, при отношении $\frac{Al}{Na} < 1:3$ в разбавленных растворах и, с другой стороны, при отношении $\frac{Al}{Na} > 1:3$ в концентрированных растворах. Истинными растворами являются растворы алюмината натрия при отношении $\frac{Al}{Na}$ близком к $1:3$ в интервале концентраций $NaOH$ от 1 до 5 н.

В заключение следует обратить внимание на тот факт, что равновесное состояние растворов алюмината натрия сложнее, чем равновесное состояние растворов силиката натрия. Как было показано нами [16], в растворах силиката натрия эквивалентная электропроводность постепенно уменьшается с увеличением отношения $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ при всех концентрациях от 0,1 до 8,5 н. $NaOH$ как при 25° , так и при 85° , без точек перехода. Ввиду того, что в растворах силиката натрия возможна так называемая конденсация анионов, отсутствие перегибов было объяснено тем, что различные анионы, находящиеся в растворах силиката натрия в равновесном состоянии, принадлежат к общему структурному типу. На основании результатов настоящего исследования можно сказать, что причина сложности состояния равновесия растворов алюмината натрия по сравнению с растворами силиката натрия и прерывистого хода кривых электропроводности заключается в изменчивости координационного числа алюминия. Таким образом, структурные превращения, связанные с изменением координационного числа, хорошо отражаются на макроскопических физико-химических свойствах раствора.

Выводы

Изучена электропроводность растворов алюмината натрия с целью выяснения роли различных комплексных ионов. Показано, что существование иона $\text{Al}(\text{OH})_6^{--}$ достаточно вероятно при отношении $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} = 1:3$ в определенных интервалах концентрации NaOH . Сложность равновесного состояния растворов алюмината натрия, отражающаяся на электрических свойствах этих растворов, является следствием непостоянства координационного числа алюминия.

Ионы с координационным числом 6 по-видимому более стабильны, чем ионы с координационными числами 5 и 8. Исследование не подтверждает существования иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Пептизация частиц гидроокиси алюминия имеет место, с одной стороны, в разбавленных растворах при $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} < 1:3$ а, с другой, в концентрированных растворах при $\frac{\text{Al}}{\text{Na}} > 1:3$.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 8 V 1957

Մ. Գ. Մանվելյան, Յ. Վ. Կրմոյան և Լ. Գ. Շահինյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԻ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՆՈՐԴՉՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Բնմիտի և հիդրարգիլիտի վրա հիմնալին լուծույթների ներգործությունը լավագույն կերպով կարելի է բացատրել կոմպլեքս իոնների առաջացումով: Մյուս կողմից, հաշվի առնելով ալյումինիումի փոփոխական կոորդինացիոն թիվ ունենալը և մի շարք փաստական տվյալներ, հիմնալին ալյումինատալին լուծույթներում գոլուծվում ունեցող իոնների հավանական կառուցվածքը պետք է լինի $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ և $\text{Al}(\text{OH})_6^{--}$: Այս հարցը լուսաբանելու համար ուսումնասիրել ենք նատրիումի ալյումինատի լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի լայն ինտերվալներում: Լուծույթները պատրաստել ենք NaOH -ի մեջ մետաղական մաքուր ալյումինիում լուծելով, չափումները կատարել 24 ժամ հետո, նստվածք ստացվելու դեպքում լուծույթները ֆիլտրելով: Հնարավոր չի եղել պատրաստել ալյուսի լուծույթներ, որոնց մեջ $\frac{\text{Al}}{\text{Na}}$ հարաբերությունը 0,74-ից բարձր լինի:

Ստացված փորձնական տվյալները ցույց լին տալիս, որ ի հակադրություն նատրիումի սիլիկատի լուծույթների, ալյումինատի լուծույթների էլեկտրահաղորդչության փոփոխումը ոչ շարունակական է, որը կարելի է բացա-

տրրել ալլումինիումի կոորդինացիոն թվի փոփոխականությամբ: Առաջացած իոններն անկալուն են, թեև $\frac{Al}{Na} = 1:3$ դեպքում իոնների որոշ կալունություն

նշմարվում է: Այս դիտողությունն ստուգելու համար որոշել ենք $\frac{Al}{Na} = 1:3$

հաստատուն հարաբերություն ունեցող լուծույթների էլեկտրահաղորդչությունը և այն համեմատելով մաքուր NaOH-ի լուծույթների էլեկտրահաղորդչության հետ, հարաբերական նշանակություն ունեցող էքստրապոլացման հղանակով ցույց տվել, որ ալլումինատ իոնի էլեկտրահաղորդչության արժեքը հավասար է $110 \text{ ом}^{-1} \text{ սմ}^2$, ալսինքն նույն մեծության մի թիվ, ինչ սպասելի է $Fe(CN)^-$ տիպի կոմպլեքս իոնների համար:

Այսպիսով, կարելի է եզրակացնել, որ ալլումինատային լուծույթներում $Al(OH)_6^-$ իոնի առկայությունը հնարավոր է: Մեր աշխատանքը չի հաստատում $Al(OH)_4^-$ իոնի գոյությունը, թեև չի ժխտում $Al(OH)_5^-$ և $Al(OH)_8^{3-}$ իոնների առկայությունը: Մյուս կողմից, նոսր լուծույթներում, երբ $\frac{Al}{Na} < 1:3$

և խիտ լուծույթների դեպքում երբ $\frac{Al}{Na} > 1:3$, ամենայն հավանականությամբ տեղի է ունենում $Al(OH)_3$ -ի պեպտիզացիա, ալսինքն լուծույթները գտնվում են կոլոիդական վիճակում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Н. Строков, В. А. Мусяков, Р. И. Меламед, Р. В. Прокофьев, Труды ГИПХ 32, 95 (1940).
2. Е. П. Функ, ЖФХ, 7, 899 (1936).
3. Н. Bode, Z. anorg. u. allgem. Chem., 269, 44 (1951).
4. А. М. Беляев, Металлургия легких металлов. Госцветметиздат, Москва, 1954 г.
5. N. R. Dhar, A. C. Chatterji, Trans. Farad. Soc., 16, 122 (1921).
6. J. Heyrowsky, J. Chem. Soc., 117/118, 1013 (1922).
7. С. И. Кузнецов, ЖПХ, 23, 1187 (1950).
8. W. F. Hillebrand, J. Am. Chem. Soc., 35, 864 (1913).
9. С. И. Кузнецов, ЖПХ, 25, 708 (1952).
10. Ф. Ф. Вольф, С. И. Кузнецов, ЖПХ, 26, 298 (1953).
11. K. F. Jahr, H. Plaetschke, Naturwiss., 38, 302 (1951).
12. M. Prasad, S. M. Metha, S. S. Joshi, J. Ind. Chem. Soc., 7, 973 (1930).
13. O. Joseph, J. Univ. Bombay, Sec. A20, Science № 30, 39 (1951).
14. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян, Изв. АН АрмССР, с. ФМЕТ наук, 8, № 4, 73 (1955).
15. Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит, ДАН СССР, 88, 871 (1953).
16. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 225 (1957).

В. П. Петросян

Электрические свойства фосфатных стекол

В то время как исследованию электрических свойств силикатных и борных стекол посвящено много работ, электрические свойства фосфатных стекол остаются мало изученными.

Основным стеклообразующим окислом в фосфатных стеклах является фосфорный ангидрид. В стекле атом фосфора, также как и атом кремния в силикатных стеклах, тетраэдрически окружен атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Связь между двумя смежными тетраэдрами осуществляется их общей вершиной, причем атом кислорода, находящийся в этой вершине, связывается с двумя атомами фосфора. Ввиду пятивалентности фосфора один из атомов кислорода связывается с ним двойной связью [1], поэтому один из углов кислородного тетраэдра оказывается свободным. Следовательно, структурная сетка чистого фосфатного стекла сильно деполимеризована. Этим, по-видимому, объясняется низкая температура размягчения фосфатных стекол и их слабая химическая устойчивость.

На основании изучения плотности, показателя преломления, дисперсии, молекулярной поляризации и молекулярного объема фосфатных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, Кордес [2] пришел к выводу, что некоторые двухвалентные ионы (Be^{++} , Mg^{++} , Zn^{++}) могут входить в структурную сетку стекла. К этому же выводу приходит Стенворт [3].

Известно, что окись алюминия не образует стекла, но вместе с другими стеклообразующими окислами способна входить в структурную сетку стекла. При этом алюминий входит в тетраэдрическую координацию с кислородом. В фосфатных стеклах он вызывает образование структуры, подобной структуре стеклообразного кремнезема [4]. Даже малое прибавление глинозема укрепляет структурную сетку фосфатного стекла. Алюмофосфатные стекла мало гигроскопичны и устойчивы по отношению к действию воды и кислот [5]. Температура варки и отжига алюмофосфатных стекол выше температуры варки и отжига двухкомпонентных фосфатных стекол. Исследования в области сантиметровых волн показали, что наличие глинозема в фосфатном стекле уменьшает диэлектрические потери в них [6].

Особенности структуры фосфатных стекол отражаются на их электрических свойствах. Нейвис и Грин [6], при исследовании диэлектрических потерь в фосфатных стеклах при сверхвысоких частотах обнаружили, что несмотря на отсутствие щелочных ионов в стекле, потери в них больше, чем в силикатных и борных стеклах. Сте-

велс [7] указывает, что, если в силикатных стеклах максимум диэлектрических потерь в области сверхвысоких частот наблюдается при частоте 10^{12} сек.⁻¹, то в фосфатных стеклах он обнаруживается при меньших частотах. Диэлектрические потери в области сантиметровых длин волны вызываются резонансным колебанием ионов—модификаторов в электрическом поле [7].

Смещение максимума диэлектрических потерь в фосфатных стеклах к меньшим значениям частоты по сравнению с положением максимума диэлектрических потерь в силикатных стеклах в указанной области частот объясняется ослаблением связи иона-модификатора с общим структурным каркасом фосфатного стекла.

Как показали Волджер и Стевелс [8], на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь в стекле состава 30 мол % PbO и 70 мол % P_2O_5 , в области весьма низких температур при частоте $f = 32$ кгц отсутствует максимум диэлектрических потерь, тогда как в силикатных стеклах, содержащих ионы двухвалентных металлов, этот максимум наблюдается [8, 9].

Диэлектрические потери в области весьма низких температур, по-видимому, объясняются релаксационным движением элементов структурной сетки стекла [10], связанным с деформацией кислородного тетраэдра или группой тетраэдров. Возможно, что в фосфатных стеклах релаксирующим атомам кислорода приходится преодолевать потенциальный барьер малой высоты, сравнимый с энергией теплового движения в области весьма низких температур, и максимум диэлектрических потерь не обнаруживается.

В настоящей работе делается попытка изучения природы процессов в стекле в электрическом поле путем систематического исследования электрических свойств фосфатных и алюмофосфатных стекол.

Экспериментальная часть

Стекла изготовлялись из $(NH_4)_2H_2PO_4$, карбонатов различных металлов и гидрата окиси алюминия. Все реактивы были взяты марки „ЧДА“ и „ХЧ“. Фосфатные стекла варились в корундовых тиглях при температуре до $1100^\circ C$ в течение 3—3½ часов. Алюмофосфатные стекла варились при температуре $1250-1300^\circ$ в течение четырех часов. Отжиг стекол производился в муфельной печи при температуре от 400 до 550° в зависимости от состава стекла. Отсутствие напряжений в стекле проверялось поляриметром. Образцы для измерений изготовлялись в виде круглых пластин толщиной 1—1,5 мм и диаметром 40—50 мм, электроды наносились на образцы методом вжигания серебряной пасты. Образец зажимался между двумя электродами, находящимися в стеклянной колбе. Перед измерением он прогревался до температуры $150-170^\circ$ при откачивании воздуха для устранения действия влаги. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и угла диэлектрических потерь ($tg \delta$) производились с помощью измерителей

емкостей и угла диэлектрических потерь типа МЛЕ-1 и ИП-2. Показатель преломления стекол n определялся методом Обреимова [11], плотность—методом гидростатического взвешивания. Проволока, на которой подвешивался образец, бралась толщиной в 0,08 мм. Тепловое расширение стекол не учитывалось из-за малого интервала температуры, при котором определялась плотность.

1. Двухкомпонентные фосфатные стекла

Составы исследованных двухкомпонентных фосфатных стекол, их показатели преломления n и плотности d при комнатной температуре, диэлектрическая проницаемость ϵ при температуре кипения жидкого азота и частоте 10^8 гц приводятся в таблице 1.

Таблица 1

№ стекол	Составы в мол % (по синтезу)				n	d	ϵ при $f = 10^8$ гц
1	50	PbO,	50	P ₂ O ₅	1,743	4,793	15,8
2	50	BaO,	50	P ₂ O ₅	1,593	3,710	8,6
3	50	CaO,	50	P ₂ O ₅	1,543	2,634	7,7
4	50	ZnO,	50	P ₂ O ₅	1,542	2,998	5,9
5	50	MgO,	50	P ₂ O ₅	1,498	2,453	5,4
6	40	PbO,	60	P ₂ O ₅	1,682	4,135	—
7	40	BaO,	60	P ₂ O ₅	1,563	3,308	7,7
8	40	CaO,	60	P ₂ O ₅	1,525	2,590	5,9
9	40	ZnO,	60	P ₂ O ₅	1,522	2,797	—
10	40	MgO,	60	P ₂ O ₅	1,501	2,445	5,1
11	30	CaO,	70	P ₂ O ₅	1,524	2,509	5,4

Из формулы молекулярной рефракции

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e,$$

где M — молекулярный вес, N — число Авогадро, α_e — поляризуемость электронного смещения „молекулы“, можно получить равенство

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi \frac{\alpha_e}{v}}{1 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_e}{v}}$$

откуда видно, что показатель преломления зависит от поляризуемости электронного смещения единицы объема вещества, т. е. от $\frac{\alpha_e}{v}$. Здесь

v — объем, занимаемый „молекулой“ стекла (слово „молекула“ применяется условно, для обозначения совокупности частиц, соответствующих химической формуле стекла). В таблице 2 представлены вычисленные значения поляризуемости электронного смещения α_e , отношение $\frac{\alpha_e}{v}$, поляризуемости ионного смещения α_i и $\frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$. Поляризуе-

мость электронного смещения „молекулы“ зависит от поляризуемости ионов, входящих в состав стекла, что видно из сравнения данных этой таблицы с данными таблицы 3, в которой приводятся значения поляризуемостей электронного смещения различных ионов [11]. Из приведенных данных видно, что показатель преломления больше у тех стекол, в состав которых входят ионы, обладающие большим значением поляризуемости электронного смещения. Исключение составляют стекла, содержащие ионы цинка, возможно, из-за отличия электронной оболочки Zn^{++} от электронных оболочек остальных двухвалентных ионов.

Таблица 2

№ стекла	$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ с.м}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$	$10^{21} \cdot \alpha_i \text{ с.м}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$
1	6,109	0,965	6,42	1,98
2	5,349	0,806	5,92	1,70
3	4,600	0,750	5,51	1,65
4	4,640	0,750	4,51	1,48
5	4,316	0,700	4,43	1,41
6	6,371	0,902	—	—
7	5,704	0,780	6,40	1,65
8	5,047	0,730	5,10	1,47
9	5,089	9,725	—	—
10	4,842	0,701	4,69	1,38
11	5,560	0,727	5,30	1,42

Таблица 3

	Pb^{++}	Ba^{++}	Ca^{++}	Zn^{++}	Mg^{++}
$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ с.м}^3$	4,32	1,69	0,531	0,114	0,114

С уменьшением концентрации двухвалентных ионов в стекле показатель преломления уменьшается, тогда как поляризуемость электронного смещения „молекулы“ возрастает (см. табл. 1 и 2). Уменьшение показателя преломления происходит за счет уменьшения числа „молекул“ в единице объема стекла или, иначе говоря, за счет возрастания объема, приходящегося на одну „молекулу“. Объем, приходящийся на одну „молекулу“ стекла может быть найден из выражения $V = \frac{M}{d \cdot N}$.

Вычисления показывают, что „молекулы“ двухкомпонентных фосфатных стекол, содержащих 50, 40 и 30 мол % CaO , занимают объемы, равные $61,2 \cdot 10^{-24}$, $68,8 \cdot 10^{-24}$ и $76,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, соответственно. Поляризуемость электронного смещения возрастает с уменьшением концентрации металлических ионов в стекле, так как оно по своему составу приближается к чистому фосфатному стеклу, поляризуемость „молекулы“ которого выше поляризуемости „молекулы“ стекол, ис-

следованных составов. Для сравнения воспользовались данными Кордеса [2] по плотности и показателю преломления чистого фосфатного стекла и определили поляризуемость электронного смещения „молекулы“ P_2O_5 в стекле. Результаты этих вычислений приводятся в табл. 4.

