

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 ԿՈՒԵՏԻՍԱ

Վ. Գ. Ազատյան (դիւ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուշյան, 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.

А. В. Абрамян

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

Сообщение VI. Получение макропленки на стекловидных и естественных
базальтах

Образование тонких защитных слоев на поверхности обычных стекол замечено давно. Работами Гребенщикова и его школы [1—4] было установлено, что некоторые особые составы натриево-боросиликатных стекол с содержанием более 20% (молекулярных) B_2O_3 мало устойчивы и под действием воды и кислоты легко разлагаются, образуя при этом макропленки толщиной в 10—15 м. Тернер и сотрудники [5], изучая химическую устойчивость натриево-боросиликатных стекол в зависимости от содержания B_2O_3 , заметили образование прочной и толстой защитной пленки на поверхности исследуемых ими образцов, но особого значения этому не придали. Образование защитных макропленок на поверхности натриево-силикатных стекол с содержанием свыше 90% кремнезема было известно также фирме Керинг [6].

Ряд исследователей, изучая химическую устойчивость различных по составу стекол и глазурей, обратили внимание на то, что при действии на них минеральными или органическими кислотами на их поверхности образуется защитный слой, замедляющий действие применяемого реагента [7].

Извлечение некоторых составных частей из известных по структуре и составу крон натриево-силикатного и натриево-боросиликатного стекла выщелачиванием в настоящее время имеет техническое применение при получении абсолютно чистого кремнеземистого волокна и ультрапористого стекла [3].

Получением ультрапористых стекол и изучением их физико-химических свойств и структуры за последние 10—15 лет стала заниматься большая группа исследователей как у нас в Союзе, так и за рубежом [8]. Результаты работ этих исследователей имеют большое теоретическое значение, поскольку они посвящены исследованию структуры ультрапористых стекол и кремнезема, полученных указанным путем, а также и потому, что изучение физико-химических свойств ультрапористых стекол и их структуры способствует выяснению ряда важных моментов стеклообразования и структуры стекла.

Еще в начальной стадии изучения ультрапористых стекол Гребенщиков и Молчанова [2] писали: „Прочная макропенка получалась нами только лишь на щелочно-боросиликатных стеклах, и случаи образования на стеклах иного состава нам не известны; можно думать, что свойства эти присущи стеклам, обладающим своеобразным молекулярным строением“. Однако уже в заключении цитируемой работы было высказано предположение о том, что подобное явление может быть присуще также и другим силикатным стеклам. В самом деле, образование макропенки наблюдается и у ряда других промышленных стекол с различным химическим составом и даже у некоторых торфяных газогенераторных шлаков [9].

Занимаясь исследованием физико-химических свойств расплавленных стекловидных (плавленных и переохлажденных) и перекристаллизованных базальтов, уже с 1934 года при изучении химической устойчивости различных базальтов, мы также сталкивались с явлением значительного разрушения естественных базальтов и более быстрого разложения стекловидных. Однако, подобно другим исследователям химической устойчивости базальтов, диабазов и трапов [10], мы тогда не обратили особого внимания на это явление.

Экспериментальная часть

При определении химической устойчивости стекловидного базальта методом выщелачивания одинаковых по размеру зерен в солянокислом растворе нами было замечено, что при кипячении базальт почти полностью и насквозь разрушается, оставляя снежно-белые пластинки или зерна, размерами почти равные взятым для испытания зернам базальта. Этот продукт выщелачивания после сушки по внешнему виду похож на естественные пемзы, но более хрупок и раздавливанием между пальцами легко превращается в порошок. Удельный вес полученного продукта оказался равным 2,3—2,4, насыпной вес — почти 1, показатель преломления 1,539—1,540. Химический состав стекловидного базальта до и после выщелачивания разбавленной 1:1 соляной кислотой приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав стекловидного базальта до и после выщелачивания

Наименование веществ	Компоненты в %							
	SiO ₂	TiO ₂ + Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	R ₂ O	ппп
Стекловидный базальт	51,20	19,43	1,88	6,26	10,12	6,25	4,48	—
Полученный продукт:								
а) во влажном виде	69,72	5,62	1,70	—	2,47	1,40	—	18,64
б) в сухом виде	85,72	7,02	2,00	—	1,70	—	—	—

Из данных таблицы 1 видно, что при солянокислотном выщелачивании основные составные части стекловидного базальта, кроме кремнезема, постепенно извлекаются. Извлечение этих окислов происходит почти в эквимолекулярном соотношении; место ушедших в раствор окислов занимают молекулы воды. Пластинчатый белый продукт, полученный после выщелачивания, при тех же условиях подвергался воздействию разбавленного едкого натра. Результат изменения химического состава базальтов после этих двух выщелачиваний приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав продукта двукратного выщелачивания

	Компоненты в %						ппп
	SiO ₂	TiO ₂ + Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O (по разности)	
во влажном виде	76,12	3,63	1,57	1,63	0,47	6,55	10,02
в прокаленном виде	84,45	4,04	1,75	1,86	0,52	7,15	—

Как видно из данных таблиц 1 и 2, после щелочной обработки продукта кислотного выщелачивания опять выходит значительная часть вторичных, промежуточных, и даже часть стеклообразующих окислов. Окончательный продукт выщелачивания представляет собой SiO₂, с некоторой щелочно-алюмосиликатной примесью и с некоторым количеством аксессуарных окислов, еще не успевших извлечься полностью. Если не считать этих примесей, то в молекулярном отношении получается продукт следующего состава: Na₂O · 12SiO₂ · 5H₂O. При длительной промывке указанного продукта горячей водой нам больше не удавалось извлечь из него оставшуюся часть окиси натрия, входящую в состав стекломассы при щелочной обработке. Следовательно, вышеуказанный состав полученного продукта в условиях эксперимента является стабильным. Из приведенных фактов заключаем, что при извлечении ряда окислов из стекловидного базальта, взамен ушедших в раствор окислов в состав продуктов выщелачивания при солянокислотном выщелачивании входят молекулы воды, а при щелочной обработке—молекулы воды и окиси натрия; эти окислы не являются адсорбированными продуктами, так как они прочно связаны с основной массой кремнеземистого каркаса. Этот факт хорошо объясняет причину стойкости последнего и механическую прочность полученного продукта, так как при выщелачивании происходит только извлечение окислов, не входящих в прочную сетку тетраэдров кремнезема, но занимающих свободное пространство этого каркаса и связанных с тетраэдром слабыми связями.

Влияние разбавленных (1:1) кислот и едкого натра на различные разновидности базальта при продолжительном их воздействии

Вышеуказанное явление растворения и разрушения стекловидного и частичного разрушения естественного базальта заставило нас обратить особое внимание на изучение процесса выщелачивания базальтовых изделий при длительном воздействии кислот и щелочей. Исходя из этого и на основании нашей работы по химической устойчивости перекристаллизованных базальтов [11], нами были исследованы процесс и продукты выщелачивания различных разновидностей базальта при воздействии разбавленных (1:1) кислот (соляная, азотная) и щелочи (едкий натр) в течение трех лет. Для этого куски базальта весом по 15—20 г и размером в мелкий орех промывались дистиллированной водой, затем абсолютным спиртом, нагревались в течение 2 часов при 110—120°C, помещались в пробирки диаметром 1,5—2 см и заливались 30 мл кислого или щелочного раствора, пробирки плотно закрывались резиновыми пробками, устанавливались на стендах в вертикальном положении и оставлялись при комнатной температуре три года (стационарное выщелачивание). По истечении этого срока образцы подвергались макроскопическому и химическому исследованию.

Макроскопическое изучение образцов базальта после выщелачивания

Азотнокислотное выщелачивание

а) Естественный базальт в азотнокислом растворе сильно разрушился, измельчился, пропитался раствором, и сцементировался, образовав цилиндрическую, очень плотную, сухую, твердую, камнеподобную массу серовато-белого цвета; только местами были видны порошковидные островки зерен естественного базальта. По своему внешнему виду эта масса напоминала известково-песчанную кладку (см. рис. 1). При ударе она не разрушалась и куски от нее не отлетали.

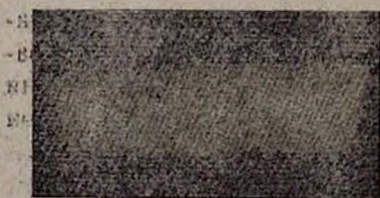


Рис. 1. Вид естественного базальта после выщелачивания азотной кислотой

Водная вытяжка имела кислую реакцию, а кусок разрушенной массы—соленый вкус.

б) Поверхность кусков стекловидного базальта в азотнокислом растворе стала белой благодаря частичному растворению составных частей. Полного впитывания раствора не происходило (осталась $\frac{1}{3}$ раствора). Форма отдельных кусков базальта оставалась прежней, куски прилипли друг к другу, образовав одну общую массу—конгломерат. Вынуть их из пробирки стало возможным только после длительной обработки горячей

водой. Разложились поверхность, не подвергшаяся огневой обработке, и изломы кусков (рис. 2 и 3); белый слой, образовавшийся на поверхности базальта, был прочно присоединен к стеклу и с трудом с-



Рис. 2 Вид стекловидного базальта после выщелачивания азотной кислотой; увелич. в $1\frac{1}{2}$ раза.