Электрический момент единицы объема вещества зависит не только от поляризуемости каждой „молекулы“, но и от числа таких „молекул“ в единице объема вещества, т. е. будет определяться от-

Таблица 4

	n	d	$10^{24} \alpha_e \text{ см}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$
P_2O_5	1,503	2,253	7,35	0,7

ношением $\frac{\alpha_e}{v}$. Как видно из результатов вычислений, представленных

в таблице 2, отношение $\frac{\alpha_e}{v}$ увеличивается с увеличением концентрации ионов в стекле.

Плотность стекол зависит от атомного веса ионов, входящих в состав стекла и увеличивается с увеличением концентрации двухвалентных ионов в стекле.

Для поляризаций электронного и ионного смещений стекол применимо уравнение Клазюса-Мосотти.

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_e + \alpha_i),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость стекла в области низких температур, когда тепловой ионной поляризацией можно пренебречь, α_i — поляризуемость ионного смещения „молекулы“ стекла.

Так же, как и для p^3 , можно получить равенство:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}}{1 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}}.$$

Диэлектрическая проницаемость, обусловленная поляризацией смещения, зависит от суммы поляризуемостей электронного и ионного смещений „молекулы“ и от числа таких „молекул“ в единице объема стекла. Из таблицы 2 видно, что с уменьшением размеров ионов, входящих в состав стекла, α_i уменьшается, что указывает на сильное закрепление ионов в стекле; диэлектрическая проницаемость стекол меняется так же, как $\frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$. Диэлектрическая проницае-

мость стекол в области высоких температур обуславливается, помимо рассмотренных видов поляризации, еще и тепловой ионной поляризацией, связанной с перебросами ионов в электрическом поле из одного положения равновесия в другое. С увеличением

температуры число перебрасываемых полем ионов в стекле при данной частоте внешнего электрического поля будет возрастать. Соответственно будет изменяться ϵ в стеклах. На рисунке 1 представлены кривые температурной зависимости ϵ в стеклах №№ 1—5 при $f = 10^3$ гц.

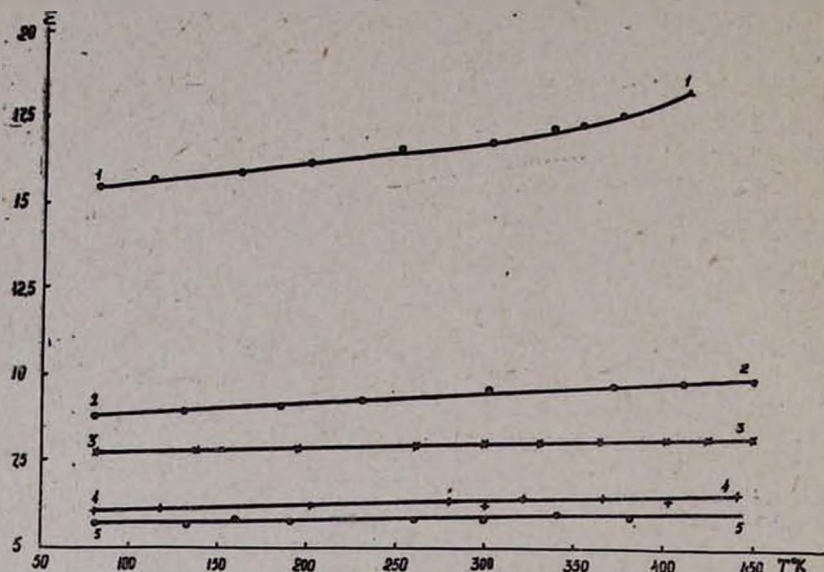


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ при $f = 10^3$ гц в стеклах: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4 (Zn), 5. № 5 (Mg).

Диэлектрическая проницаемость всех исследованных стекол линейно возрастает с температурой. Исключение составляет свинцово-фосфатное стекло, ϵ которого в области высоких температур возрастает с температурой быстрее, чем это требовалось бы для линейной зависимости.

На рисунке 2 представлена зависимость $\lg \gamma$, где γ — электропро-

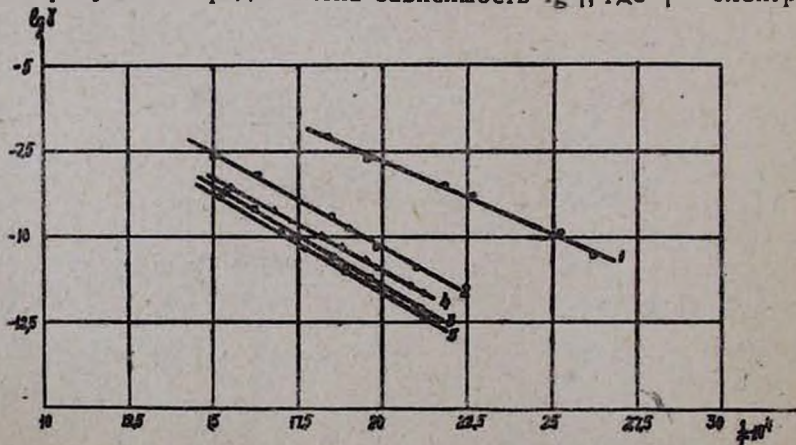


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4 (Zn), 5. № 5 (Mg).

водность стекол, от $\frac{1}{T}$ для стекол №№ 1—5. Свинцово-фосфатные стекла обладают наибольшим значением электропроводности. Как видно из рисунка 3, где представлены кривые температурной зависимости $\lg \delta$ в стеклах №№ 1—5, потери в стекле, содержащем ионы свинца, больше и с температурой возрастают быстрее, чем потери в остальных стеклах. По данным электропроводности стекол и известному

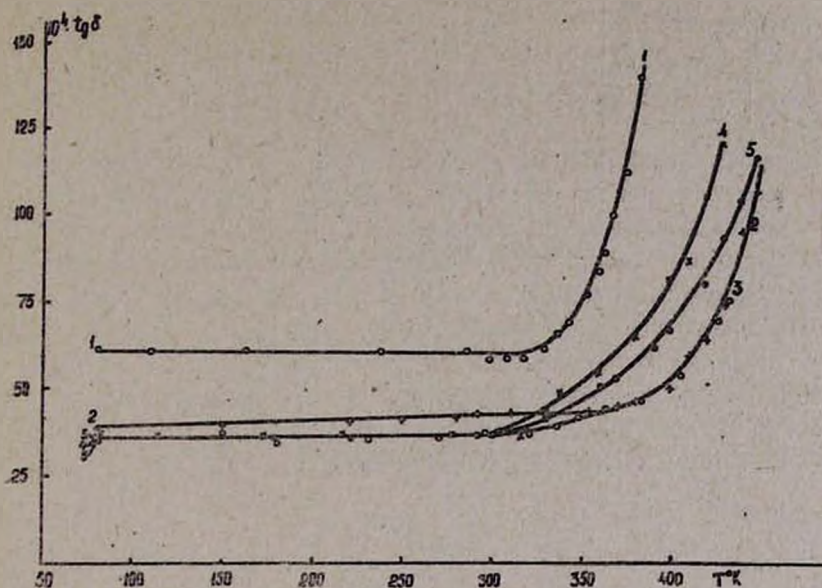


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^3$ гц в стеклах: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4. (Zn), 5. № 5 (Mg).

значению α_1 можно вычислить энергию активации ионов в стекле и их собственную частоту колебания.

Действительно, если предположить, что $\gamma = \gamma_0 e^{\frac{E}{kT}}$, то

$$E = \frac{k}{\lg e} \cdot \frac{\lg \gamma_1 - \lg \gamma_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}},$$

где k — постоянная Больцмана, γ_1 и γ_2 — значения электропроводностей стекла при температуре T_1 и T_2 К.

Для вычисления собственной частоты колебания ионов воспользуемся тем, что упругая константа k_1 смещения ионов относительно своего положения равновесия связана с поляризуемостью ионного смещения соотношением $\alpha_1 = \frac{q^2}{k_1}$, где q — заряд иона. Но $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}}$,

где ν — собственная частота колебания системы ионов Me и кислорода, а $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ есть приведенная масса данной системы, где m_1

Известия, X, № 5—2

и m_2 — масса каждого иона. Собственную частоту колебания металлических ионов мы найдем в предположении, что поляризуемость нонного смещения целиком обусловлена смещением ионов Me^{++} относительно иона кислорода. Результаты вычислений приводятся в табл. 5.

Таблица 5

№ стекла	1 (Pb)	2 (Ba)	3 (Ca)	4 (Zn)	5 (Mg)	6 (Pb)	7 (Ba)	8 (Ca)	9 (Zn)	10 (Mg)	11 (Ca)
$10^{-12} \nu, \text{сек}^{-1}$	3,3	4,0	5,1	5,1	6,4	—	4,3	5,7	—	7,2	6,9
Е ккал/моль	20	24,5	26,7	24,2	28	—	23,7	24,8	—	25,4	23,7

Из этой таблицы видно, что чем сильнее закреплен ион, тем больше его собственная частота колебаний; с увеличением концентрации ионов в стекле увеличивается их энергия активации, но уменьшается частота колебаний. Эти данные соответствуют друг другу, так как в одинаковых потенциальных ямах, форма и глубина которых определяется сортом ионов вводимых в стекло, с уменьшением высоты потенциального барьера собственная частота колебаний ионов действительно должна увеличиваться при одинаковых условиях.

На рисунке 4 представлена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ в стеклах, содержащих 50 мол % ВаО (кривая 1) и 40 мол % ВаО (кри-

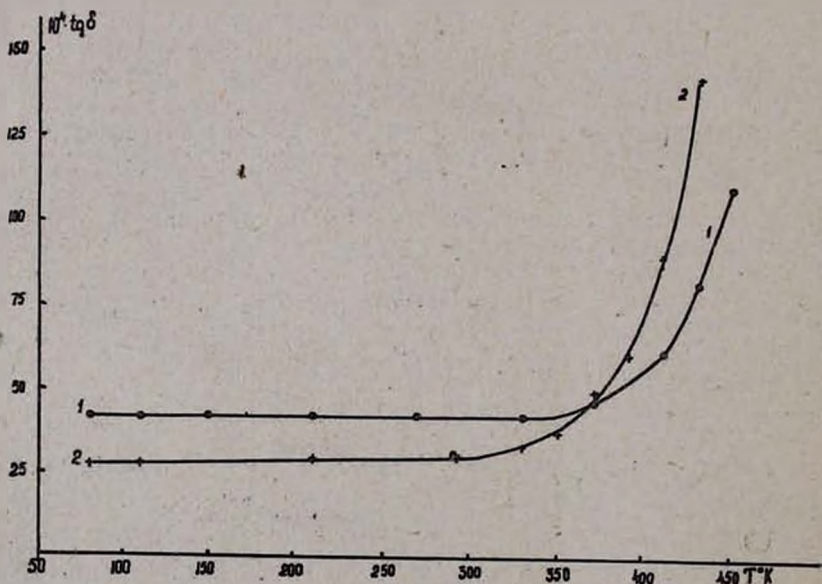


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ при $f = 10^3$ гц в стеклах, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 2. 40 мол % ВаО.

вая 2) при $f = 10^3$ гц. Так же, как и для стекол №№ 1—5 (рис. 3), на кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$ от $T^\circ \text{K}$ наблюдается широкая область температур, в которой угол диэлектрических потерь не за-

висит от температуры. В области высоких температур диэлектрические потери тем больше, чем меньше концентрация металлических ионов в стекле. Аналогичная картина получена при исследовании этих двух стекол при частоте $f=3 \cdot 10^3$ гц.

Потери в области высоких температур и относительно низких частот обуславливаются электрической проводимостью стекла. Измерение электропроводности, как видно из рисунка 5, где представлена

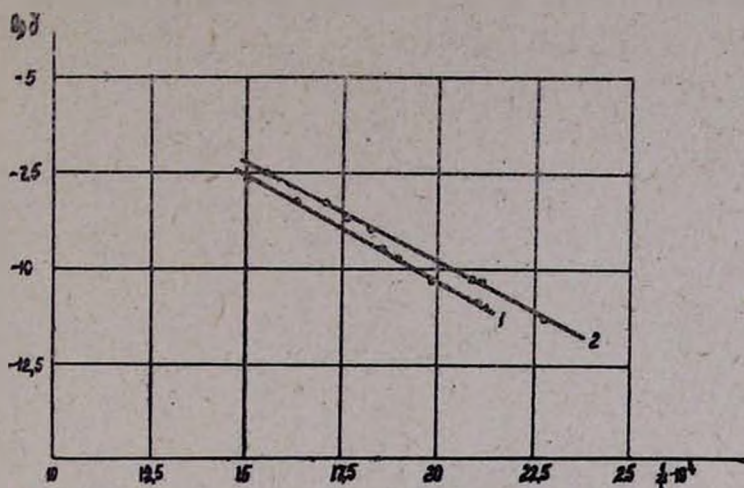


Рис. 5. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 2. 40 мол % ВаО.

зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для двух указанных стекол показало, что проводимость стекла увеличивается с уменьшением концентрации ионов в стекле. Энергия активации при этом уменьшается (см. табл. 5).

Измерение температурной зависимости электропроводности стекол, содержащих 50 и 40% MgO и стекол, содержащих 50, 40 и 30% СаО, дали аналогичные результаты.

На рисунке 6 представлены кривые температурной зависимости $\lg \delta$ в стеклах, содержащих 50 и 40% ВаО. Потери при $f=10^6$ гц и высоких температурах связаны с релаксационным движением ионов-модификаторов в стекле. Как видно из рисунка 6, потери при $f=10^6$ гц увеличиваются с увеличением содержания ВаО в стекле. Такие же результаты для релаксационных потерь получены в стеклах, содержащих 50 и 40 % MgO.

Таким образом, исследование электрических свойств двухкомпонентных фосфатных стекол показало, что введение двухвалентных металлических ионов уменьшает потери проводимости и электропроводность, в то время как в аналогичных силикатных стеклах влияние

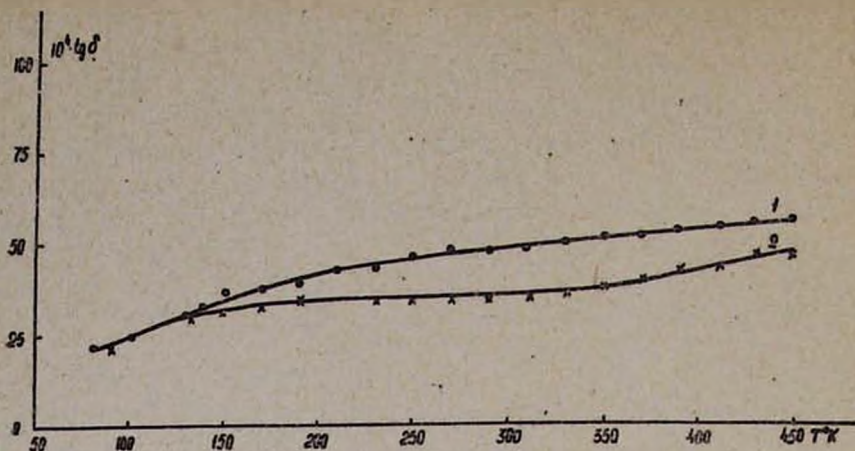


Рис. 6. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^6$ гц в стеклах, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 40 мол % ВаО.

двухвалентных металлических ионов обратное. Этот результат можно использовать для выявления некоторых особенностей строения фосфатных стекол.

2. Алюмофосфатные стекла

Состав исследованных алюмофосфатных стекол, их показатели преломления, плотности при комнатной температуре, диэлектрические проницаемости при температуре кипения жидкого азота и частоте 10^6 гц, вычисленные значения поляризуемостей электронного и ионного смещений „молекулы“ в стекле, их отношения к объему „молекулы“, собственная частота колебаний и энергия активации ионов в стекле представлены в таблице 6.