мался с него; толщина этого слоя доходила до 0,1—0,2 мм; водная вытяжка имела слабокислую реакцию.

в) Перекристаллизованный базальт подвергся разрушению сравнительно мало—в указанных выше условиях—около 50% проб, но разрушение произошло по всей массе образца, вплоть до кусков размером в чечевицу и меньше. В разрушенной массе видны отдельные коагломераты. Раствор полностью высох и местами в пробирке были видны хлопьевидные белые продукты разрушения базальта (рис. 4). По всей разрушенной массе, особенно на поверхности, были видны многочисленные игольчатые кристаллики, хорошо растворимые в воде. Изолировать и исследовать эти кристаллы не удалось.

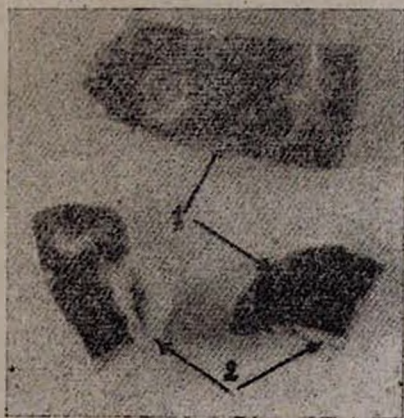


Рис. 3 Вид различных кусков стекловидных базальтов после выщелачивания азотной кислотой; увелич. в 3 раза. 1. огненно-полированная поверхность; 2. изломы или огненно-неполированной поверхности.

г) Мелкокристаллическая разновидность или фарфоровидный базальт почти не подвергся заметному макроскопическому изменению; количество раствора в пробирке не уменьшилось.

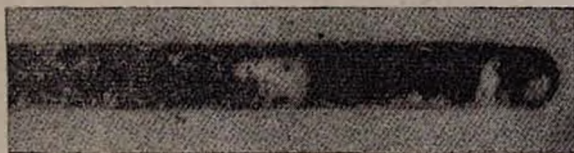


Рис. 4 Вид перекристаллизованного базальта после выщелачивания азотной кислотой; увелич. в $1\frac{1}{2}$ раза.

Солянокислотное выщелачивание

а) Почти половина соляной кислоты, находившейся в пробирке с естественным базальтом, не высохла или не впиталась в образцы. После сливания раствора куски базальта имели желто-красную окраску, напоминающую боксит или лимонит. В воде поверхностный слой образца растворялся не полностью. Оставшаяся часть указанного желто-красного слоя не растворялась даже в кипящей воде, но хорошо растворялась в слабом растворе соляной кислоты. Полученная водная вытяжка имела желто-красную окраску, указывающую на равновесное состояние гидратированного хлористого железа в водном растворе.

б) В присутствии стекловидного базальта раствор принимал желтую окраску, присущую растворам хлористого железа. По внешнему виду куски породы почти не изменились; они имели прежнюю блестящую черную поверхность. После сливания раствора и промывки кусков постепенно появлялся белый слой, образовавшийся в результате постепенного разрушения поверхности базальтового стекла. Соляная кислота действует и на огневую рубашку базальта. При этом получается легко отделяющаяся от основной массы макропенка с равномерно развитой, гладкой, блестящей поверхностью (см. рис. 5).



Рис. 5. Вид огненно-полированной поверхности стекловидного базальта после выщелачивания соляной кислотой; увелич. в 3 раза.

в) Перекристаллизованный базальт также частично подвергся выщелачиванию; раствор при этом принял окраску хлористого железа. После промывки и сушки куски базальта мало изменили свой внешний вид; они остались черными с незначительной, почти незаметной, белизной.

г) Мелкокристаллический или фарфоровидный базальт подвергся разрушению еще меньше; раствор был окрашен в слабо желтый цвет.

Выщелачивание базальта в растворе едкого натра. При выщелачивании базальта в растворе едкого натра внешний вид образца почти не изменился. После промывки и сушки на этих кусках породы постепенно, по мере высушивания и воздействия воздуха в течение 10—15 суток, появился белый тонкий слой макропенки.

Химическое исследование полученных растворов

Все полученные кислотные растворы продуктов выщелачивания различных базальтов имели слабо-кислую реакцию. Концентрированные растворы (без промывных вод) после отстаивания в течение 24 часов помутнели вследствие гидролиза. В азотнокислой среде осадок представлял преимущественно окись алюминия, а в солянокислой — окись железа; первая давала более зернистые порошковидные

кристаллы, а вторая — коллоидальные частицы, преимущественно хлористого железа и его гидратированной окиси. Эти явления показывают, что для полного разрушения базальта, находящегося в пробирках количества растворов были недостаточны. Кислоты полностью прореагировали с присутствующим в растворе базальтом.

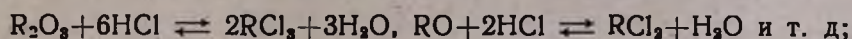
Вытяжки, полученные после выщелачивания различных базальтов, подвергались химическому анализу. Результаты анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Компоненты в 2	HNO ₃			HCl			NaOH	
	естественный	стекловидный	перекристал.	естественный	стекловидный	перекристал.	естественный	стекловидный
SiO ₂	0,05	0,02	0,01	0,03	0,04	0,02	0,08	0,03
TiO ₂ + Al ₂ O ₃	2,61	0,56	0,89	0,60	0,752	0,206	0,205	0,102
Fe ₂ O ₃	1,854	0,061	0,07	0,90	0,718	0,06	следы	следы
FeO		0,57	0,4			0,25	.	.
CaO	0,950	0,13	0,13	0,45	0,360	0,200	.	.
MgO	0,948	0,150	0,175	0,60	0,235	0,05	.	.
R ₂ O	2,55	1	1,30	не опр	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.

Ввиду того, что взятые количества различных базальтов и размеры их поверхности не были одинаковыми, при сравнении результатов выщелачивания мы исходим из общих положений и сравниваем не абсолютные, а относительные данные.

Сумма растворенных окислов как в азотнокислой, так и в солянокислой вытяжках значительно больше, чем применяемые для выщелачивания количества кислот. Исходя из указанного факта и из макроскопического изучения образцов предполагаем, что воздействие кислот на базальты в указанных условиях происходит по схеме



Часть полученных солей в нейтральной среде гидролизуеться по реакции: $RCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons R(OH)_3 + 3HCl$. Освободившиеся при вторичных процессах (гидролиз полученных солей) кислоты (HCl или HNO₃) снова входят в реакцию с неразрушенной частью базальта и вновь ее частично разлагают. Таким образом, реакция разложения базальта в указанных условиях становится стадийной и протекает до тех пор, пока в смеси имеется активная свободная кислота, способная адсорбироваться через образовавшийся защитный слой и воздействовать на поверхность еще не разложенного базальта. К этим активным кислотам мы обратимся в другой статье, где будет показан механизм образования макропенки на базальтах.

Из таблицы 3 видно, что действие азотной кислоты более эффективно, чем соляной. При продолжительной экспозиции в среде кис-

лот как естественные, так и стекловидные базальты разрушаются больше, чем перекристаллизованные разновидности. Этот факт хорошо согласуется с нашими прежними данными [11]. При азотнокислотном разложении окись магния извлекается больше, чем окись кальция, при солянокислотном выщелачивании—наоборот. В условиях опыта азотнокислая среда, по сравнению с солянокислой, является более активной, особенно в отношении естественного базальта.

Едкий натр разрушает различные базальты менее активно; причина этого заключается, вероятно, в том, что при растворении как Al_2O_3 , так и частично SiO_2 разрушается весь каркас или скелет стекла. После гидратации продукт закупоривает все поры защитным слоем геля и приостанавливает дальнейшее протекание реакции—разложение базальта. Поверхность продукта выщелачивания базальта едким натром является более плотной и не имеет заметных пор, а поверхность продукта разложения азотной кислотой—более рыхлая и шершавая. Защитный слой после обработки едким натром не виден в растворе; он становится заметным после промывки и сушки при температуре $110-120^\circ$ или после естественной сушки в течение нескольких суток. Это можно объяснить только тем, что образуемый гель, отдавая постепенно свою конституционную воду, переходит в другое, меловидное состояние [12].