Показатель преломления n в щелочных стеклах уменьшается при замещении иона лития на ион натрия и калия, но поляризуемость электронного смещения „молекулы“ стекла α_e при этом возрастает. Так как ион лития мал по своим размерам, то „молекула“ литиевых алюмофосфатных стекол занимает меньший объем. Объемы „молекул“ стекол, содержащих ионы лития (N12), натрия (N13) и калия (N14) соответственно равны $71,7 \cdot 10^{-24}$, $75,2 \cdot 10^{-24}$ и $82,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Поэтому индуцированная поляризация электронного смещения единицы объема стекла, зависящая от $\frac{\alpha_e}{V}$, в литиевых стеклах будет наибольшая.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) натриевых стекол больше диэлектрической проницаемости калиевых алюмофосфатных стекол. Это происходит за счет того, что поляризуемости электронного и ионного смещений единицы объема натриевых стекол $\left(\frac{\alpha_e + \alpha_i}{V} \right)$ больше поля-

№ стекла	Состав в молях (по синтезу)			n	d
12	1 Li_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,523	2,520
13	1 Na_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,510	2,578
14	1 K_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,504	2,531
15	1 PbO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,619	3,557
16	1 BaO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,547	3,001
17	1 CaO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,522	2,542
18	1 ZnO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,520	2,671
19	1 MgO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,501	2,453
20	0,5 Na_2O	0,75 Al_2O_3	2,25 P_2O_5	1,516	2,557
21	0,5 K_2O	0,75 Al_2O_3	2,25 P_2O_5	1,516	2,573

Таблица 6

α при $f = 10^5 \text{ гц}$	$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ см}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$	$10 \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$	$10^{24} \cdot \alpha_i \text{ см}^3$	$10^{-12} \cdot \nu \text{ сек}^{-1}$	$E \text{ ккал/моль}$
5,5	5,20	0,725	1,43	5,05	7,2	19
7,2	5,34	0,710	1,60	6,70	6,2	19
6,1	5,80	0,705	1,50	6,45	5,8	20
7,8	6,11	0,835	1,65	6,00	7,4	28,2
7,5	5,90	0,755	1,62	6,76	7,0	24,8
5,2	5,50	0,725	1,39	5,05	9,0	25,8
5,1	5,46	0,720	1,37	4,95	8,8	24,2
5,0	5,27	0,700	1,36	4,97	10,0	24,6
6,8	5,68	0,720	1,56	6,60	7,8	19,6
5,5	5,87	0,720	1,43	5,80	7,8	21,3

ризуемостей электронного и ионного смещений единицы объема калиевых стекол.

Из таблицы 6 видно, что ионы калия сильнее закреплены (в стеклах №№ 14 и 21), чем ионы натрия (в стеклах №№ 13 и 20), и ионы лития (в стекле № 12). Сильное закрепление иона калия по сравнению с остальными щелочными ионами в стекле приводит к уменьшению электропроводности стекла. На рисунке 7 показана зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол №№ 12—19. Электропроводность литиевых и натриевых стекол одинакова во всей области исследования температуры.

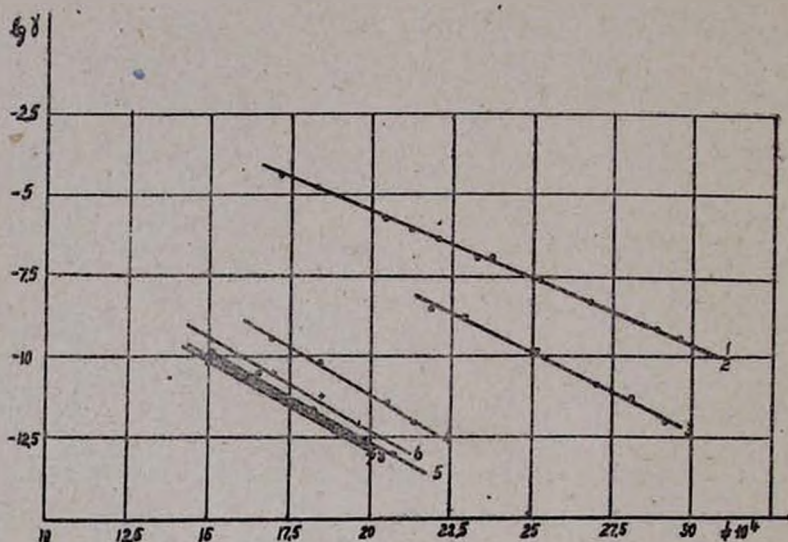


Рис. 7. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол составов: 1. № 12 (Li), 2. № 13 (Na), 3. № 14 (K), 4. № 15 (Pb), 5. № 16 (Ba), 6. № 17 (Ca), 7. № 18 (Zn), 8. № 19 (Mg).

Из стекол, содержащих двухвалентные ионы, электропроводность свинцовых стекол наибольшая, хотя и энергия активации свинцовых стекол обладает наибольшим значением (см. табл. 6). Вероятно, число частиц, переносящих электрический заряд в свинцово-алюмофосфатных стеклах больше, чем в других стеклах. Увеличенное значение энергии активации ионов свинца приводит к тому, что релаксационные диэлектрические потери в свинцовых стеклах, как это видно из рисунка 8, на котором представлены кривые зависимостей $\lg \delta$ при $f=10^6$ гц от $T^\circ \text{K}$ в стеклах №№ 15—19, не превосходят потери в остальных стеклах (см. рис. 3).

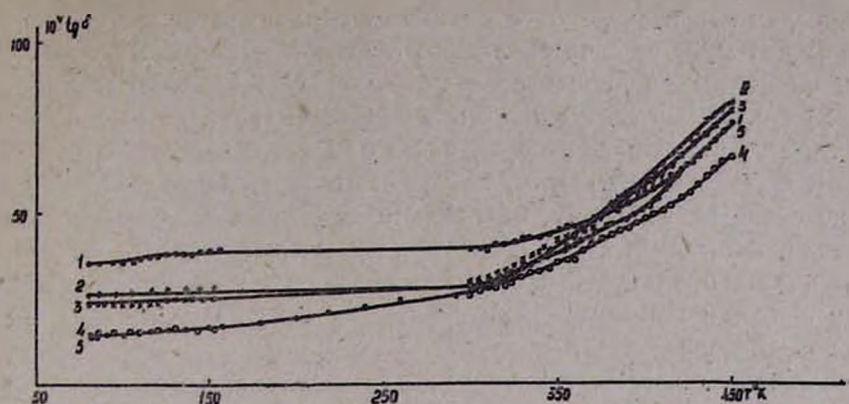


Рис. 8. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^6$ гц в стеклах составов: 1. № 15 (Pb), 2. № 16 (Ba), 3. № 17 (Ca), 4. № 18 (Zn), 5. № 19 (Mg).

Обсуждение результатов

В неорганических стеклах наблюдаются в основном три вида диэлектрической поляризации [13]: электронного и ионного смещений и тепловой ионной поляризации.

1) *Поляризация электронного смещения*, как видно из таблиц 2 и 3, зависит от поляризуемостей ионов, входящих в состав стекла. Однако такая связь является чисто качественной, так как следует учесть, что поляризуемость электронного смещения ионов в свободном состоянии и в стекле будут различными. Последнюю можно вычислить, зная ионную рефракцию каждого иона. В частности, для ионов Pb, O и P можно найти поляризуемости α_e из данных Кордеса, приведенных в работе [14]. Они оказываются равными $3,62 \cdot 10^{-24}$, $1,47 \cdot 10^{-24}$ и $0,028 \cdot 10^{-24}$ см³. При этом поляризуемости атомов кислорода, соединяющихся с двумя атомами фосфора, и атомов кислорода, соединяющихся одной связью с атомом фосфора, а другой связью с Me, одинаковы. Исходя из этих данных мы можем вычислить поляризуемости электронного смещения „молекул“ стекол, содержащих 50 и 40 мол % PbO (№№ 1 и 6). Вычисленные значения α_e соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-24}$ и $6,48 \cdot 10^{-24}$ см³, что совпадает с данными для α_e , представленными в таблице 2 для стекол №№ 1 и 6. Некоторые отступления от наших данных объясняются погрешностями в измерениях и вычислениях. Электронные поляризуемости PbO и P₂O₅, вычисленные таким же образом, соответственно равны $5,09 \cdot 10^{-24}$ и $7,41 \cdot 10^{-24}$ см³. Это объясняет тот факт, что с увеличением концентрации металлических ионов в стекле поляризуемость электронного смещения „молекулы“ уменьшается (см. табл. 2).

Таким образом, использование данных поляризуемости электронного смещения для свободных ионов при вычислении α_e „молекулы“ стекла может привести к результатам, не соответствующим опыту;

поляризуемость электронного смещения „молекулы“ чистого фосфатного стекла P_2O_5 больше α_e любого окисла MeO ; поэтому с увеличением концентрации MeO в стеклах α_e „молекулы“ уменьшается.

2) *Поляризуемости ионного смещения* α_i „молекулы“ в основном зависят от размеров ионов, входящих в состав стекла, (см. табл. 2 и 6). Однако могут быть и некоторые отступления от этого правила, которые, по-видимому, объясняются степенью закрепления ионов в стекле. В щелочных алюмосиликатных стеклах (№№ 13, 14 и 21, 22) ионы натрия обладают большим значением поляризуемости ионного смещения, чем ионы калия, хотя размеры иона калия больше размеров иона натрия.

В литературе [12, 16] уже указывалось на возможность вычисления α_i в стеклах, но до настоящего времени поляризуемость ионного смещения в стеклах остается мало изученной, почему и надо полагать, что данные по поляризуемости ионного смещения, приведенные в настоящей работе, будут представлять определенный интерес.

3) *Тепловая ионная поляризация* устанавливается в стекле медленнее, чем предыдущие два вида поляризации. Она связана с перераспределением добавочных ионов в стекле в электрическом поле, с перебросами ионов из одного положения равновесия в другое.

Возрастание диэлектрической проницаемости с температурой (рис. 1) показывает, что в электрическом поле число релаксирующих частиц возрастает. Отсутствие релаксационных максимумов на кривых температурной зависимости $\lg \epsilon$ (см. рис. 6, 8) объясняется тем, что подвижные ионы в стекле преодолевают при перебросах из одного положения равновесия в другое потенциальный барьер различной высоты. Иначе говоря, для ионов в стекле существует целый набор энергий активации и времен релаксации [12, 15]. Поэтому можно ожидать, что с увеличением температуры число релаксирующих частиц в стекле будет возрастать, что скажется на величинах диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Обращаясь теперь к вопросу о диэлектрических потерях в стеклах, мы видим, что в области высоких температур и частоте 10^3 гц (рис. 3 и 4) преобладающим видом потерь являются потери проводимости. Изменение $\lg \delta$ с температурой при $f=10^3$ гц в исследованных стеклах в температурной области выше $370^\circ K$ происходит по экспоненциальному закону.

Независимость диэлектрических потерь от температуры в области низких температур наблюдалась и в других стеклах [16, 17]. Природа потерь в этой области температур пока не ясна. Она связывается с особенностями структуры стеклообразного состояния, а потери в этой области температур называются структурными [12].

Таким образом, на основании исследования электрических свойств фосфатных стекол можно сделать некоторые выводы о структуре стекла.

В работе [18] исследована температурная зависимость электропроводности двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол. При сравнении электропроводностей в стеклах составов 50 мол % PbO , 50 мол % SiO_2 и 50 мол % PbO , 50 мол % P_2O_5 можно обнаружить, что электропроводность в фосфатных стеклах больше электропроводности в соответствующих силикатных стеклах.

Увеличение электропроводности может произойти за счет увеличения числа носителей зарядов и уменьшения энергии активации. Оба эти фактора связаны с рыхлостью структуры фосфатных стекол. Энергия активации, подсчитанная по формуле, приведенной в настоящей работе, для свинцово-силикатного стекла по данным Евстропьева [18] равна 27,7 ккал/моль, что превосходит энергию активации свинца в фосфатных стеклах (см. стекло № 1, табл. 5).

В двухкомпонентных фосфатных стеклах диэлектрические потери и электропроводность уменьшаются с возрастанием концентрации металлических ионов в стекле, что указывает на общее укрепление структуры стекла.

Возможно, что с увеличением концентрации двухвалентных металлических ионов в фосфатных стеклах, как полагает Кордес, некоторые из них могут входить в структурную сетку стекла. Так как структурная сетка чистого фосфатного стекла разрыхлена, то каждый $[\text{PO}_4]$ тетраэдр увеличивает степень деполимеризации сетки. С увеличением концентрации двухвалентных ионов, которые сильнее закреплены, чем щелочные ионы, уменьшается число „пор“ или свободных мест в стекле, которые могли быть заняты этими ионами. Если в плотно упакованной структурной сетке силикатного стекла введение щелочно-земельных ионов вводит определенные искажения, то структурная сетка фосфатного стекла при этом оказывается более уплотненной. Этим, по-видимому, объясняется уменьшение электропроводности и диэлектрических потерь проводимости с увеличением концентрации двухвалентных ионов в стекле.

З а к л ю ч е н и е

Исследована температурная зависимость электропроводности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в стеклах состава $x\text{MeO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ и $x\text{MeO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}$, и $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Показано, что угол диэлектрических потерь в двухкомпонентных стеклах при частоте 10^3 гц в широкой области температур не зависит от температуры, а в области высоких температур уменьшается с увеличением x , что объясняется общим укреплением структуры (полимеризацией сетки) фосфатных стекол с увеличением концентрации двухвалентных ионов.

Из двухвалентных ионов ионы свинца вызывают наибольшие потери в фосфатных стеклах. Последние обладают наибольшим значе-

нием электропроводности по сравнению с электропроводностью других стекол.

В алюмофосфатных стеклах ионы свинца закреплены сильнее остальных двухвалентных ионов, что приводит к уменьшению релаксационных диэлектрических потерь в таких стеклах.

Определены показатели преломления и плотности стекол тех же составов при комнатной температуре, подсчитаны поляризуемости ионного смещения, энергии активации и собственная частота колебаний ионов в фосфатных стеклах.

Изменение показателя преломления стекол, содержащих различные ионы, зависит от способности к поляризации единицы объема стекла.

Показатель преломления щелочных алюмофосфатных стекол при замещении иона лития на ион натрия, а затем на ион калия уменьшается, однако поляризуемость электронного смещения „молекул“, т. е. группы частиц, соответствующей химической формуле стекла, при этом возрастает.

Армянский педагогический институт

им. Х. Абовяна

Институт химии силикатов АН СССР

Поступило 27 V 1957

Վ. Պ. Պետրոսյան

ՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մինչդեռ սիլիկատային և բորային ապակիների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը շատ աշխատանքներ են նվիրված, ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները քիչ են ուսումնասիրվել:

Ներկա հոդվածով փորձ է արվում ֆոսֆատային և ալյումաֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները սիստեմատիկ կերպով հետազոտելու միջոցով ուսումնասիրել էլեկտրական դաշտում ապակու մեջ կատարվող պրոցեսների բնույթը: Ուսումնասիրված է հիշատակված ապակիներում էլեկտրահաղորդչության, դիէլեկտրական թափանցելիության և դիէլեկտրական կորուստների ջերմաստիճանային կախումը՝ ցույց է տրված, որ երկրմպոններ ապակիներում 10^3 հերց հաճախականության դեպքում դիէլեկտրական կորուստների անկումը ջերմաստիճանային լայն մարզում կախված չէ ջերմաստիճանից, իսկ բարձր ջերմաստիճանների մարզում նվազում է ապակու կազմի մեջ մտնող մետաղի օքսիդի քանակի մեծանալու հետ, որը բացատրվում է ֆոսֆատային ապակիներում իրականում իոնների կոնցենտրացիան մեծանալու հետ ապակիների կառուցվածքի ընդհանուր ամրացմամբ (ցանցի պոլիմերացումով):

Երկվալենտ իոններից կապարի իոններն ամենից ավելի մեծ կորուստներ են առաջացնում ֆոսֆատային ապակիներում: Վերջիններս, համեմատած, ալյումակիների հետ, ունեն էլեկտրահաղորդչության ամենամեծ նշանակությունը:

Ալյումաֆոսֆատային ապակիներում կապարի իոնները մյուս երկվալենտ իոններից ավելի ուժեղ են ամրացած, որը բերում է ալդպիսի ապակիների մեջ բնականացիոն գլեխկտրական կորուստների նվազման:

Որոշյաժ են սենյակի ջերմաստիճանում նույն ապակիների բեկման ցուցիչները և խտությունները, հաշված են ֆոսֆատային ապակիներում իոնական տեղաշարժի բևեռացվելիությունները, ակտիվացման էներգիաները և իոնների աատանումների սեփական հաճախականությունները:

Ձանտղան իոններ պարունակող ապակիների բեկման ցուցիչի փոփոխվելը կախված է ապակու ծավալի մեկ միավորի՝ բևեռացմանալու ընդունակությունից:

Լիթիումի իոնը նատրիումի, ապա կալիումի իոնով տեղակալելիս ալկալիական ալյումաֆոսֆատային ապակիների բեկման ցուցիչը փոքրանում է, սակայն ընդամին մեծանում է «մոլեկուլի», ալսինըն ապակու քիմիական ֆորմուլային համապատասխանող մասնիկների խմրի, էլեկտրոնային տեղաշարժի բևեռունակությունը:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Колесова, Оптика и спектроскопия, 2, 165 (1957).
2. E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, Z. f. Elektrochemie, 54, 4, 232 (1953).
3. J. E. Stanworth, J. Soc. of Glass Techn., 32, 146, 154 (1948).
4. H. F. Huettnerocher, Z. f. Krist., 90, 6, 508 (1935).
5. N. I. Kreidl, W. A. Weyl, J. Am. Cer. Soc., 24, 11, 372 (1941).
6. L. Navias, R. Green, J. Am. Cer. Soc., 29, 10, 267 (1946).
7. J. M. Stevels, J. Soc. of Glass Techn., 34, 158, 80 (1950).
8. I. Volger, J. M. Stevels, Philips Res. Rep., 11, 6, 452 (1956).
9. В. А. Иоффе, ЖТФ, 24, 4, 611 (1954).
10. В. А. Иоффе, ЖТФ, 26, 3, 516 (1956).
11. И. Обреимов, Труды ГОИ, 1, 3 (1919).
12. Г. И. Сканапи. Физика диэлектриков, ГИГТЛ, Москва—Ленинград, 1949 г.
13. Г. И. Сканапи, ЖТФ, 9, 7, 612 (1939).
14. J. E. Stanworth, Physical Properties of Glass, Oxford, 1950.
15. С. М. Брагин, А. Ф. Вальтер и Н. Н. Семенов, Теория и практика пробоя, ГИЗ Москва—Ленинград, 1929 г.
16. Г. И. Сканапи, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, Госэнергоиздат, Москва, 1952 г.
17. Г. И. Сканапи, ЖТФ, 7, 10, 1039 (1937).
18. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельников, ЖТФ, 21, 1, 104 (1951).

А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян

Изучение смешанных Pd-Ag, Pd-Cu и Pd-Au катализаторов при гидрировании бензола

Сообщение II. Изучение смешанных Pd—Cu катализаторов

В предыдущей статье [1] нами были приведены результаты изучения смешанных палладий-серебряных катализаторов при гидрировании бензола. Было установлено, что по мере увеличения содержания серебра в палладий-серебряных катализаторах активность их уменьшается и при содержании 65—70 атомных процентов серебра в твердых растворах практически достигает нуля. Подтвердилось предположение о том, что по мере увеличения серебра в твердых растворах Pd—Ag, параллельно с уменьшением магнитной восприимчивости, должна уменьшаться также каталитическая активность этих систем, что связывается с заполнением свободных электронных уровней палладия электронами серебра [2].

Медь, подобно серебру, также уменьшает магнитную восприимчивость палладия, который, при определенном содержании меди, становится даже диамагнитным [3, 4]. Поэтому интересно было изучить также влияние меди на каталитическую активность палладия при гидрировании бензола.

Ниже излагаются результаты этого изучения.

Экспериментальная часть

Палладий-медные катализаторы изучались на примере гидрирования бензола. Активность катализаторов изучалась струйным методом. Метод анализа продуктов реакции и аппаратура описаны в предыдущей работе [1].

Смешанные палладий-медные катализаторы готовились из раствора нитратов меди и палладия. Раствор нитрата меди был приготовлен из чистой электролитической меди (Кальбазум) и специально очищенной азотной кислоты. Титр раствора был равен в расчете на медь 0,008009 г/мл. Раствор нитрата палладия готовился аналогичным образом. Титр применявшегося раствора был равен в расчете на палладий 0,006524 г/мл.

Для приготовления смешанных палладий-медных катализаторов предварительно готовилась смесь из растворов с определенным соотношением палладия к меди. Затем соответствующие ионы металлов совместно восстанавливались формалином в сильно щелочной среде

при температуре 60—65°C. Осадок многократно промывался декантированием, затем переносился на стеклянный фильтр, где оканчивались промывание и фильтрование. Таким путем полученный смешанный катализатор высушивался в сушильном шкафу при 80° до постоянного веса. Палладий—медные катализаторы различного состава готовились при одних и тех же условиях.

Для изучения активности всегда применялись такие количества катализаторов, чтобы в них содержание палладия равнялось 0,35 г. Скорость подачи водорода равнялась 0,75 л/ч при соотношении водорода к бензолу 4:1, температура гидрирования 186°.

Были приготовлены и изучены три образца Pd—Cu катализаторов, содержащие: катализатор № 1—22,3 ат % палладия и 77,7 ат % меди; катализатор № 2—36,8 ат % Pd и 63,2 ат % Cu и катализатор № 3—59,3 ат % Pd и 40,7 ат % Cu.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде чем изучать смешанные палладий—медные катализаторы, была испытана каталитическая активность чистой меди* при гидрировании бензола. В литературе имеются указания на каталитическую активность чистой меди [5], а также обратное—неактивность меди при гидрировании бензола [6, 7].

Испытание приготовленного нами чистого медного катализатора при гидрировании бензола показало, что медь не обладает каталитической активностью для этого процесса.

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 1

Результаты изучения этого катализатора при гидрировании бензола приведены в виде кривых на рисунке 1. Кривая I показывает

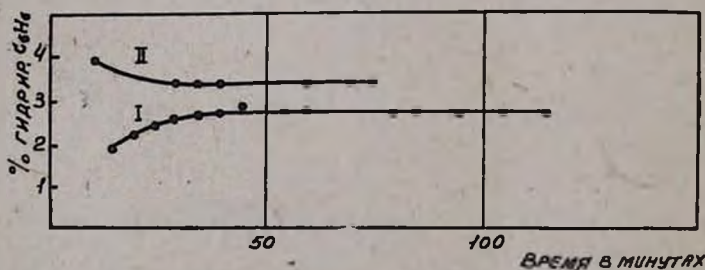


Рис. 1. Результаты изучения катализатора № 1, содержащего 22,3 ат% Pd и 77,7 ат % Cu.

изменение процента гидрирования бензола (активности катализатора) со временем на свежеприготовленном образце Pd—Cu катализатора № 1.

* Медный катализатор готовили из тех же реактивов принятым нами методом.

Как видно из этой кривой, катализатор с содержанием 22,3 ат % Pd и 77,7 ат % Cu практически не проявляет каталитической активности при гидрировании бензола.

Кривая II на рисунке 1, полученная после трехсуточной выдержки того же катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре показывает, что при этом активность катализатора несколько возрастает.

Рентгенографическое изучение этого образца катализатора показало, что он состоит из трех фаз: а) твердого раствора палладия в меди с $a=3,67 \pm 0,004$ Кх, соответствующего содержанию 24 ат % Pd и 76 ат % Cu; б) меди, в которой может быть растворено 1,5 ат % Pd с $a=3,611 \pm 0,05$ Кх (постоянная решетка меди $a=3,607$ Кх); в) на рентгенограмме обнаруживается несколько довольно сильных по интенсивности линий, которые не идентифицированы.

Как видно из рентгенографических данных, этот катализатор является довольно сложной системой. Обе идентифицированные фазы твердых растворов Pd—Cu содержат мало палладия. При определенном содержании меди в палладии также, как это было наблюдеено и в случае твердых растворов Pd—Ag [1], параллельно с исчезновением парамагнетизма активность такого катализатора практически исчезает. Таким образом, серебро и медь одинаково влияют на активность (и парамагнетизм) палладиевого катализатора.

Небольшая активность данного катализатора возможно связана с наличием незначительного количества свободного палладия (который рентгенографически не обнаружен) или третьей неидентифицированной фазой, которая, возможно, является богатым палладием твердым раствором меди в палладии.

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 2

На рисунке 2 приведены результаты изучения катализатора № 2. Кривая I на рисунке 2 показывает изменение активности свежеприготовленного катализатора № 2 со временем. Характер этой кривой аналогичен кривой I на рисунке 1, выражающей активность катализатора № 1. Активность катализатора № 2 несколько выше, чем активность катализатора № 1, содержащего меньше палладия (22,3 ат % Pd). На данном катализаторе была изучена зависимость активности его от температуры в интервале от 250 до 180°. Как видно из рисунка 3, максимальную активность данный катализатор проявляет при температуре около 230°. Затем этот катализатор в продолжении 48 часов выдерживался в атмосфере водорода при комнатной температуре. Результаты испытания активности выражены кривой II на рисунке 2. Как было замечено и в случае катализатора № 1; подобная выдержка в атмосфере водорода при комнатной температуре несколько повышает активность Pd—Cu катализатора (сравни кривые I и II на рисунке 2), тогда как в случае Pd—Ag катализаторов при анало-

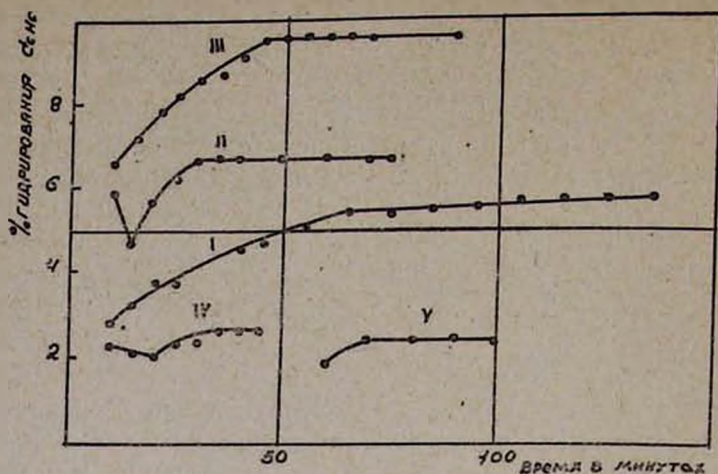


Рис. 2. Результаты изучения катализатора № 2, содержащего 36,8 ат % Pd и 63,2 ат % Cu.

тичной обработке активность несколько понижалась, что мы связывали с отравляющим действием водорода [1]. Замеченная активация

Pd—Cu катализатора в атмосфере водорода, возможно, связана с удалением с поверхности катализатора адсорбированных продуктов реакции. Однако это явление требует специального изучения, что и намечается сделать в дальнейшем. Далее этот катализатор обрабатывался в течение одного часа в струе воздуха при 186°. В результате активность катализатора заметно повысилась (кривая III на рис. 2). Последующая выдержка этого катализатора в струе водорода при 330° привела к резкому понижению активности (см. кривую IV на рис. 2). Деактивированный таким путем катализатор затем находился в атмосфере водорода при комнатной температуре в продолжении шести суток. Как вид-

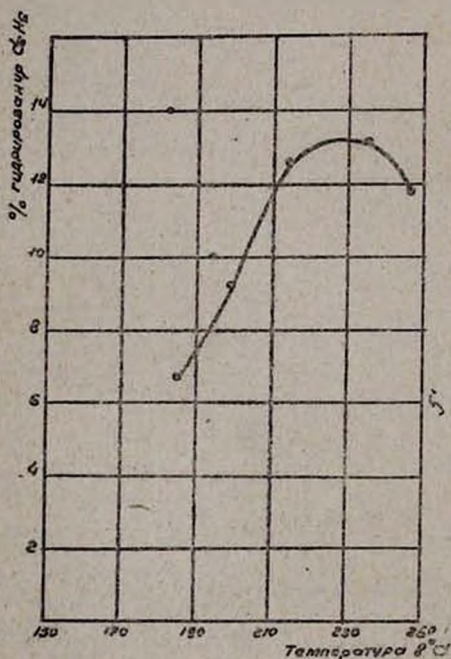


Рис. 3. Кривая зависимости активности от температуры палладий-медного катализатора № 2 (63,2 ат % Cu).

но из кривой V на рисунке 2, заметного изменения активности

при этом не наблюдается. Обработка воздухом и выдержка при высокой температуре в струе водорода на эти Pd—Cu катализаторы влияют таким же образом как и на Pd—Ag катализаторы [1].

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 3

Результаты изучения свежеприготовленного образца этого катализатора при гидрировании бензола приводятся в виде кривой I на рисунке 4. На том же рисунке для сравнения приведены активности катализаторов 2 и 1 (кривые II и III соответственно).

Как видно из этих данных, характер изменения активности катализатора № 3 со временем не отличается от характера изменения активности предыдущих катализаторов, содержащих меньше палладия.

Рентгенографическое изучение образца катализатора № 3 показало, что он состоит практически из одной кубической фазы с $a = 3,853$ Кх, что соответствует 89 ат % палладия, а то время как по способу приготовления катализатор должен содержать 59,3 ат % Pd. Специальным химическим анализом установлено, что катализатор, как и следовало из способа приготовления, действительно содержит 59,3 ат % Pd и 40,7 ат % Cu. Причина расхождения данных о составе катализатора № 3 по результатам рентгенографического изучения от действительного, определенного химическим анализом, объясняется видимо тем, что изменение параметра решетки Pd—Cu твердого раствора принимается как прямая функция состава Pd—Cu раствора (правило аддитивности). Между тем возможно, что вид этой зависимости связан с состоянием твердого раствора (компактный твердый раствор, дисперсный твердый раствор и т. д.) и зависимость не всегда является прямолинейной.

На рисунках 5 и 6 приведены электронно-микроскопические снимки палладий-медного катализатора № 3, заснятые в свежем состоянии и после испытания активности при температуре не выше 186°. Как

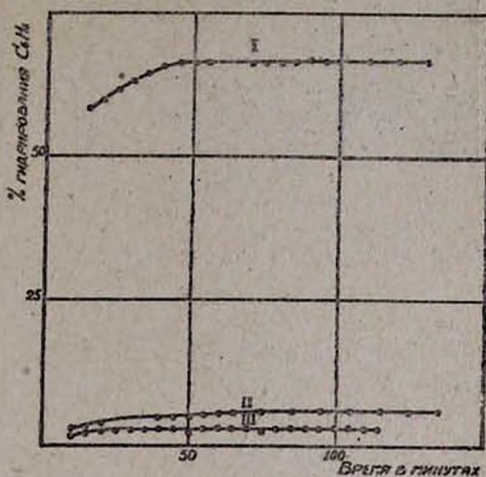


Рис. 4. Кривые активности Pd—Cu катализаторов, содержащих: I. 59,3 ат % Pd (катализатор № 3); II. 36,8 ат % Pd (катализатор № 2); III. 22,3 ат % Pd (катализатор № 1). Условия опытов: $t = 186^\circ$, скорость подачи водорода 0,75 л/ч, содержание Pd в катализаторах 0,35 г.

было установлено и в случае Pd—Ag катализаторов [1], размеры зерен данного катализатора при нагревании до 186° также существенно не меняются.

Из полученных результатов изучения Pd—Cu катализаторов можно вывести зависимость активности от содержания меди. На рисун-



Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок Pd—Cu катализатора № 3, не бывшего в работе. Увеличение 8000 раз.

Величина зерен 520 Å.



Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок Pd—Cu катализатора № 3, снятый после испытания при 186°. Увеличение 8000 раз. Величина зерен 550 Å.

ке 7 кривой I представлена зависимость активности Pd—Cu катализатора от состава. На том же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для системы Pd—Ag (кривая II).

Из кривой I на рисунке 7 видно, что по мере увеличения количества меди в палладий-медных катализаторах активность последних

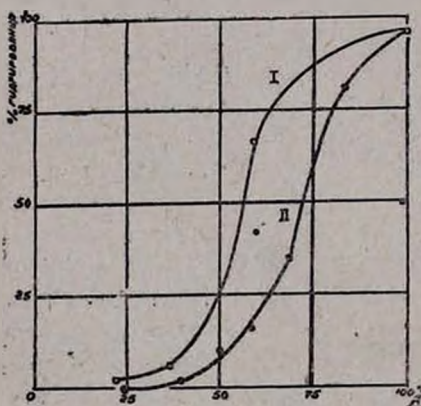


Рис. 7. Кривые изменения активности Pd—Cu и Pd—Ag катализаторов в зависимости от их состава. Условия испытания катализаторов: т. 186°, скорость водорода 0,75 л/ч. Количество Pd в катализаторах 0,35г.

уменьшается и при содержании около 70 ат % меди практически становится равной нулю. Таким образом, дезактивирующее действие меди на палладиевый катализатор в отношении гидрирования бензола аналогично действию серебра на тот же катализатор.

Вместе с тем следует указать, что хотя практически полная потеря активности катализатора наблюдается примерно при одних и тех же атомных процентах меди и серебра (~70 %) в Pd—Cu и Pd—Ag катализаторах, тем не менее при средних содержаниях меди последняя оказывает на палладий заметно меньшее дезактивирующее действие, чем серебро.

Снижение активности Pd—Ag и Pd—Cu катализаторов по мере увеличения содержания в них серебра или меди нами объясняется за-

полнением свободных электронных уровней палладия электронами серебра и меди. Как известно, этим объясняют уменьшение парамагнетизма палладия при введении серебра или меди в палладий.