Образующиеся на поверхности различных базальтов макропенки были осторожно сняты и подвергнуты химическому анализу. Результаты этих анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Химический состав макропленки, полученной при выщелачивании базальта

Среда разложения	Компоненты в %				
	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	ппп
Солянокислый раствор	75,36	0,45	0,22	0,15	23,40
Азотнокислый раствор	74,27	0,62	0,55	0,22	24,02

Таким образом, при длительном выщелачивании различных базальтов происходит почти полное извлечение их составных частей и остается лишь скелет кремнезема. Остальные примеси в количестве $1-1,5\%$ являются загрязнением полученного продукта, не успевшим извлечься во время выщелачивания и промывки полученного продукта. Место ушедших в раствор окислов занимает вода. Итак, при выщелачивании базальта, как и обычных стекол [13] взамен извлеченных окислов входит оксониевый ион OH_3^+ и образуется $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Обсуждение экспериментальных данных и выводы

Значение данной работы заключается в установлении того факта, что получение макропленки, имеющей ту же форму, что и исходный

продукт, возможно также на стекловидных естественных и перекристаллизованных базальтах.

Внешний вид, поверхность и степень развития макропенки при базальтовых стеклах и даже при обработке естественного базальта зависят также от способа выщелачивания, от поверхностного состояния исходного продукта (имеет ли поверхность огневую полировку или является свежим изломом), от температуры обжига, от реагента и других факторов. Толщина слоя макропенки в указанных экспериментальных условиях доходила до 1—2 мм. Более плотная макропенка, имеющая только макропоры, получается при солянокислотном выщелачивании огненно-полированного стекловидного базальта; при азотно-кислотном выщелачивании получается более рыхлый и негладкий слой (рис. 6).

Полученная макропенка по химическому составу представляет почти чистую (с некоторыми примесями, не доходящими при прока-

ленном состоянии до 1—1,5%) кремнекислоту. Полученный таким путем кремнеземистый скелет обладает хорошими адсорбционными свойствами и быстро поглощает воду, фенол, метиловый синий и некоторые красители. Сама макропенка, оставаясь некоторое время в концентрированном растворе извлекаемых солей, пропитывается ими, после обжига (при 800—900°), принимает вид естественных мелких песков или измельченного кварцита и далее не подвергается разрушению кислотами. Таким образом, продукты термического воздействия



Рис. 6. Вид кусков стекловидного базальта после выщелачивания азотной кислотой; увелич. в 3 раза.

пропитанных растворов становятся связанными составными частями кремнеземистого каркаса. Место ушедших в раствор окислов почти на половину занимают молекулы воды (а при вторичном выщелачивании в среде раствора едкого натра—молекулы окиси натрия). Итак, при выщелачивании и разрушении базальта происходят не разрушение скелета и перестановка тетраэдров SiO_2 , а присоединение других окислов к освободившимся связям. Следовательно (это отмечалось еще Гребенщиковым и Молчановой), при исследовании условий получения макропенки и ее свойств становится ясной общая схема молекулярной структуры стекол и даже некоторых силикатов.

Однако, результаты этих экспериментов показывают, что вывод указанных авторов в отношении упрочения структуры связей стекол при добавке окислов двухвалентных металлов неправилен. По нашему мнению роль упрочения заключается в том, что при добавке окис-

лов двухвалентных металлов в стекле создаются более благоприятные условия для появления перегруппировок молекул и образования кристаллитов. Такое явление мы встречаем при обжиге стекловидного базальта (в котором сумма двухвалентных окислов превышает 20%).

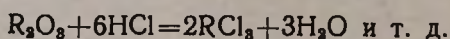
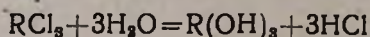
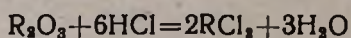
Исследуемые нами базальты, без прохождения принудительного процесса перекристаллизации, по истечении трехгодичного срока хранения самопроизвольно частично приобретали мелкокристаллическую фарфоровидную структуру, являющуюся химически наиболее устойчивой формой из различных структурных разновидностей базальта.

Исходя из фактических экспериментальных данных получения макропленки почти на всех видах силикатных стекол и возможности извлечения почти всех составных компонентов стекла, входящих в каркасоподобный скелет кремнекислоты, а также на основании вышеизложенного поведения стеклообразного и обожженного, фарфоровидного базальтов, мы констатируем наличие двух различных видов стеклообразного состояния:

а) Обожженное, являющееся промежуточным между действительным стекловидным состоянием и кристаллическим, менее подвергающееся действию химикатов, и имеющее более прочные структурные связи; б) действительное стеклообразное состояние, получаемое после закаливания расплавленных силикатов, имеющее почти аморфную, близкую к жидкостям молекулярную структуру и связи, могущие легче разрушаться при определенных условиях обработки.

Вышеизложенные факты дополняют и конкретизируют взгляды на существование различных видов стеклообразного состояния, высказываемые в последнее время некоторыми авторами [14].

Процесс выщелачивания в „закрытых“ условиях и при наличии большого количества базальта (как это имеет место в природе) происходит циклически, по схеме:



Указанный циклический процесс продолжается до тех пор, пока количество воды достаточно для протекания гидролиза полученных хлоридов. Вот почему растворимых солей при наших исследованиях получалось больше, чем это соответствовало количеству хлор-иона.

Между вышеуказанными явлениями—разрушением базальтов кислотами и процессами естественного выветривания различных горных пород имеется большое сходство. Выяснение геохимических процессов образования бокситов, лимонита, гематита, каолинов, различных полевых шпатов и т. д., становится возможным при применении вышеуказанного метода исследования на ряде силикатов и естественных стекол.

Выводы

Исследована химическая устойчивость различных разновидностей базальтов—стекловидного, фарфоровидного, перекристаллизованного и естественного с точки зрения их способности образовывать при разрушении кислотами и щелочами макропленку.

Показано, что как мелкие зерна (0,5—1 мм), так и большие куски базальта (размером в мелкий орех) насквозь разрушаются кислотами (азотной, серной, соляной) и образуют макропленку толщиной до 2—3 мм. Разрушающий эффект зависит как от структурного состояния базальта, так и от применяемого реагента. Наиболее эффективно разлагается стекловидный базальт в растворе соляной кислоты.

Высказана рабочая гипотеза о процессе разрушения базальта или процессе извлечения ионов из каркасоподобного скелета кремнекислоты в „закрытых условиях“.

Показана цикличность данного процесса при большом количестве базальтовой массы и незначительном количестве реагента (не имеющем возможности испаряться).

На основании указанной гипотезы объяснен процесс гидратации ряда окислов, извлеченных из базальтов.

Исходя из проделанной работы и на основании ряда литературных данных, сделано заключение о существовании двух видов стеклообразного состояния:

1) Обожженное стекловидное, являющееся промежуточным между действительным стекловидным и кристаллическим, менее подвергающееся действию химикатов и имеющее более прочные структурные связи, и

2) действительное стекловидное, получаемое после закалки расплавленных силикатов, имеющее почти аморфную, близкую к жидкостям молекулярную структуру и связи, и могущее легче разрушаться при определенных условиях обработки.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 12 VI 56

Ս. Վ. Ս. Բրախմյան

ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ
ԲԱԶԱԼՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում VI. Մակրոբաղանքի ստացումը ապակեման և բնական բազալտների վրա

Ուսումնասիրված է ապակեման, ֆարֆորատեքի, բնական և վերաբյուրեղացած բազալտների ֆիզիկական կալունությունը թթուներից և հիմքե-

րից նրանց քայքայվելու ընթացքում տեսանելի, հաստ թաղանթներ առաջացնելու ունակության տեսակետից:

Ցույց է տրված, որ բազալտների ինչպես փոքրահատիկ մասնիկները, նույնպես և մեծ կտորները թթուներից քայքայվում են ամբողջ խորքով մեկ և առաջացնում են 2—3 մմ հաստությամբ խիստ միլրոծակոտկեն թաղանթներ. թթուների և հիմքերի քայքայող ազդեցությունը կախված է ինչպես բազալտների կառուցվածքից, այնպես էլ կիրառվող ուսողենտի բնութից. ամենից ավելի հեշտ է քայքայվում և հաստ՝ տեսանելի թաղանթ առաջացնում ապակենման բազալտը աղաթթվային լուծույթում:

Առաջարկված է բազալտների քայքայման կամ սիլիկահողի կարկասանման կմախքից ալլ իոնների արտածման ուղիսատանքային հիպոթեզ «իսկ պայմանների» համար: Ցույց է տրված սովյալ պրոցեսի ցիկլիկ բնույթը բազալտների մեծ մասսաների և գոլորշիացման հնարավորությունն չունեցող, քիչ քանակությամբ, ռեակտիվների փոխազդեցության պայմաններում:

Այս հիպոթեզի հիման վրա բացատրված է բազալտներից արտածված մի շարք օքսիդների հիդրման և որոշ միներալների՝ լիմոնիտի, հեմատիտի, դիսպոքի, բոքսիտի և կաոլինի առաջացումը բազալտներից:

Շնչելով կառուցված ուղիսատանքից, ինչպես և դրական մի շարք տվյալներից, արված է եզրակացություն երկու տեսակի ապակեվիճակի գոյության մասին՝

1) թրծված, շերտային մշակումից անցած ապակեվիճակ, որը հանդիսանում է իսկական ապակու գոյավիճակի և բյուրեղականի միջանկյալ ստադիան. այս վիճակն ավելի քիչ է ենթարկվում քիմիկատների ազդեցությանը և ունի ավելի կայուն կապակցող կապ, և

2) իսկական ապակի գոյավիճակ — համարյա ամորֆ, հեղուկներին ավելի մոտ մոլեկուլային կառուցվածք և կապ ունեցող, ավելի հեշտ քայքայվող, անկայուն վիճակ, որն ստացվում է հալված սիլիկատներն անմիջապես մխելու պարագայում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Гребенчиков, Т. А. Фаворский, Труды ГОИ, вып. 5, Москва, 1945 г.
2. И. В. Гребенчиков, О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942).
3. О. С. Молчанова, Природа, 4, 47 (1957).
4. А. А. Лебедева, Изв. АН СССР, с. физ., 4, 385 (1940).
5. W. Turner, V. Dimbleby, J. Soc. Glass techn., 7, 56 (1923); 10, 39, 304 (1926).
6. Bulletin Am. Ceram. Soc., 7, 270, (1939).
7. S. Anderson, D. D. Kuispton, J. Am. Ceram. Soc., 34, 5, 141 (1951); 38, 6, 175, (1953); K. L. Cook, A. I. Andrews, J. Am. Ceram. Soc., 28, 9, 229 (1945); F. C. R. Raggon, F. R. Bacon, J. Am. Ceram. Soc., Bulletin, 33, 267, 71 (1954); H. Cole; J. Soc. Glass techn., 35, 162, 25 (1951); С. К. Дуброва, Ю. Х. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 597. (1953);
8. А. Didani, F. F. Chem. a. Indust., 4, 482 (1955); Е. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, 12, 196 (1942); С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц, Д. И. Левин, Изв. АН СССР, ОХН 197, 395 (1955); С. П. Жданов, ДАН СССР, 82, 281 (1952); 82, 597 (1953); Е. А. Леонтьев, В. А. Лукьянович, ДАН СССР, 103, 1039 (1955); К. J. Murat, J. Am. Mineral., 28, 545 (1943).

С. В. Геворкян и Н. А. Гурович

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

Растворимость гидроокиси галлия в щелочных растворах в настоящее время изучена недостаточно. Фрике и Бленке [1] исследовали растворимость свежесажженной гидроокиси галлия при комнатной температуре в растворах едкого натра различных концентраций. Максимальная растворимость по их данным была равна 9,02 г Ga_2O_3 на 100 мл 10,34 н. раствора едкого натра. Состав осадков, находящихся в равновесии с растворами, не был изучен; эти данные были получены в неравновесных условиях. Авторы показали, что при растворении гидроокиси галлия в щелочи получаются галлатные растворы. Рядом авторов [1, 2, 3,], путем изучения изменения скорости омыления этилацетата, изменения электропроводности галлатных растворов, а также изучения повышения точки кипения и понижения точки замерзания этих растворов по сравнению с растворами едкого натра, была доказана солеобразная природа полученных галлатных растворов.

Для выяснения физико-химического поведения галлия в щелочных растворах нами исследована диаграмма равновесия тройной системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 18 и 60°C.

Методика экспериментов

В результате предварительных опытов нами было установлено, что процесс растворения гидроокиси галлия в растворах едкого натра, при перемешивании гидроокиси галлия с раствором, протекает крайне медленно, и равновесие может быть достигнуто лишь в течение очень длительного времени. Поэтому мы охлаждали до заданной температуры растворы, предварительно насыщенные гидроокисью галлия при более высокой температуре. Равновесие считалось установленным, если разница в содержании Ga_2O_3 в растворе в двух пробах, отобранных с интервалом в одну неделю, не превышала 0,05%.

Отфильтрованная жидкая и отжатая от раствора твердая фазы анализировались на содержание Ga_2O_3 % (вес) и Na_2O % (вес). При построении изотермы 60° отделение жидкой фазы от твердой производилось горячим фильтрованием. Определение Ga_2O_3 производилось комплексометрическим титрованием подкисленного соляной кислотой щелочного раствора галлата натрия. Определение Na_2O производилось титрованием раствора соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Результаты исследований

Изотерма 18°C. В таблице 1 приведены составы равновесных растворов и соответствующих им донных фаз при 18°. На рисунке 1

Таблица 1

Растворимость системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 18°C.
(Время установления равновесия — 2 месяца)

Состав равновесного раствора в %			Состав твердого остатка в %			Формула	Показатель преломления осадка	Примечание
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O			
0,00	0,00	100,00	—	77,60	22,40	$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	Осадок нерастворим в воде
0,43	0,74	98,83	0,35	50,20	49,45	.	—	.
2,41	2,84	94,75	2,00	30,00	68,00	.	—	.
4,00	5,67	90,33	2,80	41,80	55,40	.	—	.
4,81	6,28	88,91	—	—	—	.	—	.
7,37	7,35	85,28	4,00	42,30	53,70	.	—	.
9,00	12,05	78,95	—	—	—	.	—	.
9,50	13,88	76,62	4,15	52,70	43,15	.	—	.
11,05	14,03	74,92	—	—	—	.	—	.
12,15	15,42	72,43	—	—	—	.	—	.
11,60	17,20	71,20	6,80	44,20	49,00	.	—	.
14,20	22,00	63,60	11,80	32,30	55,90	.	—	.
15,30	26,70	58,00	8,40	50,50	41,10	.	—	.
20,00	28,00	52,00	22,00	28,20	49,80	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	N=1,506	Осадок растворим в воде
22,30	24,40	53,30	24,00	24,55	51,45	.	.	.
24,00	19,00	57,00	27,00	21,70	51,30	.	.	.
25,80	17,30	56,90	32,40	22,50	45,10	.	.	.
27,00	15,00	58,00	—	—	—	.	.	.
29,20	13,30	57,50	32,30	22,70	45,00	.	.	.

кривая ABC представляет собой изотерму системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при температуре 18°; AB—ветвь растворимости гидроокиси галлия или

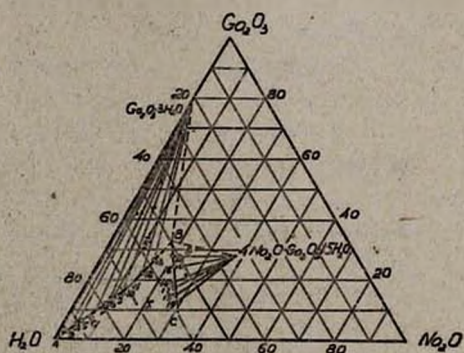
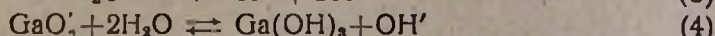
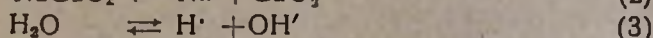
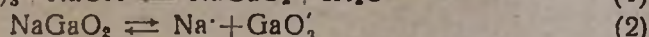
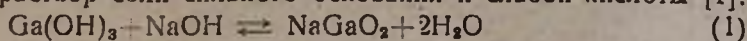


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ при 18°.

кривая состава галлатных растворов, находящихся в равновесии с гидроокисью галлия; BC—ветвь растворимости галлата натрия. Область I, ниже изотермы ABC, представляет собой область ненасыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия и галлатам натрия; область II выше кривой AB—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия; область III выше кривой BC—область пересыщенных галлатных

растворов по отношению к галлатам натрия. Равновесная кривая состоит из двух частей, сходящихся в остром максимуме.

Максимум кривой получен в результате экстраполяции левой и правой ветвей кривой. Из кривой видно, что с повышением концентрации едкого натра в растворе растворимость гидроокиси галлия возрастает, причем увеличение концентрации гидроокиси галлия в растворе с повышением концентрации щелочи идет сначала почти прямолинейно до содержания едкого натра 10—12% Na_2O , а затем кривая подымается вверх более резко. При дальнейшем повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O кривая резко поворачивает вниз, и растворимость начинает уменьшаться. Такой ход кривой можно объяснить следующим образом: в результате растворения гидроокиси галлия в растворе едкого натра получается галлатный раствор, т. е. раствор соли сильного основания и слабой кислоты [1].