Как видно из данных [3] измерения магнитной восприимчивости Pd—Ag и Pd—Cu твердых растворов, приведенных на рисунке 8, магнитная восприимчивость палладия уменьшается при введении серебра в палладий более резко, чем при введении меди. Возможно это следует поставить в связь с более резким снижением каталитической активности при введении серебра в палладий.

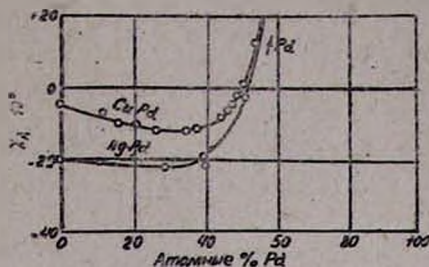


Рис. 8. Изменение магнитной восприимчивости в системах Pd—Cu и Pd—Ag с изменением их состава.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние меди на активность палладиевого катализатора при гидрировании бензола и произведено сравнение с аналогичным действием серебра.

2. Установлено, что активность смешанных палладий-медных катализаторов ниже активности чистого палладиевого катализатора.

3. По мере увеличения содержания меди активность палладий-медного катализатора (аналогично палладий-серебряному) закономерно падает и при содержании меди ~70 ат %, практически достигает нуля. Таким образом подтвердилось предположение о том, что по мере увеличения меди в твердых растворах Pd—Cu, параллельно с уменьшением магнитной восприимчивости, уменьшается также каталитическая активность этих систем.

4. Активность палладий-медного катализатора, содержащего 36,8 ат % Pd, при обработке в струе воздуха при 186° возрастает примерно в 1,5 раза, тогда как при аналогичной обработке активность Pd—Ag катализатора практически не меняется.

5. Обработка в струе водорода при температуре 330° приводит к сильному понижению активности этого катализатора, хотя в несколько меньшей степени, чем для Pd—Ag катализатора.

6. Активность Pd—Cu катализаторов при продолжительной выдержке в атмосфере водорода (при комнатной температуре) несколько повышается, тогда как при аналогичных условиях для Pd—Ag катализаторов наблюдалось понижение активности.

Ա. Ն. Ալլուշյան և Ե. Դ. Կրիստոստյան

Pd-Ag, Pd-Cu եւ Pd-Au խառն ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՊՐՈԾՆԱԿԱՆ

Հաղորդում II: Պալլադիում-պղինձ խառն կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ աշխատանքով [1] պարզվեց, որ պալլադիում-արծաթ խառն կատալիզատորների մեջ արծաթի պարունակության աճի հետ բնկնում է նրա կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում և մոտավորապես 65—70 առ⁰/₁₀₀ արծաթ պարունակող Pd-Ag կատալիզատորը դառնում է ոչ ակտիվ: Հալոնի է, որ պալլադիում-արծաթ համաձուլվածքներում արծաթի պարունակության աճի հետ պարամագնիսականությունը նվազում է և 65—70 առ⁰/₁₀₀ արծաթի դեպքում հասնում է զերոյի:

Հաստատվեց ալն ենթադրությունը, թե Pd-Ag կարծր լուծույթում պարամագնիսականության անկմանը զուգընթաց (որը բացատրում են պալլադիումի ազատ էլեկտրոնային մակարդակների լրացմամբ՝ ի հաշիվ արծաթի էլեկտրոնների) պետք է ընկի նաև ալո սիստեմի կատալիտիկ ակտիվությունը:

Քանի որ պղինձը պալլադիումի պարամագնիսականության վրա ազդում է ալնպես, ինչպես արծաթը, հետաքրքիր էր պարզել նաև պղնձի ազդեցությունը պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա:

Մեր կատարած բազմաթիվ փորձերը ցույց տվեցին, որ պղինձն, իսկապես, նույնպիսի ազդեցություն է գործում պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա և մոտավորապես 65—70 առ⁰/₁₀₀ պղինձ պարունակող Pd-Cu կատալիզատորի ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում գործնականորեն հավասարվում է զերոյի:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сборник научных трудов Ереванского политехнического института, 16, 137 (1957).
2. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Институт нефти АН СССР, 1951, стр. 236.
3. B. Svedson, Ann. d. Phys., 5, 14, 699 (1932).
4. E. Vogt, H. Krlger, Ann. d. Phys., 18, 755 (1933).
5. R. Pe se, R. Purdum, J. Am. Chem. Soc., 47, 1435 (1925).
6. P. S battler, J. Senderens, Ann. Chim. Phys., 4, 368 (1908).
7. V. Ipatieff, B. Corson, I. Kurbatov, J. Phys. Chem., 5, 589 (1939).

С. А. Варданян и Ц. Е. Агаджанян

Синтез эфиров левулиновой кислоты из 1,3-дихлорбутена-2

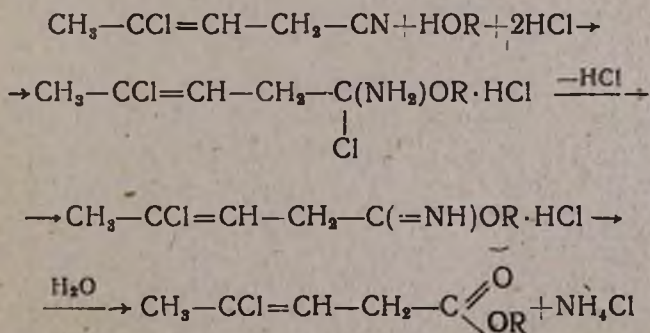
Эфиры левулиновой кислоты обычно готовят прямой этерификацией свободной кислоты, получаемой из крахмала [1] и других сахаристых веществ. Синтетически левулиновый эфир был получен из янтарного ангидрида [2], а также применением в качестве исходного вещества дикетена [3]. Другие методы синтетического получения, ввиду малой доступности исходных веществ, препаративного интереса не представляют.

Ранее нами был описан [4] синтез этилового эфира левулиновой кислоты из нитрила 2-хлорпропенилуксусной кислоты, в свою очередь получаемого из 1,3-дихлорбутена-2. Аналогичный синтез, независимо от нас, был осуществлен Фетизоном и Жулия [5].

Настоящая статья посвящена дальнейшей разработке этого способа и его применению в синтезе левулиновых эфиров жирных спиртов. Исходный 2-хлорпропенилацетонитрил был получен с 80%-ным выходом по разработанной ранее прописи [4] — взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с цианистым натрием в водно-ацетоновой среде.

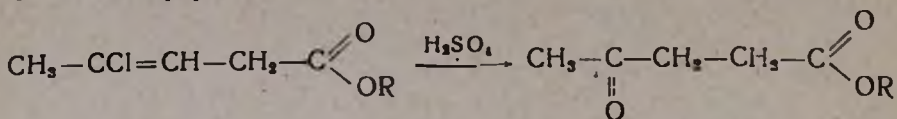
В отличие от применявшейся нами ранее [4] методике, этерификация нитрила производилась с помощью спиртовых растворов хлористого водорода.

В этом случае эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты получают в результате гидролиза промежуточно-образующихся имино-эфиров.

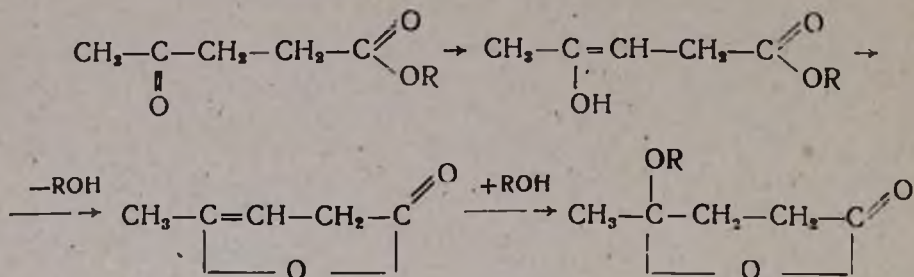


Выходы эфиров 2-хлорпропенилуксусной кислоты колеблются в пределах 60—70%.

Последняя стадия синтеза заключалась в сернокислотном гидролизе этих эфиров.



Не исключена была возможность лактонизации получаемых эфиров леволиновой кислоты с последующим присоединением спирта и образованием псевдоэфиров ангелико-лактонов



Подобные псевдоэфиры были описаны Ланглойсом и Вольфом [6]. Если эти псевдоэфиры и образовывались в некотором количестве, то наличие их в конечных продуктах реакции следует считать исключенным, так как при щелочной обработке сырого продукта они неизбежно должны были перейти в водный слой в виде натриевой соли леволиновой кислоты.

Описанным путем были получены леволиновые эфиры метилового, этилового, пропилового, н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов. Выходы этих эфиров, считая на нитрил, колеблются в пределах 30—45%, теоретического количества. Исключение составил метиловый эфир, образующийся с выходом 16,5%.

Экспериментальная часть

Эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты. К 120 мл абсолютного спирта, предварительно насыщенного хлористым водородом, приливалось 15 г (0,13 моля) 2-хлорпропилацетонитрила и 2,4 г (0,13 моля) воды. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 15 мин. В колбе образовывался обильный осадок хлористого аммония. После охлаждения реакционной смеси приливалось 250 мл воды и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой и сушился безводным сернокислым натрием.

После отгонки эфира и избытка спирта (в случае низкокипящих спиртов) остаток перегонялся в вакууме.

В таблице 1 указаны выходы и свойства эфиров 2-хлорпропенилуксусной кислоты.

Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n_D^{18}	d_4^{18}	MRD		%Cl	
						най-дено	вычислено	най-дено	вычислено
CH ₃	59,06	61—63	15	1,4538	1,1350	35,30	35,91	24,11	23,90
C ₂ H ₅	66,27	111—114	56	1,4545 (при 17°)	1,0741 (при 17°)	41,07	41,09	21,80	21,84
C ₃ H ₇	66,64	86—89	6	1,4504 (при 15°)	1,0451 (при 15°)	45,42	45,20	19,53	20,11
n-C ₄ H ₉	65,30	116—118	16,5	1,4505	1,0310	49,57	49,82	17,99	18,63
изо-C ₄ H ₉	67,61	109—111	20	1,4460	1,0232	49,51	49,82	18,11	18,63
изо-C ₅ H ₁₁	69,50	121—124	14	1,4498	1,0121	54,14	54,43	17,83	17,40

Эфиры левулиновой кислоты. К 25 мл охлажденной ледяной водой концентрированной серной кислоты, при помешивании, постепенно прибавлялось 0,08 моля эфира 2-хлорпропенилуксусной кислоты,

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n_D	d_4	MRD	
						найдено	вычислено
CH ₃	16,63	85—86	14	n_D^{20} 1,4225	d_4^{20} 1,0495	31,52	31,57
C ₂ H ₅	30,03	103—104	22	n_D^{15} 1,4234	d_4^{15} 1,0198	35,98	36,19
C ₃ H ₇	30,64	83—86	3	n_D^{17} 1,4316	d_4^{17} 1,0059	40,71	40,81
C ₄ H ₉	40,70	117—120	16	n_D^{13} 1,4340	d_4^{13} 0,9975	44,90	45,42
изо-C ₄ H ₉	44,80	119—123	21	n_D^{18} 1,4280	d_4^{18} 0,9794	45,18	45,42
изо-C ₅ H ₁₁	29,07	111—114	5	n_D^{14} 1,4356	d_4^{14} 0,9806	49,56	50,04

R	% C		% H		Семикарбазон		
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	т. пл. в °C	% N	
						найдено	вычи- слено
CH ₃	55,21	55,38	7,63	7,69	142—144	22,31	22,46
C ₂ H ₅	58,19	58,33	8,25	8,33	149—150	20,77	20,89
C ₃ H ₇	60,14	60,75	8,71	8,86	128—129	19,12	19,53
C ₄ H ₉	62,95	62,79	9,14	9,30	94—96	17,80	18,34
н-изо-C ₄ H ₉	62,31	62,79	9,16	9,30	103—105	17,92	18,34
н-изо-C ₅ H ₁₁	64,93	64,51	9,98	9,67	86—87	16,88	17,28

после чего реакционная смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре. На следующий день смесь сливалась на лед и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой, 4%-ным раствором щелочи, снова водой до нейтральной реакции и сушился над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. В таблице 2 приведены выходы и свойства синтезированных эфиров левулиновой кислоты. Константы этих эфиров соответствовали литературным данным [6—9].

В ы в о д ы

1. Разработан общий способ синтеза эфиров левулиновой кислоты, основанный на применении в качестве исходного вещества 1,3-дихлорбутена-2. С помощью этого способа синтезированы метиловый, этиловый, пропиловый, н-бутиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры левулиновой кислоты.

2. В качестве промежуточных продуктов получены не описанные в литературе метиловый, пропиловый, н-бутиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры 2-хлорпропенилуксусной кислоты.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1957

Ս. Յ. Վարդանյան և Յ. Ե. Աղաջանյան

ԼԵՎՈՒԼԻՆԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻԲԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Լեվուլինաթթվի էսթերները սովորաբար ստանում են շաքարալին նյութերից ստացվող լեվուլինաթթվի ուղղակի էսթերացմամբ: Սինթետիկ ճանաչարհով լեվուլինաթթվի էսթերներն ստացվում են սաթաթթվից, դիկետոնից և պրեպարատիվ նշանակություն չունեցող այլ միջոցներով:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է լեվուլինաթթվի էսթերի ստացման վերաբերյալ մեզնից մեկի հրատարակած [4] աշխատության հետագա մշակմանը:

Ելանյութ հանդիսացող 2-քլորպրոպենիլացետոնիտրիլի մատչելիությունը (եւթը 80°), մեր կարծիքով, այս միջոցը դարձնում է լեվուլինաթթվի էսթերների ստացման պրեպարատիվ եղանակ:

Մշակված է լեվուլինաթթվի էսթերների սինթեզման ընդհանուր եղանակ, որպես ելանյութ օգտագործելով 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը: Այդ եղանակի կիրառմամբ ստացվել են լեվուլինաթթվի մեթիլ, էթիլ, պրոպիլ, նորմալ բուտիլ, իզոբուտիլ և իզոամիլ էսթերները:

Որպես միջանկյալ միացություններ ստացվել են գրականության մեջ չնկարագրված 2-քլորպրոպենիլացետոնաթթվի մեթիլ, պրոպիլ, նորմալ բուտիլ, իզոբուտիլ և իզոամիլ էսթերները:

ЛИТЕРАТУРА

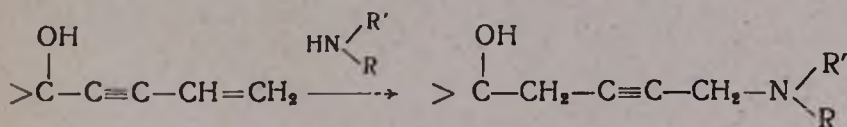
1. W. A. von-Ekenstein, J. I. Blanksmiz, Ber., 43, 2356 (1910).
2. Blaise, C. r., 128, 185 (1899); Bl. Soc. Chim. Fr., 3, 21, 647 (1899).
3. A. Treibs, K. Hintermaier, Ber., 87, 1163 (1954).
4. С. А. Вариллин, ЖПХ, 25, 1322 (1952).
5. M. Felizon, M. Julia, C. r., 235, 1654 (1952).
6. D. P. Langlois, H. Wolff, J. Am. Chem. Soc., 70, 2624 (1948).
7. D. K. Grote, R. Kehres, T. Tollens, Ann., 206, 220 (1881).
8. K. Pummerer, N. Gump, Ber., 56, 1003 (1923).
9. L. Conrad, Ann., 188, 225 (1877).

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение VI. Присоединение вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам

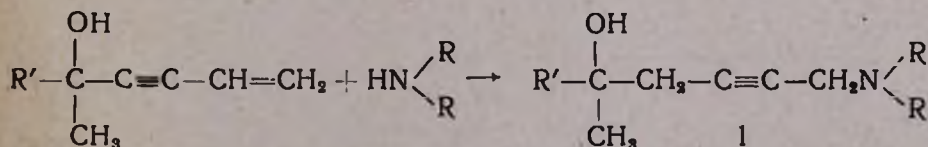
Энгельгардт [1] показал, что присоединение аминов к винилацетилену приводит к образованию аминов ацетиленового ряда. В одном из предыдущих сообщений [2] мы описали синтез ацетиленовых аминоспиртов путем присоединения вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам.



Развивая это исследование, в настоящей статье мы описываем реакцию присоединения аминов к ряду других винилацетиленовых спиртов, содержащих алифатические, ароматические, алициклические и гетероциклические радикалы, легко получаемых конденсацией винилацетиленов с соответствующими кетонами [3].