В растворе галлата натрия, в результате диссоциации галлата и воды, находятся ионы Na^+ , GaO_2^- , H^+ и OH^- . При взаимодействии ионов GaO_2^- с водой (4) образуется гидроокись галлия. Образовавшаяся дисперсная гидроокись галлия вновь растворяется в щелочи, образуя галлат натрия. Процесс этот будет продолжаться до тех пор, пока не установится равновесие между диссоциированными ионами GaO_2^- и недиссоциированной гидроокисью галлия. По мере повышения концентрации ионов Na^+ в растворе степень диссоциации галлата натрия понижается. Вследствие этого концентрация ионов GaO_2^- в растворе уменьшается. При этом уменьшается и количество гидроокиси галлия, образующейся в результате реакции (4), вследствие чего содержание Ga_2O_3 в растворе повышается и кривая идет вверх. При дальнейшем повышении концентрации ионов Na^+ степень диссоциации продолжает уменьшаться, увеличивается количество недиссоциированных молекул галлата, что повышает степень насыщения раствора галлатом натрия, и часть его выпадает в донную фазу, т. е. происходит высаливание галлата натрия. Максимальная растворимость, полученная нами экспериментально при комнатной температуре, равна 28% Ga_2O_3 при концентрации едкого натра, равной 20,0% Na_2O . В донной фазе в равновесии с растворами левой ветви кривой находилась гидроокись галлия $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Состав донных фаз был определен графическим способом по методу остатков Шрейнемакенса [4] и подтвержден химическим анализом осадка после промывания его в абсолютном алкоголе.

При повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O концентрация окиси галлия в растворе уменьшается.

В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви находится гидрогаллат натрия— $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде; он обладает очень большой гигроскопичностью и расплывается на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения гидроокись галлия. Кристаллы гидрогал-

лата имеют форму длинных тонких палочек, очень отчетливо видимых под микроскопом. Коэффициент преломления кристаллов, определенный нами иммерсионным методом, равен $K=1,506$.

Изотерма 60°C. В таблице 2 приведены составы равновесных растворов и соответствующих им донных фаз при 60°. На рисунке 2 кри-

Таблица 2

Растворимость системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 60°
(Время установления равновесия 1 месяц)

Состав равновесного раствора в %			Состав твердого остатка в %			Формула донной фазы	Показатель преломления кристаллов	Примечание
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O			
0,00	0,00	100,00	0,00	77,60	22,40	$Ga_2O_3 \cdot 3H_2O$	.	Нерастворим в воде
5,50	10,40	84,10	3,80	32,80	63,40	.	.	.
8,86	13,43	77,71	7,00	27,00	66,00	.	.	.
9,80	16,45	73,75	5,00	61,70	33,30	.	.	.
12,23	19,20	68,57	—	—	—	.	.	.
12,63	20,10	67,27	8,30	41,50	50,20	.	.	.
13,25	21,80	64,95	10,50	41,50	48,00	.	.	.
13,00	26,00	61,00	—	—	—	.	.	.
13,05	28,00	58,95	7,50	51,00	41,50	.	.	.
13,01	39,10	47,89	11,50	45,00	43,50	.	.	.
20,00	37,30	42,70	24,50	38,90	36,60	$2Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 7H_2O$	$N_1=1,7274$ $N_2=1,6555$	Растворим в воде
21,50	35,00	43,50	23,80	36,00	40,20	.	.	.
21,70	29,50	48,80	—	—	—	.	.	.
25,30	24,70	50,00	26,00	38,00	36,00	.	.	.
27,40	20,30	52,30	27,00	23,00	50,00	.	.	.
29,50	18,10	52,40	25,30	22,00	52,70	$3Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 13H_2O$	$N=1,5055$	.
32,70	14,30	53,00	—	—	—	.	.	.
37,50	7,40	55,10	35,00	20,00	45,00	.	.	.
40,30	3,36	56,40	36,50	17,00	46,50	.	.	.

вая ABCD представляет собой изотерму растворимости при 60°. Кривая имеет такой же ход, как и изотерма при 18°. АВ—ветвь раство-

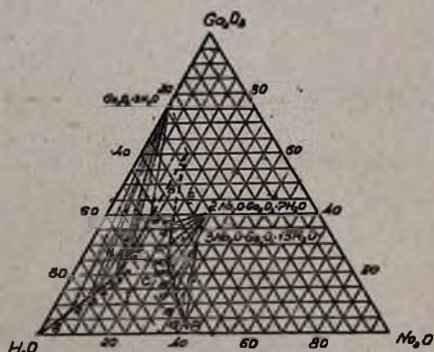


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 60°

рости гидроокиси галлия или кривая состава галлатных растворов, находящихся в равновесии с гидроокисью галлия, ВС—ветвь растворимости гидрогаллата натрия $2Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 7H_2O$, CD—ветвь растворимости гидрогаллата натрия $3Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 13H_2O$.

Область I, ниже изотермы ABCD, представляет собой область ненасыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия и к галлатам натрия; область II,

выше кривой АВ,—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к гидроокиси галлия; область III, выше кривых ВС и СД—область пересыщенных галлатных растворов по отношению к галлатам натрия,

Равновесная кривая состоит из двух частей, сходящихся в остром максимуме. Максимум кривой получен в результате экстраполяции правой и левой ветвей кривой. Максимальная растворимость при 60° , полученная нами экспериментально, была равна $39,1\%$ Ga_2O_3 при содержании едкого натра в растворе 13% Na_2O .

В донной фазе, в равновесии с растворами левой ветви кривой, находилась гидроокись галлия $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении концентрации едкого натра в растворе свыше 20% Na_2O концентрация окиси галлия в растворе уменьшается, доходя до величины $3,3\%$ Ga_2O_3 при содержании едкого натра в растворе $40,3\%$ Na_2O . В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находятся два галлата. В интервале концентраций от 20 до 30% Na_2O в равновесии с растворами правой ветви кривой находится гидрогаллат натрия состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде; обладает очень большой гигроскопичностью и распыляется на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения галлата гидроокись галлия. Кристаллы $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеют форму длинных палочек и обладают двойным лучепреломлением. Коэффициенты преломления, определенные нами иммерсионным методом, равны: $K_1=1,7274$ и $K=1,6555$. На фигуре 3 приведена микрофотография кристаллов. В интервале концентраций от 30% до 40% Na_2O в растворе в донной фазе нами был обнаружен гидрогаллат состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ —кристаллы, имеющие форму ромбов. Они также очень хорошо растворимы в воде, также обладают очень большой гигроскопичностью и распыляются на воздухе, образуя в результате гидролитического разложения гидро-



Фиг. 3. Микрофотография гидрогаллата натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Фиг. 4. Микрофотография гидрогаллата натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

галлата гидроокись галлия. Коэффициент преломления этого галлата равен $K=1,5055$. На фигуре 4 приведена микрофотография кристаллов гидрогаллата натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

В ы в о д ы

1. Изучены изотермы растворимости тройной системы Ga_2O_3 — Na_2O — H_2O при 18 и 60°.

2. Характер изменения кривых растворимости для обеих исследованных температур один и тот же. Кривые состоят из двух частей, сходящихся в остром максимуме.

3. В равновесии с растворами левых ветвей изотерм находится гидроокись галлия, а в равновесии с растворами правых ветвей изотерм—растворимые гидрогаллаты того или иного состава.

4. Величина максимальной растворимости гидроокиси галлия при 18° втрое превышает данные Фрике и Бленке.

5. С повышением температуры растворимость гидроокиси галлия и галлатов в растворах едкого натра повышается. Изотерма при 60° располагается выше изотермы при 18°.

Институт металлургии им. А. А. Байбакова

АН СССР

Химический институт АН АССР

Поступило 12 IX 1957

Ս. Վ. Գեվորգյան և Ն. Ա. Գուրովիչ

Ca_2O_3 — Na_2O — H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՏՐԱՄԱԳՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ք ն լ ի մ

Ավելիական լուծույթներում գալիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը ներկայումս անբավարար է ուսումնասիրված: Գրականության մեջ կան Ֆրիկեի և Բլենկեի տվյալները նատրիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունում գալիումի թարմ նստեցրած հիդրօքսիդի առավելագույն լուծելիության մասին, որը նրանց տվյալներով կազմում է 9,02 գ Ca_2O_3 ՝ նատրիումի հիդրօքսիդի 100 մլ 10,34 ն. լուծույթում: Լուծույթների հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող նստվածքների բաղադրությունը հիշյալ հեղինակները չեն ուսումնասիրել: Բացի դրանից, նրանց տվյալներն ստացվել էին հավասարակշռության բացակայության պայմաններում:

Ավելիական լուծույթներում գալիումի ֆիզիկո-քիմիական վարքը պարզելու, նատրիումի հիդրօքսիդի տարբեր խտության լուծույթներում գալիումի հիդրօքսիդի լուծելիության մեծությունը որոշելու և նատրիումի գալլատի հալեցած լուծույթների հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք Ca_2O_3 — Na_2O — H_2O սիստեմը 18 և 60°-ում և ստացել այդ սիստեմի լուծելիության իզոթերմը: Նշված ջերմաստիճաններում լուծելիության կորերի փոփոխվելու բնույթը

թը միեւնույնն է: Կորերը կազմված են երկու ճյուղերից, որոնք միանում են սուր մաքսիմումում:

Նատրիումի հիդրօքսիդի մեջ գալլիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը նատրիումի հիդրօքսիդի լուծելիությանն աճելու հետ սկզբում ավելանում է, հասնելով առավելագույնի, իսկ հետո սկսում է նվազել: 18°-ում գալլիումի հիդրօքսիդի առավելագույն լուծելիության մեր ստացած մեծությունը հրեք անգամ գերազանցում է Ֆրիկեի և Բլենկեի տվյալներին:

Իզոթերմի ձախ ճյուղերի լուծույթների հետ 18 և 60°-ում հալասարակչություն մեջ է գտնվում գալլիումի հիդրօքսիդը $\text{Ca}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, աջ ճյուղերի լուծույթների հետ 18°-ում նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի հալադուրող ինսուլիում հալասարակչության մեջ է գտնվում $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ca}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ ջրում լուծելի նատրիումի հիդրօքսիդը:

Իզոթերմի աջ ճյուղերի լուծույթների հետ 60°-ում հալասարակչության մեջ են գտնվում $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ և $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ բաղադրություններն ունեցող նատրիումի լուծելի հիդրօքսիդները:

Մենք պարզել ենք, որ ջերմաստիճանի բարձրանալու հետ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում գալլիումի հիդրօքսիդի լուծելիությունը բարձրանում է: 60°-ում իզոթերմը դասավորվում է 18°-ի իզոթերմից բարձր:

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fricke, W. Blencke, Z. anorg. Chem., 143, 183 (1925).
2. R. Fricke, K. Meyring Z. anorg. Chem., 176, 329 (1928).
3. Б. И. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик, ЖОХ, 14, 781 (1944).
4. В. Я. Аносов, С. А. Погосин, Основные начала физико-химического анализа, АН СССР, Москва-Ленинград, 1947 г., стр. 678.

В. М. Тараян и Л. А. Элизаян

Влияние pH и реакций комплексообразования на потенциал цери-церо системы

Известно, что изучение свойств ряда окислительно-восстановительных систем в присутствии комплексообразующих ионов и при изменении кислотно-основного равновесия среды позволяет, как теоретически обосновать классические методы анализа, ранее чисто эмпирически разработанные, так и разъяснить наблюдающиеся в практике химического анализа отклонения от теории и наметить пути разработки новых методов объемного анализа.

Авторы данной статьи поставили перед собой цель выяснить возможности разработки оксидиметрических методов определения церия. В связи с этим следовало в первую очередь изучить влияние кислотно-щелочного равновесия и процесса комплексообразования на потенциал цери-церо системы. Этим вопросам и посвящена нижеизложенная работа.

1. Влияние кислотно-щелочного равновесия на потенциал цери-церо системы

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал цери-церо системы был впервые определен Бауром и Глесснером [1]. Окислительный потенциал растворов церия в растворах различных кислот различной концентрации был экспериментально исследован рядом авторов [2, 3, 4]. Что касается зависимости потенциала указанной выше системы от кислотности в широком диапазоне значений pH, то в литературных источниках нам удалось найти только работу Сырокомского и Бондаревой [5]. Последние, не приводя систематических данных, дают только график зависимости окислительно-восстановительного потенциала цери-церо системы от pH (см. кривую I на рис. 1). Плавный ход приведенной авторами кривой свидетельствует о равномерном падении потенциала на всем интервале значений pH. Однако четырехвалентный церий при pH от 2 до 4 практически полностью переходит в осадок соответствующей гидроокиси [6, 7], что не могло не отразиться на ходе полученной кривой. Вместе с тем, авторы проводят свои измерения стеклянным электродом вплоть до значений pH 14, тогда как указанный электрод сохраняет функции водородного электрода только лишь до значения pH 9,5—10,0.

Таким образом, ощущая необходимость в систематических и более достоверных данных о зависимости потенциала цери-церо системы

от кислотно-щелочного равновесия, мы провели указанное исследование, пользуясь следующей методикой: рН исследуемого раствора, содержащего соль окиси и закиси церия, изменялся добавлением некоторого количества 1н. раствора едкой щелочи. По установлении равновесия стеклянным электродом определялся рН. Одновременно измерялась и соответствующая этому значению рН величина окислительно-восстановительного потенциала церий-церо системы.



Рис. 1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала Ce^{4+}/Ce^{3+} -системы в зависимости от кислотности среды. ----- по данным Сырокомского; ———— данные авто-ров.

Измерения производились на потенциометре ППТВ-1. В качестве нуль-инструмента служил стрелочный гальванометр ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6} A$). Стеклянный электрод был изготовлен из стекла Мак-Иннеса и Доля. Для измерения рН была использована схема усилителя с лампой типа „жолудь“. Все измерения производились в атмосфере азота. Последний предварительно очищался от следов кислорода с помощью установки, предложенной Коршун и Гельман [8], гарантирую-

щей получение азота, практически свободного от кислорода. Рабочий раствор щелочи освобождался от кислорода продуванием через него чистого азота. Сосуд, содержащий раствор щелочи, был соединен с бюреткой и все это приспособление было смонтировано подобно прибору типа Торнтон и Чепмэна [9], примененного Кольтгофом и Томичеком [10] для растворов трехвалентного титана. Исследуемый раствор содержал в 0,25 н. H_2SO_4 , цери- и церо-ионы в соотношении 1:1, с общей концентрацией, равной 0,0074 м/л.

Титрование производилось в стеклянном сосуде, плотно закрытом пробкой с 6 отверстиями: 1) для электролитического соединения, ведущего к насыщенному каломельному электроду, 2) для платинового электрода с поверхностью около 2 см^2 , 3) для стеклянного электрода, 4) капилляра бюретки со щелочью, 5) трубки для поступления азота, 6) капилляра для выхода азота. Стеклянный электрод содержал внутри себя стандартный $Ag-AgCl$ -электрод в 0,1н. HCl . Пробка целиком заливалась парафином и перед началом измерения через испытуемый раствор в течение 30 минут пропускался ток азота, после чего, также в токе азота, производилось титрование. Значение потенциала регистрировалось с точностью до 1 мв. Повторные измерения показали, что данные воспроизводимы с достаточной для химического анализа точностью, а именно до 0,01 в.

Наблюдения за изменениями температуры с начала и до конца опыта показали, что температура изменялась не более чем на один градус, и поэтому при упомянутой точности измерения применение термостата не требовалось. Полученные значения окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы в зависимости от величины pH приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1

Изменения окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы в зависимости от кислотности среды
($t=18^\circ$)

pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,26	1,43	5,42	0,73
1,46	1,40	5,71	0,71
1,80	1,35	6,02	0,66
2,17	1,29	6,60	0,61
2,35	1,24	7,20	0,56
2,52	1,23	7,70	0,50
2,85	1,11	8,16	0,43
3,35	1,04	8,50	0,35
4,00	0,87	9,50	0,26
4,96	0,76		

Учитывая особенности стеклянного электрода, для большей достоверности получаемых данных, измерениями был охвачен интервал значений pH 1,26—9,50.

Следует отметить, что до значений $\text{pH} \approx 2,5$ равновесие в исследуемом растворе устанавливается быстро. По достижении значения $\text{pH} \approx 3$, в связи с образованием осадка $\text{Ce}(\text{OH})_4$, система приходит в равновесие по истечении некоторого промежутка времени.

Как видно из приведенной на рисунке 1 кривой, образование осадка $\text{Ce}(\text{OH})_4$ приводит к заметному изменению окислительно-восстановительного потенциала рассматриваемой системы (перегиб на кривой при значениях pH 2,7—2,8). Полученные значения потенциала цери-церио системы говорят о том, что с повышением pH заметно повышается и восстановительный потенциал указанной системы.

2. Влияние реакций комплексообразования на потенциал цери-церио системы

Предварительными опытами было установлено, что число комплексообразователей, влияние которых на потенциал цери-церио системы следовало бы исследовать, чрезвычайно ограничено: Так, все органические кислоты, обычно применяемые для указанной цели, как-то: винная, лимонная, щавелевая и т. д., восстанавливают четырехвалентный церий. Восстанавливающее действие оказывают и комплексоны, и в частности трилон Б. В связи с этим был испробован фторид, образу-

щий, как известно, довольно стабильный комплекс с Ce^{4+} -ионом. Однако соответствующие измерения осуществить не удалось, так как фтористые соединения церия на платиновый электрод действовали отвращающе; одновременно совершенно неприменимым становится стеклянный электрод, заменить который каким-либо другим электродом с водородной функцией не представляется возможным*. Поэтому были применены только полифосфаты, комплексообразующая способность которых уже в достаточной мере известна [11, 12, 13], а именно: пирофосфат и гексаметафосфат натрия. Опыты ставились в описанных выше условиях, с предварительным добавлением к испытуемому раствору соответствующего комплексообразователя в концентрации примерно $0,3 \text{ M}^{**}$, т. е. почти в насыщенном растворе.

а) Влияние пирофосфата на потенциал цери-церио системы

Для этих опытов был использован кристаллический пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки „ХЧ“.