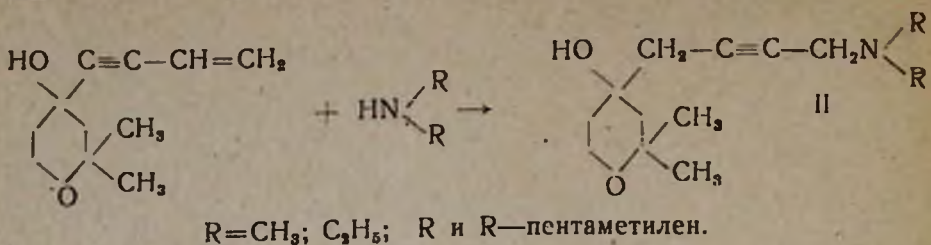
Присоединение аминов к винилацетиленовым спиртам гладко проходит при нагревании смеси водных растворов соответствующих аминов и винилацетиленовых спиртов в запаянной ампуле (стеклянной или металлической). При этом получают ацетиленовые аминоспирты (выход 15—90%), а непрореагировавший карбинол возвращается обратно без изменения. Таким путем нами просинтезирована целая серия ацетиленовых аминоспиртов.

При взаимодействии водных растворов диметил- и диэтиламинов с алифатическими винилэтинилкарбинолами получают с хорошими выходами 1-диалкиламино-5-алкилгексин-2-олы-5. Реакция взаимодействия пиперидина с метилалкилвинилэтинилкарбинолами протекает гладко и приводит к образованию 1-пиперидил-5-алкилгексин-2-ола-5

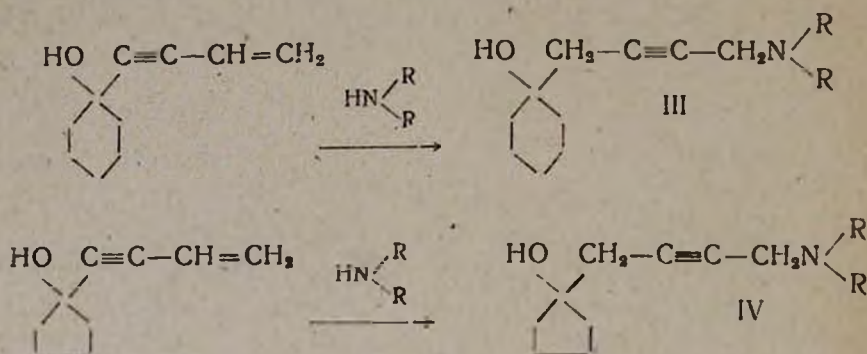


$\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; C_2H_5 ; R и R —пентаметилен.

Аналогично идет реакция присоединения аминов к 2,2-диметилвинилэтинилтетрагидро-4-пиранолу. При этом получают 1'-диалкиламино-2'-бутинил-2,2-диметил-4-пиранолы (II).

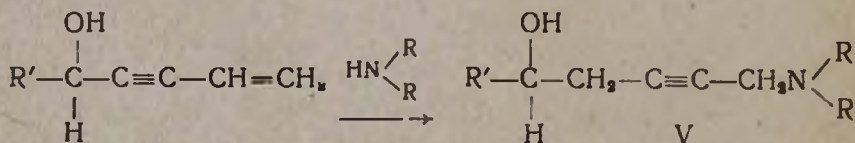


Присоединение вторичных аминов к алициклическим винилацетиленовым спиртам проходит хорошо и приводит к синтезу соответствующих аминоацетиленовых спиртов (III, IV).



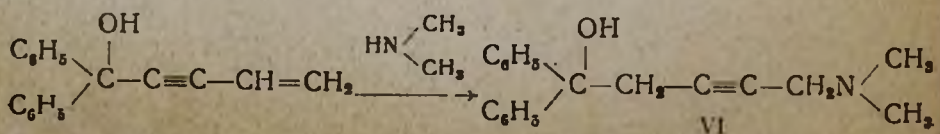
$\text{R}=\text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{R и R—пентаметилен.}$

Аналогично протекает и реакция присоединения аминов к вторичным винилацетиленовым спиртам. Так, например, при нагревании водных растворов аминов и вторичных винилэтинилкарбинолов получают соответствующие аминоацетиленовые спирты (V):



$\text{R}'=\text{n-C}_3\text{H}_7; \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3; \text{R}=\text{CH}_3; \text{R и R—пентаметилен.}$

Присоединение диметиламина к дифенилвинилэтинилкарбинолу протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию 1-диметиламино-2-бутинил-дифенилкарбинола (VI).



Экспериментальная часть

Присоединение аминов к винилацетиленовым спиртам проводилось следующим образом: смесь винилацетиленового спирта и водного раствора соответствующего амина нагревалась в запаянной ампуле в течение 20—40 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°, раствор подкислялся соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташем, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и перегонялись в вакууме.

Дифенилвинилэтинилкарбинол синтезирован взаимодействием винилэтинилмагнийбромида с бензофеноном; он имел следующие константы: т. кип. 160° при 2 мм; т. пл. 40°.

Просинтезированные соединения и их константы представлены в приводимой ниже таблице.

В ы в о д ы

Показано, что вторичные амины способны присоединяться к алифатическим, алициклическим, ароматическим и гетероциклическим третиичным винилацетиленовым спиртам. Присоединение аминов к вторичным винилацетиленовым спиртам протекает аналогично.

Разработан новый метод синтеза ацетиленовых аминоспиртов и просинтезировано 15 новых соединений этого ряда.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 26 IV 1957

Ս. Լ. Վարդանյան և Շ. Լ. Բաղանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում VI: Երկրորդային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտներից

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

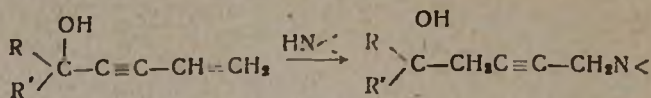
Մեր առաջին հաղորդման մեջ [2] նկարագրել ենք ամինասպիրտների ստացումը վինիլացետիլենային սպիրտների հետ փոխադարձ ներգործության միջոցով:

Շարունակելով այդ ուսումնասիրությունը, ներկա հոդվածում մենք նկարագրում ենք ամինների միացման ռեակցիան վինիլացետիլենային ալի սպիրտներին, որոնք պարունակում են ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ և հետերոցիկլիկ ռադիկալներ: Վերջիններս, ինչպես ցույց են տվել Ի. Ն. Նազարովը և աշխատակիցները, հեշտությամբ ստացվում են համապատասխան կետոնների հետ վինիլացետիլենի կոդենսումով:

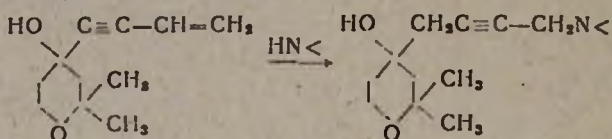
Структурная формула	Кол-во исх. веществ		Время нагрев. в часах	Выход в %	Т. кип. в °С
	винилац. спирт в г	водный амин (25%) в мл			
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	33	200	30	68	85
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	9,4	48	26	25,5	98
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	16,5	40	20	51,6	128
$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \end{matrix}$	49,6	110	24	31,0	103
$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \end{matrix}$	16,9	110	40	11,0	112
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	27	110	40	67,0	177
$\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$	24	170	38	41,5	172
$\begin{matrix} & \text{CH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_2 \end{matrix}$	18	28	30	41,5	156
$\begin{matrix} & \text{CH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$	30	110	40	41,0	118—119
$\begin{matrix} & \text{CH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_2 \end{matrix}$	15	30	27	43,4	142
$\begin{matrix} & \text{CH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$	13,6	30	34	60,7	94
$\begin{matrix} & \text{CH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_2 \end{matrix}$	13,6	32	27	51,1	146
$\begin{matrix} & \text{CH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} & \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$	27,8	35	24	28,5	121
$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	19	40	24	18,7	121
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5	50	24	89,8	пл. 134

Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Элемент. анализ на N в %		Т. пл. пикрата в °C
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
2	1,4848	0,9091	44,40	42,60	10,44	9,93	103—104
2	1,4834	0,9086	52,00	49,84	8,28	8,29	—
6	1,5031	0,9568	60,02	58,88	7,46 7,26	7,18	97*
2	1,4805	0,9091	53,25	51,89	8,56	8,29	—
2	1,4818	0,9064	61,9	61,06	7,03 6,89	7,10	—
12	1,4971	—	—	—	6,83	6,22	—
3	1,4963	—	—	—	6,02	5,53	—
2	1,5124	—	—	—	5,57 5,54	5,28	—
2	1,5078	0,9686	59,99	58,90	7,59	7,19	—
2,5	1,5246	—	—	—	6,03 5,94	5,96	—
3	1,5010	0,9631	55,8	54,1	7,65 7,53	7,73	125
2,5	1,5210	0,9944	67,4	65,92	5,92 6,14	6,33	—
10	1,4794	0,9020	52,1	51,8	8,25 8,53	8,29	—
1,5	1,5010	0,9576	64,3	63,49	7,29 6,83	6,87	—
—	—	—	—	—	5,11 5,39	5,01	—

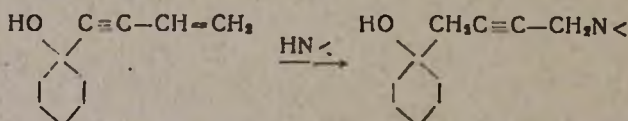
Վինիլացետիլենային սպիրտներին ամինների միացումն ընթանում է հեշտությամբ համապատասխան սպիրտի և ամինի ջրային լուծույթը լիակ անթթում տաքացնելիս Այդ ճանապարհով մենք սինթեզել ենք ացետիլենային ամինասպիրտների մի ամբողջ շարք: Ամինի (մեթիլ, դեմեթիլ, էթիլ, պիրիդին) ջրային լուծույթը համապատասխան ալիֆատիկ վինիլացետիլենային սպիրտի հետ տաքացնելիս հեշտությամբ առաջանում է ամինացետիլենային սպիրտ՝



Համանման է ընթանում նաև ամինների միացումը α, α -դիմեթիլվինիլէթիլիտետրահիդրո- γ -պիրոնի հետ՝



Երկրորդային ամինների միացումը ալիցիկլիկ վինիլէթիլիկարբինոլներին լավ է ընթանում. առաջանում են համապատասխան ամինացետիլենային սպիրտներ՝



Այսպիսով ցույց է տրված, որ երկրորդային ամիններն ընդունակ են միանալու ալիֆատիկ, առումատիկ, ալիցիկլիկ և հետերոցիկլիկ վինիլացետիլենային սպիրտներին: Ամինների միացումը երկրորդային վինիլացետիլենային սպիրտներին ընթանում է համանման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, с. ФМЕТ наук, IX, № 10, 10 7(1956).
3. И. Н. Назаров, Усп. Хим., 14, 1 (1945), И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 686; И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ, 18, 1338 (1948); И. Н. Назаров и Л. Н. Пилкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 633 И. Н. Назаров и М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 51.

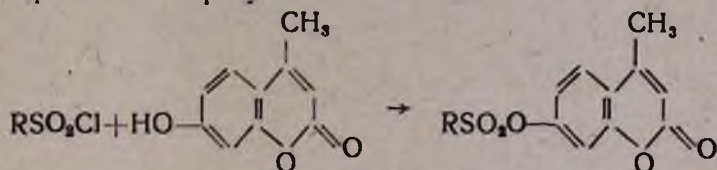
Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозфиров

В предыдущем сообщении [1] были описаны некоторые эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты, в том числе 4-метил-7-кумариловый, оказавшийся активным против клещей. Известно, что 0,0-диэтил-0-4-метил-7-кумариловый эфир другой кислоты—тиофосфорной, является весьма эффективным инсектицидом и акарицидом [2]. Это побудило нас синтезировать 4-метил-7-кумариловые эфиры некоторых сульфокислот. Изучение инсектицидных и акарицидных свойств этих эфиров позволит установить связь между строением кислотного остатка и их активностью и выявить наиболее эффективные соединения.

Кумариловые эфиры сульфокислот нами получались аналогично ранее описанному 4-метил-7-кумариловому эфиру γ-хлоркротилсульфокислоты—взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина с хлорангидридами сульфокислот в присутствии оснований:



Были взяты: метил-, этил-, пропил-, изопропил-, пропенил-, аллил-, бутил-, изобутил-, октил-, бензил-, бензолсульфохлориды.

Применение поташа в качестве щелочного реагента в среде ацетона в большинстве случаев дало хорошие результаты. Несколько хуже идет реакция в присутствии водного раствора едкого натра. Применение пиридина выгодно только в случае сульфохлоридов с аллильным радикалом. В присутствии поташа и едкого натра хлорангидриды, содержащие фенильный радикал и нормальную насыщенную углеродную цепь, дают, как правило, лучшие выходы эфиров, чем сульфохлориды с углеродной цепью изостроения и ненасыщенной, в особенности, аллильной группировкой; к последним должен быть отнесен и бензилсульфохлорид, содержащий радикал, по своему влиянию на связанные с ним функциональные группы аналогичный аллильному радикалу.

Указанные различия в выходах эфиров, в зависимости от строения кислотного остатка и условий реакции, можно объяснить различиями в относительных скоростях реакции образования эфира с одной стороны и реакций исходного сульфохлорида и образовавшегося эфира со щелочным реагентом, с другой. Такое объяснение согласуется с тем, что в водной среде, где условия для указанных побочных реак-

ций более благоприятны, выход эфира, как правило, относительно низкий.

Все синтезированные 4-метил-7-кумариловые эфиры сульфокислот кристаллические, бесцветные вещества; практически не растворяются в воде, более или менее растворимы в обычных органических растворителях, плохо растворяются в минеральных маслах.

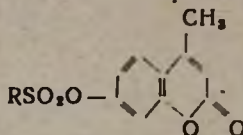
Инсектицидные и акарицидные свойства полученных эфиров изучаются на Паракарской экспериментальной базе Института земледелия МСХ Армянской ССР. Данные испытаний показывают, что помимо ранее описанного 4-метил-7-кумарилового эфира γ -хлоркритилсульфонокислоты [1] другие 4-метил-7-кумариловые эфиры, как например, эфиры *n*-бутил- и изобутилсульфоникислот также обладают высокой акарицидной активностью. Более подробно об инсектицидных и акарицидных свойствах 4-метил-7-кумариловых эфиров будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

4-Метил-7-оксикумарин нами получен конденсацией ацетоуксусного эфира с резорцином [3]. Алкансульфохлориды получены из соответствующих тиоцианатов [4], бензилсульфохлорид—из продукта конденсации хлористого бензила с тиомочевинной [4], пропил- [5] и аллил- [6] сульфохлориды—из солей соответствующих сульфокислот.

Синтез 4-метил-7-кумариловых эфиров

а) В присутствии поташа в ацетоне. К 5%-ному раствору 4-метил-7-оксикумарина в ацетоне прибавлялся сульфохлорид в не-



R	Выход эфира в %			Т. пл. в °C	% S	
	поташ + уксус	NaOH + вода	пиридин		найдено	вычислено
CH ₃ —	80,9	73,0	—	163—164	12,97	12,60
CH ₃ —CH ₃ —	82,8	70,8	—	98	12,04	11,94
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	88,6	80,1	—	117—118	11,13	11,34
(CH ₃) ₃ CH—	70,9	70,9	—	120—121	11,26	11,34
CH ₃ —CH=CH—	71,9	35,7	—	105—106	10,99	11,43
CH ₃ —CH—CH ₃ —	48,6	28,6	54,5	112—113	11,32	11,43
CH ₃ —CCl=CH—CH ₃ —	43,9	31,7	71,9 ^[1]	129—130	—	—
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ —	94,6	62,8	32,4	87—88	10,79	10,80
(CH ₃) ₃ CH—CH ₃ —	81,1	70,3	—	100—10	10,60	10,80
CH ₃ —(CH ₂) ₇ —	62,5	35,7	—	62—63	8,90	9,09
C ₆ H ₅ —CH ₃ —	69,7	59,4	63,7	139	9,25	9,70
C ₆ H ₅ —	91,2	72,8	55,0	104—105	9,85	10,12

большом избытке (10—20%), а затем—тонкоразмельченный безводный поташ (избыток ~300%). Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов, оставлялась сутки при комнатной температуре и отфильтровывалась; от фильтрата отгонялся растворитель; сырой эфир обрабатывался 5%-ным раствором едкого натра, промывался водой и сушился на воздухе.

Чистый эфир получался путем перекристаллизации из водного ацетона.

б) *В присутствии водного раствора едкого натра.* К 20%-ному водному раствору едкого натра прибавлялись эквимолекулярные количества 4-метил-7-оксикумарина и сульфохлорида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Осадок сырого эфира обрабатывался как указано выше.

в) *В присутствии пиридина.* К охлажденной льдом смеси 4-метил-7-оксикумарина и сульфохлорида (избыток 15—20%) постепенно прибавлялся большой избыток (600—800%) сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре на двое суток, затем сливалась в разбавленную соляную кислоту. Выделившийся эфир обрабатывался как в предыдущих случаях.

Выходы и характеристика полученных эфиров указаны в прилагаемой таблице. Для сравнения в таблице приведены и данные по получению ранее описанного 4-метил-7-кумарилового эфира γ -хлоркритилсульфокислоты.

В ы в о д

Взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина с метил-, этил-, пропил-, изопропил-, пропенил-, аллил-, бутил-, изобутил-, октил-, бензил- и бензолсульфохлоридами в присутствии оснований (поташ, едкий натр, пиридин) получены 4-метил-7-кумариловые эфиры соответствующих сульфокислот.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 4 V 1957

Հ. Յ. Մանյան և Ա. Գ. Վարդանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՐՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: 4-Մեթիլ-7-կումարիլ սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված էին γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթվի մի շարք էսթերներ, այդ թվում և 4-մեթիլ-7-կումարիլ էսթերը: Նկատի ունենալով, որ այդ միացությունը ցուցաբերեց ակտիցիդալին ակտիվություն,

որը բնորոշ է և թիոֆոսֆորական թթվի 4-մեթիլ-7-կոմարիլ հալտնի էսթերի համար, հետաքրքիր էր սինթեզել մի շարք սուլֆոթթուների 4-մեթիլ-7-կոմարիլ էսթերները և պարզել թթվային ուղեկալի ազդեցությունը նրանց ինսեկտիցիդ-ակարիցիդալին հատկությունների վրա:

Հիմնային միջավայրում (պոտաշ ալկալի մեջ, կծու նատրիումի ջրային լուծույթ, պիրիդին) 4-մեթիլ-7-օքսիկոմարինի հետ մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, իզոպրոպիլ-, պրոպենիլ-, ալլիլ-, բուտիլ-, իզոբուտիլ, օկտիլ-, բենզիլ-, և բենզոլսուլֆոքսիդների փոխադարձ ներգործությամբ ստացել ենք համապատասխան սուլֆոէսթերները:

Ցուլց ենք տվել, որ ֆենիլ խումբ և նորմալ հազեցած ածխաջրածնային շղթա պարունակող սուլֆոքսիդներից պոտաշի և կծու նատրիումի դեպքում, որպես կանոն, համապատասխան էսթերներն ավելի լավ ելքով են ստացվում, քան ճյուղավորված, չհազեցած և հատկապես ալլիլ խումբ պարունակող սուլֆոքսիդներից: Պիրիդինի ներկալությամբ էսթերը լավ ելքով ստացվում է միայն ալլիլային տիպի սուլֆոքսիդների դեպքում:

Մեր նկարագրած 4-մեթիլ-7-կոմարիլսուլֆոէսթերները բուրեղային նյութեր են, չեն լուծվում ջրում, լուծվում են սովորական օրգանական լուծիչներում, վատ են լուծվում հոնքային լուղեքում: Այդ միացությունների ինսեկտիցիդալին և ակարիցիդալին հատկություններն ուսումնասիրվում են Հայկական ՄՍՈ Գյուղատնտեսության Մինիստրության Երկրագործական ինստիտուտում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 277 (1957).
2. Г. Шрадер, Успехи хим., 22, 712. (1953), Angew. Chem., 62, 471 (1950), E. F. Taschenberg, J. Econ. Entomol., 46, 394 (1953) [C. A., 48, 4750 (1954)].
3. A. Russel, I. R. Frye, Organic Syntheses, 21, 22 (1941).
4. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. A. Lambert, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1949, 46.
6. М. А. Белаус, Н. Я. Постовский, ЖОХ, 20, 1701 (1950).

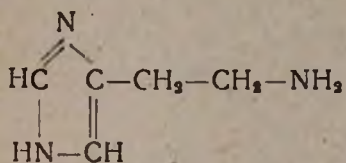
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян

Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4

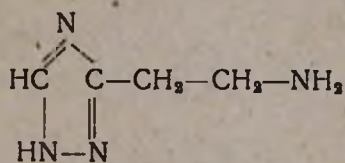
Сообщение I. Некоторые 3-(*п*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4

Область синтеза 1,2,4-триазола и его производных сравнительно мало исследована. Встречающиеся в литературе единичные и разрозненные работы недостаточно освещают вопрос о физиологических свойствах этого класса гетероциклических соединений. Между тем, имеющийся материал свидетельствует о разносторонней активности веществ этой группы.

Так, например, Эйнсворт и Джонс [1], с целью получения гистаминоподобных соединений, синтезировали, исходя из структурного сходства с гистамином [1], 3-(β -аминоэтил)-1,2,4-триазол (II) и некоторые его производные. В последующем они [2] описали новую



I



II

группу веществ, в которых β -аминоэтильный остаток занимал положение 1. Из двух групп соединений наибольшую гистаминоподобную активность проявили алкилированные производные 3-(β -аминоэтил)-триазола-1,2,4.

В патентной литературе описан 3-этил-4-циклогексил-1,2,4-триазол, обладающий выраженными аналептическими свойствами [3]. Имеется указание о том, [4], что некоторые 1-фенил-3,5-диалкил-1,2,4-триазолы подавляют холинэстеразу. Синтезированный Эйнсвортом и Джонсом [5] 1,2,4-триазол-3-аланин действует на некоторые штаммы E. Coli и пр.

В связи с этими данными представлялось интересным синтезировать и всесторонне изучить свойства замещенных триазолов-1,2,4. В качестве заместителей мы выбрали *п*-алкоксифенильные остатки, выбор которых определялся следующими соображениями. В одной из ранних работ [6] по синтезу производных бензимидазола было установлено, что введение алкокси радикалов в пара-положение бензольного кольца повышает никотинолитические свойства соединений. Кро-

ной для $>C=S$ группы. Однако эта группа лабильна и способна легко перегруппировываться в сульфгидрильную группу $\geq C-SH$. В этом

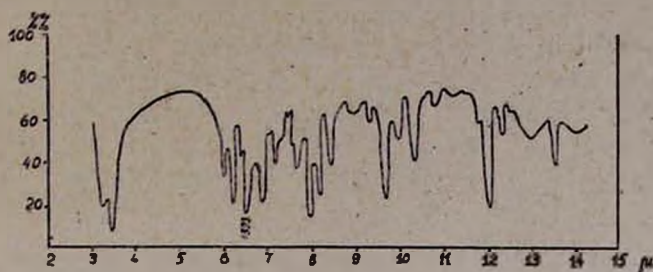


Рис. 1.

без труда можно убедиться в случае алкилирования ее через соответствующий меркаптид (см. сообщение II).

Полученные тиосемикарбазиды и продукты их циклизации представлены в таблицах 1 и 2.

Спектральный анализ произведен в отделе физической химии ВНИХФИ Ю. Н. Шенкером. Элементарный анализ выполнен С. Н. Тонакян и Р. А. Мегроян.

В экспериментальной части описывается получение *n*-метоксибензоилтиосемикарбазид и 3-(*n*-метоксифенил)-5-меркаптотриазол-1,2,4, по примеру, которых синтезированы все остальные члены этих двух небольших гомологических рядов.

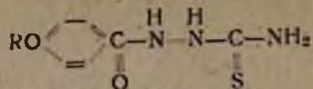
Экспериментальная часть

***n*-Метоксибензоилтиосемикарбазид.** В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 0,11 моля солянокислого тиосемикарбазид и 70 мл сухого пиридина. Содержимое колбы при перемешивании охлаждают до -5° и при этой температуре медленно, в течение 2—3 часов, приливают 0,1 моля хлорангидрида *n*-метоксибензойной кислоты так, чтобы температура смеси не поднималась выше $-2, -1^\circ$. По окончании прибавления, не удаляя бани, перемешивание продолжают еще 4 часа и после оставления на ночь содержимое колбы сливают в 600 мл холодной воды; образовавшийся осадок отсасывают и тщательно промывают холодной водой. Высушенное на воздухе вещество для очистки перекристаллизовывают из концентрированной уксусной кислоты. Получают бесцветный кристаллический продукт с т. пл. $228^\circ C$.

3-(*n*-Метоксифенил)-5-меркаптотриазол-1,2,4. В автоклаве емкостью 0,5—1 л помещают раствор метилата натрия, приготовленный из 2,5 г (0,11 г-ат) металлического натрия и 150 мл сухого метилового спирта, 0,1 моля *n*-метоксибензоилтиосемикарбазид и 150 мл сухого метилового спирта. Температуру доводят до $145-150^\circ$ и при этой

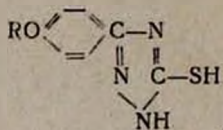
R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з					
			% С		% Н		% S	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH_3-	72,1	251	52,15	52,43	4,38	4,50	15,07	15,66
CH_3-CH_2-	87,0	258	54,29	54,39	5,01	4,61	14,45	14,29
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	92,6	260	56,17	55,94	5,57	5,79	13,63	13,38
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	87,1	244	56,17	56,42	5,57	5,81	13,63	13,89
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	72,8	235	57,83	57,80	6,02	6,09	12,86	12,88
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78,9	249	57,83	58,02	6,02	6,22	12,86	12,70
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	86,0	246	59,32	59,56	6,51	6,52	12,18	12,16
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90,0	256	59,32	59,10	6,51	6,74	12,18	12,23

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з					
			C		H		S	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃ —	80,0	228	48,00	48,09	4,92	5,11	14,23	14,50
CH ₃ —CH ₂ —	87,0	221	50,19	50,52	5,47	5,38	13,40	13,38
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	89,0	208	52,16	52,29	5,96	6,19	12,66	12,42
CH ₃ —CH—	69,7	218	52,16	52,44	5,96	5,71	12,64	12,87
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	75,2	205	53,92	53,85	6,41	6,50	11,99	12,03
CH ₃ —CH—CH ₂ —	82,1	188	53,92	54,20	6,41	6,59	11,99	12,22
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	90,0	203	55,48	55,72	6,80	7,04	11,39	11,33
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ —	76,8	213	55,48	55,56	6,80	6,84	11,39	11,44

Таблица 2



температуре нагревают смесь в течение 3 часов. По охлаждении продукт переносят в стакан, промывают автоклав 100 мл метилового спирта, который присоединяют к основному продукту. Раствор фильтруют, спирт полностью отгоняют в вакууме водоструйного насоса и остаток растворяют в 400 мл ледяной воды. Для выделения *п*-метоксифенилмеркаптотриазола к водному раствору, при помешивании, приливают соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывают, промывают водой, 50% уксусной кислотой и снова водой. Высушенное на воздухе вещество перекристаллизовывают из уксусной кислоты; т. пл. чистого продукта 251°.

В ы в о д ы

Синтезированы неописанные в литературе *п*-метоксипропокси-, изопропокси-, бутокси-, изобутокси-, амилокси-, изоамилокситиссемикарбазиды и соответственно 3-замещенные *п*-алкоксифенил-5-меркаптотриазолы-1,2,4.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 12 VII 1957

Ս. Լ. Մճուրյան, Վ. Գ. Աթրիկյան և Ս. Ա. Դոբրիկյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում I: Մի քանի 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1,2,4-Տրիազոլի և նրա ածանցյալների սինթեզի բնագավառում կատարված ուսումնասիրությունները համեմատաբար սահմանափակ են: Դրականության մեջ եղած առանձին աշխատանքները բավարար չափով չեն լուսաբանում այդ կարգի միացությունների ֆիզիոլոգիական հատկությունները: Սակայն եղած հակիրճ տեղեկությունները ցույց են տալիս, որ այդ խմբի միացություններն օժտված են բազմակողմանի բիոլոգիական ակտիվությամբ, օրինակ՝ հիստամինանման, անալեպտիկ, անտիխոլինէստերազային և այլ ազդեցությամբ:

Այս տվյալները պատճառ հանդիսացան զբաղվելու փոխարկյալ խմբեր ունեցող 1,2,4-տրիազոլի նոր ածանցյալների սինթեզով, նպատակ ունենալով ուսումնասիրել նախատեսված միացությունների բիոլոգիական հատկությունները:

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում են 1,2,4-տրիազոլի օղակի 3-դիրքում պ-ալկոքսիֆենիլ- և 5-դիրքում մերկապտո- խմբեր ունեցող միացություններ: Ալ-Ալկոքսիֆենիլ խմբերի օգտագործումն իր հիմքում ունեցել է մեր նախորդ աշխատանքներից մեկում՝ բենզիմիդազոլի ածանցյալների սինթեզի ժամանակ նկատված այն փաստը, որ բենզոլի օղակի պարա-դիրքում ալկոքսի

խմբի մուտքը բարձրացնում է տվյալ միացության նիկոտինալիտիկ հատկությունները: Բացի այդ, պ-ալիօքսիբենզոսական թթուների ամինաէսթերների շարքում մեր կատարած ուսումնասիրությունները պարզել են, որ բիոլոգիական հատկությունների բնորոշման համար որոշակի դեր են կատարում ալկոքսի ռադիկալների մեծությունը և կառուցվածքը, որոնք հաճախ փոխում են միացության ակտիվությունը և սոկոսիլականությունը, իսկ երբեմն էլ՝ նույնիսկ ազդեցության ուղղությունը:

Տրիագոլների սինթեզը իրագործել ենք զրականության մեջ նկարագրված եղանակով: Միջթեզված միացություններից մեկը՝ 3-(պ-իզոօրոտոքսիֆենիլ)-1,3,4-տրիագոլը ննթարկվել է սպեկտրալ անալիզի, որի տվյալները բերված են 1 նկարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

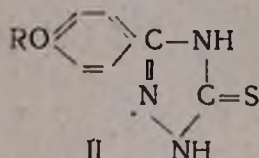
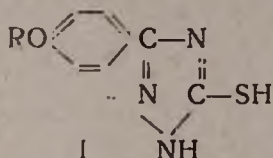
1. C. Ainsworth, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4915 (1953).
2. C. Ainsworth, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **77**, 621 (1955).
3. Am. pat., 1,825,549 (1931), C. A., **26**, 258 (1932).
4. M. L. Stein, L. D'Antoni, Farmaco Ed. Sc., **10**, 235 (1955).
5. C. Ainsworth, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1538 (1955).
6. Ա. Լ. Մնձջոյն, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Օգանեյան, Ն. Մ. Դիւանյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ, **18**, 111 (1954).
7. Ա. Լ. Մնձջոյն, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոհիկյան, Ա. Ն. Օգանեյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ, **18**, 7 (1954); Ա. Լ. Մնձջոյն, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոհիկյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ, **18**, 39 (1954); Ա. Լ. Մնձջոյն, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Դ. Գրիգորյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ, **18**, 75 (1954) Ա. Լ. Մնձջոյն, Մ. Դ. Գրիգորյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ, **18**, 135 (1954).

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян

Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4

Сообщение II. Некоторые 3-(*n*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны 3-(*n*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4, которые существуют в двух таутомерных формах (I) и (II).



По данным спектрального анализа, в указанных соединениях в основном превалирует форма (II). Несмотря на сильное смещение таутомерного равновесия в сторону этой формы, доказательством существования второго таутомера служит их способность растворяться в щелочах и алкилироваться за счет меркапто-группы через соответствующий меркаптид.

Введение алкильных радикалов различного состава и строения в лабильную сульфгидрильную группу фиксирует в пятом положении триазолового кольца алкилсульфидные остатки и представляет таким образом возможность изучить зависимость свойств полученных соединений от количества метиленовых звеньев и расположения их в алкильном радикале.

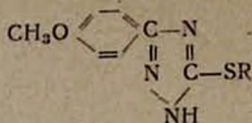
Алкилирование произведено общим для такого типа соединений методом; при этом исходный триазол вводился в реакцию с алкилгалогенидом в присутствии метилата натрия, а продукт реакции выделялся путем экстрагирования растворителем, преимущественно бензолом. После отгонки растворителя, выделившееся алкилпроизводное перекристаллизовывалось из соответствующего растворителя.

Хлоргидраты алкилмеркаптотриазолов получены в сухом эфире обработкой эфирным раствором хлористого водорода.

В экспериментальной части описан общий для всех соединений способ получения алкилмеркаптотриазолов и их хлористоводородных солей. Перечень полученных соединений приведен в таблицах 1—8.