Как и в предыдущем случае, зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы цери-церио от pH в присутствии пирофосфата изучалась посредством титрования щелочью; при этом отмечалось изменение pH и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от количества прибавленной щелочи. Результаты сведены в таблицу 2 и приведены в виде графика на рисунке 2 (кривая I).

Таблица 2

Влияние пирофосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы при различных значениях pH

($t=22^\circ$)

pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,99	0,96	6,61	0,57
2,24	0,93	6,80	0,56
2,50	0,90	7,07	0,53
2,83	0,85	7,16	0,52
3,02	0,84	7,70	0,51
3,40	0,80	7,83	0,50
3,68	0,77	8,10	0,49
4,40	0,71	8,63	0,48
4,78	0,68	8,96	0,47
5,12	0,65	9,05	0,47
5,48	0,63	9,30	0,46
5,98	0,59	10,40	0,32
6,40	0,58		

* Ввиду окислительных свойств Ce^{4+} -иона.

** Ограниченная растворимость примененных полифосфатов не позволила проводить исследование в зависимости от их концентрации.

Измерения производились в интервале значений pH 2—10. При значениях pH 4—6 наблюдается появление мути, что, по-видимому, обусловливается образованием осадка пирофосфата четырехвалентного церия. С дальнейшим повышением pH осадок полностью растворяется, переходя в растворимый комплекс*. При значениях $\text{pH} \approx 9,5$ и несколько выше наблюдаются признаки разложения пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия. Последнее подтверждается не только соответствующим участком кривой, но и появлением желтой окраски в исследуемом растворе. Однако образование осадка цери- и церио-гидроокисей при указанном значении pH достаточно четко не отмечается.

Из приведенных данных видно, что присутствие пирофосфата отражается на потенциале цери-церио системы уже при низких значениях pH. В дальнейшем ($\text{pH} \approx 6$) эффект почти исчезает и значения окислительно-восстановительного потенциала рассматриваемой системы в отсутствии и присутствии комплексообразователя почти не отличаются друг от друга.

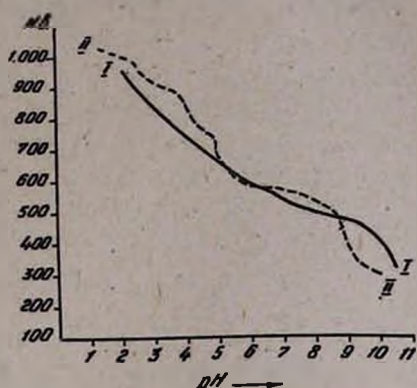


Рис. 2. Влияние пирофосфата и гексаметафосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы при различных значениях pH.

б) Влияние гексаметафосфата на потенциал цери-церио системы

Гексаметафосфат готовился согласно методу, предложенному Бронниковым и Постниковым [13]. Остальные условия опыта были описаны выше. Полученные данные приведены в таблице 3 и на рисунке 2 (кривая II).

Таблица 3

Влияние гексаметафосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы при различных значениях pH.
— ($t=24^\circ$)

pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	pH	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,28	1,03	5,78	0,62
1,68	1,02	6,00	0,59
1,90	1,00	6,20	0,58
2,18	0,99	6,80	0,57
2,57	0,94	7,46	0,55
2,80	0,94	7,88	0,54
3,40	0,89	8,03	0,53
4,01	0,79	8,43	0,51
4,71	0,75	8,90	0,50
5,01	0,67	9,0	0,35
5,40	0,65	10,20	0,31

* Состав образующегося осадка и комплексного соединения будет исследован особо.

В отличие от пирофосфата, в присутствии гексаметафосфата образования осадка не наблюдалось. При значениях pH 8,5—9,0 появлялась характерная для гидроокиси четырехвалентного церия желтоватая муть, что свидетельствовало о частичном разложении исследуемого комплексного соединения. При сравнении данных таблиц 2 и 3, а также кривых I и II, приведенных на рисунке 2, легко прийти к заключению, что влияние пирофосфата и гексаметафосфата на окислительно-восстановительный потенциал системы довольно схоже; лишь при значениях pH 8,5 наблюдается некоторое различие, что, по-видимому, обусловливается различным поведением низшей и высшей форм испытываемой окислительно-восстановительной системы в присутствии двух различных комплексообразователей.

В ы в о д ы

Определена зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала цери-церо системы от pH . В интервале pH от 1,26 до 9,50 потенциал системы изменяется от 1,43 до 0,26 вольта. В присутствии пирофосфата, в интервале pH от 1,99 до 10,40 потенциал системы изменяется от 0,96 до 0,32 вольта. В присутствии гексаметафосфата в интервале pH от 1,28 до 10,2 потенциал системы изменяется от 1,03 до 0,31 вольта.

Во всех трех случаях с повышением значения pH заметно повышается и восстановительный потенциал исследуемой системы.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило 27 VII 1957

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիազյան

**pH -ի եւ ԿՈՍՊԼԵԲՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՍԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՑԵՐԻ-ՑԵՐՈ ՍԻՍՏԵՄԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՎՐԱ**

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Տվյալ աշխատանքը նվիրված է ցերի-ցերո սիստեմի պոտենցիալի վրա թթվա-հիմնային համասարակշռության և կոմպլեքսացության պրոցեսի ազդեցության ուսումնասիրմանը:

Ցերի-ցերո սիստեմի օքսիդացնող-ռեդուցող պոտենցիալի կախումը pH -ից ուսումնասիրել ենք հիմքով տիտրելու միջոցով. այս դեպքում pH -ի փոփոխությունը չափել ենք ապակյա էլեկտրոդով, իսկ pH -ի այդ արժեքներին համապատասխանող օքսիդացման-ռեդուցման պոտենցիալը՝ պլատինե էլեկտրոդով: Չափումներն ընդգրկել են pH -ի 1,26, 9, 50 ինտերվալը, որի դեպքում ցերի-ցերո սիստեմի պոտենցիալը փոփոխվել է 1,43-ից մինչև 0,26 վոլտ: $\text{Ce}(\text{OH})_4$ նստվածքի գոյացումն առաջ է բերում փորձարկվող սիստեմի օքսիդացնող-ռեդուցող պոտենցիալի նկատելի փոփոխություն:

Նախնական փորձերով հաստատված է, որ կոմպլեքսագոյացնողների թիվը, որոնց ադրեցութիւնը ցերի-ցերո սխտեմի վրա անհրաժեշտ էր հետադոսել, շատ սահմանափակ է. ալը պատճառով կիրառել ենք միայն պոլիֆոսֆատներ՝ պիրոֆոսֆատ և հեքսամետաֆոսֆատ: Պիրոֆոսֆատի համար չափումները կատարել ենք pH-ի 2—10 ինտերվալում: pH-ի 4—6 ինտերվալում նկատվել է քառարժեք ցերիումի պիրոֆոսֆատի նստվածքի առաջացում: pH-ի հետագա մեծացման հետ նստվացքը լրիվ լուծվում է՝ անցնելով քառարժեք ցերիումի լուծելի կոմպլեքսի, որի քալքալումը նկատվում է pH 9,5 արժեքների դեպքում: Պիրոֆոսֆատի ներկայութիւնն անդրադառնում է ցերի-ցերո սխտեմի պոտենցիալի վրա դեռևս pH-ի ցածր արժեքներին դեպքում:

Հետազարում ($pH \approx 6$) տարբերութիւնը համարյա վերանում է, յախնքըն փորձարկվող սխտեմի օքսիդացնող-ռեդուցող պոտենցիալի արժեքները կոմպլեքսագոյացնողի ներկայութիւնի և բացակայութիւնի համարյա չեն տարբերվում միմյանցից:

Նման ձևով կատարել ենք չափումներ նաև հեքսամետաֆոսֆատի ներկայութիւնի և տարբերութիւն պիրոֆոսֆատից, հեքսամետաֆոսֆատի ներկայութիւնի նստվածքի առաջացում չի նկատվել: Քառարժեք ցերիումի կոմպլեքսը հեքսամետաֆոսֆատի հետ սկսում է քալքալվել pH-ի 8,5—9,0 ինտերվալում:

Բոլոր դեպքերումն էլ pH-ի արժեքի բարձրացման հետ նկատելիորեն աճում է նաև հետադոսված սխտեմի ռեդուցող պոտենցիալը:

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Baur, A. Glaessner, Z. Electrochem, 2, 534 (1903).
2. A. H. Kunz, J. Am. Chem. Soc., 53, 98 (1931).
3. Noyes, Garner, J. Am. Chem. Soc., 58, 1265 (1936).
4. G. F. Smith, C. A. Getz, Jnd. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 191 (1938).
5. B. C. Сырокожский, Т. Н. Бондарева, Заводская лаборатория, XVI, 1194, (1950).
6. J. Bowles, H. Patridge, Jnd. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 124 (1937).
7. В. М. Тараян, Л. А. Элизян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 189 (1957).
8. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Москва—Ленинград, 1949 г., стр. 62.
9. W. M. Thornton, J. E. Chappann, J. Am. Chem. Soc., 43, 91 (1921).
10. W. M. Kolthoff, O. Tomicek, Rec. trav. chim., 43, 775, (1924).
11. G. Goffart, Analytica chem. Acta, 2, 140 (1948).
12. L. Germain, Chem. et Ind., 35, 1, 22. (1936).
13. А. Х. Броников и В. Ф. Постников, ЖПХ, 11, 1295 (1938).