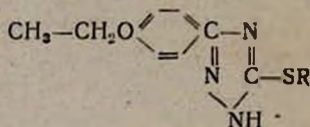
Элементарные анализы произведены С. Н. Тонакян и Р. А. Мегроян.

Таблица 1

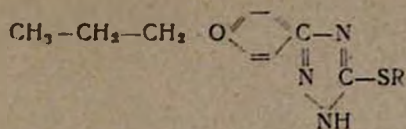


R	Выход п %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлорид-ратов в °C
			% C		% H		% S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	76,9	124—125	54,29	54,49	4,98	5,32	14,48	14,35	190
CH ₃ —CH ₂ —	68,3	128	56,17	56,33	5,53	5,68	13,62	13,33	123
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	60,0	147	57,83	57,71	6,02	6,03	12,85	12,86	151
CH ₃ } CH—	52,0	не крист.	57,83	57,99	6,07	6,10	12,85	12,55	153
CH ₃ } CH—CH ₂ —	60,4	126	59,31	59,08	6,46	6,51	12,16	12,50	90
CH ₃ } CH—CH ₂ —CH ₂ —	70,0	129	59,31	59,60	6,46	6,73	12,16	12,25	117
CH ₃ } CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	69,4	90	60,64	60,80	6,85	7,00	11,55	11,71	144
CH ₃ } CH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	61,3	93	60,64	60,92	6,85	6,80	11,55	11,35	110

Таблица 2

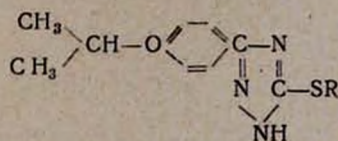


Таблица

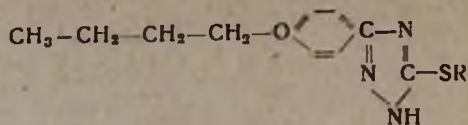


R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з						Т. пл. хлорид- ратов в °С
			в % С		в % Н		в % S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	45,0	117	57,83	57,50	6,02	5,77	12,85	13,09	185
CH ₃ —CH ₂ —	68,7	143	59,31	58,99	6,46	6,67	12,16	12,43	170
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	43,5	90	60,64	60,88	6,85	7,09	11,55	11,85	134
CH ₃ } CH—	50,0	118	60,64	60,76	6,85	6,70	11,55	11,55	149
CH ₃ } CH—CH ₂ —CH ₂ —	52,5	134	61,86	61,54	7,22	7,35	10,99	10,71	117
CH ₃ } CH—CH ₂ —	67,4	130	61,86	61,70	7,22	7,37	10,99	11,10	121
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	69,2	97	62,95	62,87	7,54	7,72	10,49	10,41	145
CH ₃ } CH—CH ₂ —CH ₂ —	62,0	103	62,95	63,16	7,54	7,24	10,49	10,44	141

Таблица 4

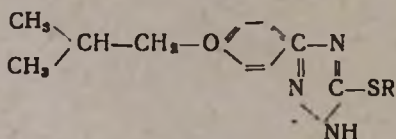


R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлорид- ратов в °C
			°/о С		°/о Н		°/о S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	56,0	157	57,86	58,01	6,02	6,20	12,85	12,91	152
CH ₃ —CH ₂ —	52,2	115	59,31	58,99	6,46	6,21	12,16	12,25	125
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	57,0	110	60,64	60,80	6,85	7,00	11,55	11,44	116
CH ₃ \ CH—	61,5	105	60,64	60,88	6,85	6,98	11,55	11,25	112—113
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	68,0	107	61,86	61,77	7,22	6,99	10,99	10,88	135
CH ₃ \ CH—CH ₂ —	58,5	93—94	61,86	61,66	7,22	7,07	10,99	11,09	99
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	66,1	110	62,95	63,08	7,54	7,40	10,49	10,23	95
CH ₃ \ CH—CH ₂ —CH ₂ —	63,8	131	62,95	62,85	7,54	7,54	10,49	10,81	119—120



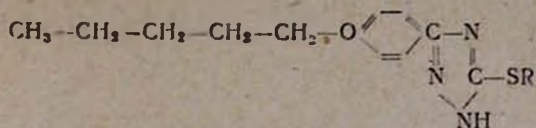
R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлоргидратов в °C
			% C		% H		% S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	70,3	159	59,31	59,06	6,46	6,18	12,16	12,13	154
CH ₃ —CH ₂ —	77,9	113	60,64	60,33	6,85	6,58	11,55	11,72	127
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	70,7	116	61,86	62,09	7,22	7,50	10,99	10,77	125
CH ₃ —CH—	72,0	118	61,86	61,65	7,22	6,94	10,99	11,32	127
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	70,9	115	62,95	63,06	7,54	7,40	10,49	10,25	104
CH ₃ —CH—CH ₃ —	63,0	117	62,95	63,09	7,54	7,29	10,49	10,21	102
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	68,7	110	63,95	64,30	7,83	7,52	10,03	9,90	113
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ —	67,0	125	63,95	63,85	7,83	7,85	10,03	9,89	120

Таблица 6



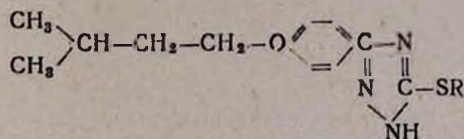
R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлоргидратов в °C
			% C		% H		% S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	83,3	175	59,31	59,20	6,46	6,58	12,16	11,97	187
CH ₃ —CH ₂ —	84,2	119	60,64	60,94	6,85	6,62	11,55	11,49	143
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	60,1	110	61,86	61,58	7,22	6,92	10,99	11,15	140
CH ₃ —CH—	82,1	95	61,86	61,77	7,22	7,16	10,99	11,19	165
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	70,0	115	62,95	62,61	7,54	7,13	10,49	10,71	134
CH ₃ —CH—CH ₃ —	71,3	118	62,95	63,21	7,54	7,39	10,49	10,53	126
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	62,0	110	63,95	63,81	7,83	7,99	10,03	9,81	120
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ —	67,9	134	63,95	64,09	7,83	7,69	10,03	10,21	131

Таблица 7



R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлорид-ратов в °C
			% C		% H		% S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	54,0	199	60,64	60,77	6,85	6,79	11,55	11,39	182
CH ₃ —CH ₂ —	64,7	117	61,86	61,80	7,22	7,33	10,99	11,05	121
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	62,5	97	62,95	63,16	7,54	7,52	10,49	10,49	125
CH ₃ —CH—	68,5	103	62,95	63,20	7,54	7,64	10,49	10,85	123
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	66,1	105	63,95	64,19	7,83	7,95	10,03	9,84	126
CH ₃ —CH—CH ₂ —	77,2	110	63,95	63,64	7,83	7,55	10,03	9,85	101
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	61,2	115	64,86	65,06	8,11	7,77	9,61	9,38	132
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ —	53,1	106	64,86	64,90	8,11	8,10	9,61	9,68	135

Таблица 8



R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з						Т. пл. хлорид-ратов в °C
			% C		% H		% S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃ —	76,9	140—141	60,64	60,89	6,85	6,69	11,55	11,29	176
CH ₃ —CH ₂ —	88,0	103—104	61,86	62,06	7,22	7,50	10,99	10,86	134
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	68,0	114	62,95	62,41	7,54	7,23	10,49	10,79	146
CH ₃ \ CH—	64,1	104	62,95	63,17	7,54	7,80	10,49	10,27	142
CH ₃ / CH—CH ₂ —	60,4	124	63,95	64,22	7,83	7,67	10,03	10,04	139
CH ₃ \ CH—CH ₂ —	63,6	122	63,95	63,99	7,83	7,87	10,03	10,22	115
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	57,6	112	64,86	65,03	8,11	8,19	9,61	9,94	133
CH ₃ \ CH—CH ₂ —CH ₂ —	60,0	109	64,86	65,11	8,11	7,97	9,61	9,54	140

Экспериментальная часть

3-(*n*-Алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 150 мл сухого метанола и 1,15 г (0,05 г-ат) металлического натрия. К образовавшемуся алкоголяту прибавляют 0,05 моля 3-(*n*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазола-1, 2, 4. Для растворения последнего реакцию смесь нагревают в течение 2 часов, после чего прилив 0,05 моля алкилгалогенида снова нагревают от 2 до 3 часов. Полученный раствор фильтруют, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток экстрагируют, преимущественно бензолом. При удалении растворителя выделяется алкилпроизводное, которое перекристаллизовывают из соответствующего растворителя.

Хлоргидраты 3-(*n*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолов-1,2,4. Алкилпроизводное растворяют в сухом эфире и при помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выпавший в осадок хлоргидрат отсасывают и тщательно промывают сухим эфиром.

В ы в о д

Синтезированы 3-(*n*-алкоксифенил)-5-метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил-, изобутил-, амил-, изоамилмеркаптотриазолы-1,2,4.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 12 VII 1957

Ա. Լ. ՄՆԺՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԴՈՒԽԻԼՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: Մի րանի 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-ալկիլմերկապտո-1,2,4-տրիազոլների
Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ [1] մեր նկարագրած 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների համար ենթադրվող երկու իզոմեր ձևերից հիմնականը, սպեկտրալ անալիզի տվյալներով, հանդիսանում է երկրորդ ձևը (II): Մյուս տառադրման ձևի դոլություն լավագույն ապացույցը կարող է հանդիսանալ սուլֆհիդրիլային խմբի հաշվին, համապատասխան մերկապտիդի միջոցով, ալկիլման ենթարկվելու նրանց ընդունակությունը:

Սուլֆհիդրիլային խմբերի միջ տարբեր բաղադրության ու կառուցվածքի ալիլի ռադիկալների մոտավոր հնարավորություն կտար պարզելու ստացված միացությունների հատկություններում տեղի ունեցող փոփոխությունները՝ կապված ռադիկալում պարունակվող մեթիլենային խմբերի քանակից և շիթալում նրանց դասավորությունից:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохилян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 357 (1957).

„Синтезы гетероциклических соединений“. Вып. I.

Главный редактор А. Л. Миджоян.

Издательство АН Армянской ССР, Ереван, 1956 г., 84 стр.

Интерес, который вызывает к себе огромный класс органических веществ—гетероциклические соединения, обуславливается не только обширностью, но и все возрастающим практическим значением соединений этого класса, многие из которых, как известно, получают в настоящее время в промышленном масштабе.

В то время как по химии гетероциклических соединений за последние годы появился ряд книг, по лабораторному синтезу этих соединений до сих пор нет практических руководств, а в изданных и издаваемых периодических сборниках проверенных надежных методов синтеза органических соединений, получивших признание химиков, сравнительно мало места уделено гетероциклическим соединениям.

Институт тонкой органической химии Академии наук Армянской ССР поставил перед собой задачу восполнить этот пробел в литературе изданием серии „Синтезы гетероциклических соединений“. Рецензируемая книга является первым выпуском этой серии. Она посвящена производным фурана, за последнее время приобретшим большое значение как в качестве сырья для получения из них большого числа полупродуктов тяжелого органического синтеза, так и для синтеза многочисленных физиологически активных препаратов, нашедших применение в медицине и ветеринарии.

В книге приводится описание проверенных в Институте тонкой органической химии методов лабораторного получения тридцати соединений (из коих двадцать четыре разработаны в ИТОХ), могущих быть использованными в качестве исходных веществ в разнообразных синтезах. По замыслу редакции „Синтезов“ в последующие сборники этой серии, как и в первый, будут помещаться материалы не только ИТОХ, но и других учреждений и авторов, изъявивших согласие принять участие в их составлении, что, несомненно, сделает сборники более полноценными.

Описываемые в первом выпуске соединения расположены в алфавитном порядке. Описание способов их получения такое же, что и в других аналогичных изданиях. Литература использована до 1954 года включительно. Сборник снабжен предметным указателем.

Книга рассчитана на химиков-органиков, работающих в научно-исследовательских учреждениях и заводских лабораториях, а также на студентов старших курсов химических факультетов, проходящих спецпрактикум по химии гетероциклических соединений.

Актуальность составления данной серии сборников, описание в первом выпуске синтезов препаратов с достаточно высокими выходами, в большинстве случаев не ниже 80% теоретического количества, обязательная предварительная проверка предлагаемых синтезов квалифицированными химиками и в общем хорошие оформление и качество издания являются несомненными достоинствами рецензируемой книги, выход в свет которой встречен с одобрением со стороны ряда крупных отечественных и иностранных ученых (А. Е. Арбузов, Н. И. Шуйкин, М. М. Шемякин, П. Каррер, Р. Лейси и др.) и обещанием принять участие в составлении следующих выпусков (Н. И. Шуйкин—Москва, Я. Станек—Чехословакия, Р. Лейси—Англия, Р. Поль—Франция и др.).

В книге к сожалению имеются некоторые погрешности, впрочем, мелкие, не существенные. К их числу относятся: несоблюдение гарнитуры цифр, обозначающих тома журналов в списках литературы, а также отдельных букв (страницы 17, 19, 31, 32, 36, 41, 50, 53, 68, 75, 78), не строгое соблюдение общепринятого шрифта при обозначении сокращенных слов: грамм, грамм-атом, литр и миллилитр (стр. 30, 32, 44, 54, 55, 59, 61, 63, 70), несоблюдение единообразия названия патентов (стр. 41, 57, 58, 69) и др.

В заключение хочется выразить пожелание успеха Институту тонкой органической химии в хорошем начинании и недопущения отмеченных выше мелких погрешностей в последующих выпусках.

В. Д. АЗАТЯН.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸՆԳԻՏԱՆՈՒՐ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ

Մ. Դ. Մանվելյան, Տ. Վ. Քրմոյան և Լ. Գ. Շահինյան—Նատրիումի ալյումինատի լուծույթների էլեկտրազդրչության ուսումնասիրությունը	305
Վ. Գ. Պետրոսյան—Ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները	315
Ա. Հ. Ալյուջյան, Ե. Թ. Քրիստոստուրյան—Pd-Ag, Pd-Cu և Pd-Au խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հաղորդում II: Պալլադիում-պղինձ խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը	333

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ

Ա. Ա. Վարդանյան և Յ. Ե. Աղաջանյան—Հեփուլինթի էսթերների սինթեզը՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից	341
Ա. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բաղդանյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում VI: Երկրորդային ածինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտներին	347
Հ. Տ. Եսայան և Ա. Գ. Վարդանյան—Հեազատություններ սուլֆոթթթուների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում II: 4-Մեթիլ-7-հոմաբիլանոլֆոնէսթերների սինթեզը	353
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Ա. Դոխիկյան—Հեազատություններ 1,3,4-արիադիլ ածանցյալների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում I: Մի քանի 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-մեթիլպատ-1,3,4-արիադիլներ	357
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Ա. Դոխիկյան—Հեազատություններ 1,3,4-արիադիլ ածանցյալների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում II: Մի քանի 3-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-5-ալկիլմեթիլպատ-1,3,4-արիադիլներ	363

ԴՐՈՍՏԱՆՈՒՐՅՈՒՆ և ԳՐԱԺՈՍՈՒՐՅԱՆՆԵՐ

Վ. Դ. Ազատյան—Синтезы гетероциклических соединений. Вып. 1.	369
---	-----

О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян и Л. Г. Шагинян—Изучение электропроводности растворов алюмината натрия	305
В. П. Петросян—Электрические свойства фосфатных стекол	315
А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян—Изучение смешанных Pd-Ag, Pd-Cu и Pd-Au катализаторов при гидрировании бензола. Сообщение II. Изучение смешанных Pd-Cu катализаторов	333

Органическая химия

С. А. Вардачян и Ц. Е. Агаджанян—Синтез эфиров левулиновой кислоты из 1,3-дихлорбутена-2	341
--	-----

С. А. Вартамян и Ш. О. Бадянян—Химия винилацетилена. Сообщение VI. Присоединение вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам	347
Г. Т. Есаян А. Г. Вардамян—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозфиров	353
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикин—Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4: Сообщение I. Некоторые 3-(п-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4	357
А. Л. Мнджоян, А. Г. Африкян и А. А. Дохикин—Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение II. Некоторые 3-(п-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4	363
Критика и библиография	
В. Д. Азатян—„Синтезы гетероциклических соединений“. Вып. 1.	369

ԽՄԲԱԴՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՏԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (դիւ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Յ. Քաղիւսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քանայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Յ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ВФ 11043	Заказ № 404	Изд. № 1485	Тираж 700
----------	-------------	-------------	-----------

Сдано в набор 9/X 1957 г., подписано к печати 19/XII 1957 г.
Бумага 70×108¹/₁₆ 5,8 печ. л.

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