И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Н. Фрейдлин

Алкоголиз поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот

Сообщение 1. Изучение скорости реакции

Поливиниловый спирт впервые был получен в 1924 году омылением поливиниловых эфиров [1]. За истекший период времени он нашел самое широкое применение; из него изготавливаются антистатические ремни, шнуры, буксирные канаты, губки, шланги для перекачки нефтепродуктов, хирургические нити, клей и т. д.

Поливиниловому спирту посвящены многочисленные работы и патенты, предлагающие различные методы его производства. Наиболее интересными из них являются: метод алкоголиза поливинилацетата метанолом в присутствии метилата натрия и гидролиза в этиловом спирте в присутствии серной кислоты; обработка тонкодисперсного поливинилацетата в воде небольшими порциями водного раствора HCl 20—25% концентрации [2]; нагрев раствора поливинилацетата в метаноле или ацетоне с аммиаком в автоклаве [3]; омыление тонкой водной дисперсии поливинилацетата в присутствии HCl или H_2SO_4 и хлорной кислоты или ее водорастворимых солей [4]; непрерывный метод щелочного алкоголиза поливиниловых эфиров [5]; нагревание поливинилацетата с метанолом, содержащим 1—6% воды, в присутствии минеральных или сульфоновых кислот в качестве катализатора [6].

Из всех предложенных методов практическое применение получили метод щелочного алкоголиза поливинилацетата в метаноле и серно-кислотный гидролиз.

Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Процесс алкоголиза поливинилацетата в присутствии щелочей проходит с большой скоростью, при низких температурах, с образованием поливинилового спирта, пригодного к переработке в поливинилбутираль, используемый в производстве высококачественных триплексов. Однако этот процесс требует больших разведений растворов, а также исключает однованную переработку поливинилацетата в ацетали. Кроме того, при алкоголизе наблюдается значительная деструкция цепей [9].

Алкоголиз или омыление в присутствии кислот в этаноле идет с меньшей скоростью, а полученный поливиниловый спирт содержит связанную серную кислоту, что приводит к снижению термостойкости получаемого из него бутирала. Вместе с тем, этот метод позволяет применять более концентрированные растворы поливинилацетата и,

что особенно важно, позволяет осуществить однованную переработку его в ацетали. При алкоголизе поливинилацетата в присутствии серной кислоты деструкция его цепей не была обнаружена [9].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности проведения реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт с использованием в качестве катализатора поликислот. Ее осуществление позволило бы устранить отмеченные выше недостатки кислотного метода, сохранив его преимущества.

В то время как в ряде статей описано применение поликислот в качестве катализаторов реакций этерификации, гидролиза и алкоголиза [10], применение их в качестве катализатора алкоголиза высокомолекулярных эфиров в литературе не описано.

Исследование проводилось нами в направлении выяснения влияния на скорость процесса температуры, концентрации поливинилацетата и метанола, количества и природы катионита, влаги, характера спирта и изучения кинетики реакции. Все опыты проводились на одной производственной партии поливинилацетатного лака, полученного полимеризацией 100 весовых частей винилацетата в 26 в. ч. метанола, в присутствии в качестве инициатора 0,12 в. ч. к весу мономера перекиси бензоила. Другие концентрации лака получались из исходного 25%-ного лака разбавлением метанолом или отгонкой из него метанола. Содержание мономера, определенное методом бромирования, оказалось равным 1,88%.

Фракционный состав поливинилацетата, полученного высаживанием из 6%-ного метанольного раствора водой, характеризуется данными, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

№ фракции	Молекулярный вес	Весовой процент
1	26562	4
2	25312	1,8
3	22500	3,95
4	18540	61,4
5	13437	20,0
6	1080	0,9
потери	—	7,95

Как при полимеризации, так и при разбавлении применялся синтетический 99,7%-ный метиловый спирт. В качестве поликислот применялись катиониты марок КМ, СБС, СДВ-3, МСФ, МСФ-3, РФ, КМД, СМ-12. Катионит марки МСФ-3 использовался из трех разных партий; опыты с другими катионитами ставились только на одной и той же партии.

Некоторые исследованные нами свойства, в соответствии с ГОСТ-ом на ионообменивающие вещества указанных катионитов, приведены в таблице 2.

Опыты по алкоголизу поливинилацетата проводились в установленной в термостат полулитровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. Температура воды в термостате поддерживалась постоянной за счет установки контактного термометра и электронного реле, связанных в цепи с электронагревателем. Во взвешенную колбу заливалась навеска в 50—100 г

Таблица 2

Характеристика применявшихся катионитов

Марка катионита	Влажность в проц.	Обменная емкость в статических условиях в мг КОН на 1 г катионита	Насыпной вес в г/мл
СДВ-3	15,1	124,6	0,6
РФ	12,1	398,3	0,5
СМ-12	21,3	226; 254	0,42
СБС	18,9	322	0,55
МСФ	17,0	342	0,68
КМ	6,5	623	0,3
КМД	5,6	541,8	0,34
МСФ-3	17,5	293	0,59

поливинилацетатного лака и вводилась навеска катализатора-катионита. По окончании опыта колба с реакционной смесью вновь взвешивалась и определялся процент потерь. Опыты, поставленные с целью изучения кинетики реакции, проводились с навесками лака 150—200 г в однолитровой колбе.

Процент конверсии определялся по количеству образовавшегося в результате реакции метилацетата. Для определения количества последнего по окончании опыта реакционная смесь взвешивалась и отгонялась почти досуха; отгон и остаток взвешивались с целью определения потерь, навеска отгона кипятилась с избытком 0,5 н. NaOH в конической колбе с обратным холодильником в течение часа. После охлаждения избыток щелочи оттитровывался 0,5 н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставился холостой опыт. В ряде опытов процент конверсии определялся также по остаточным ацетатным группам в полимере.

Вначале была исследована зависимость скорости реакции алкоголиза поливинилацетата метанолом от температуры и природы катионита. С этой целью проводился алкоголиз 25% метанольного раствора поливинилацетата при температурах 25, 45, 60, и 63°C (температура кипения смеси) в присутствии 10% к весу полимера воздушно-сухих катионитов разных марок. Длительность каждого опыта — 24 часа. Потери не превышали 0,5%. Полученные зависимости представлены в таблице 3, являющейся сводной из 43 опытов.

Из таблицы 3 следует, что наиболее активными катализаторами являются катиониты, содержащие в составе макромолекулы остатки серной кислоты. Каталитический эффект катионитов, содержащих карбоксильные группы и остатки слабой фосфорной кислоты незначителен и практически в расчет приниматься не может. Повышение температуры в обследованном интервале вызывает значительное ускорение реакции. Эту зависимость не удалось проследить в случае катионитов марок КМ, КМД, и РФ, что можно объяснить малой скоростью реакции, абсолютная величина прироста которой меньше ошибки опыта.

Таблица 3

Зависимость скорости реакции алкоголиза поливинилацетата¹
от температуры и природы катионита, применяемого
в качестве катализатора

Марка катионита ²	Ионогенные группы ³	% конверсии реакции при температуре			
		25° С	45° С	60° С	63° С
МСФ	SO ₃ H; OH	3,4	6,2	12,6	14,7
СБС	SO ₃ H	2,7	4,02	5,9	11,37
КМД	COOH	2,45	2,5	2,0	1,6
СМ—12	SO ₃ H	3,67	6,37	8,9	22,0
КМ	COOH	2,05	1,95	2,0	1,6
РФ	PO ₃ H	2,4	1,6	2,7	2,3
СДВ—3	SO ₃ H	2,9	3,3	7,6	6,4
МСФ—3	SO ₃ H; OH	6,9	10,3	14,0	28,9
без катализатора		1,2	1,3	1,26	1,7

1. Применялся поливинилацетатный лак 25%-ной концентрации; 2. Катионит вводился в количестве 10% от веса полимера литературным данным [10].

Основываясь на полученных данных, дальнейшие опыты проводились с катионитами марок СМ—12, МСФ, СДВ—3, СБС, МСФ—3 и только в некоторых случаях, для сравнения, ставились опыты с катионитом марки КМ.

Зависимость скорости реакции от концентрации поливинилацетата была изучена проведением опытов с применением лаков концентрации 12,5, 25, 32, 32,5 и 35% при температуре 63°С. Количество катионитов и длительность реакции были такими же, как и в предыдущих опытах. Результаты опытов представлены на рисунке 1. Как

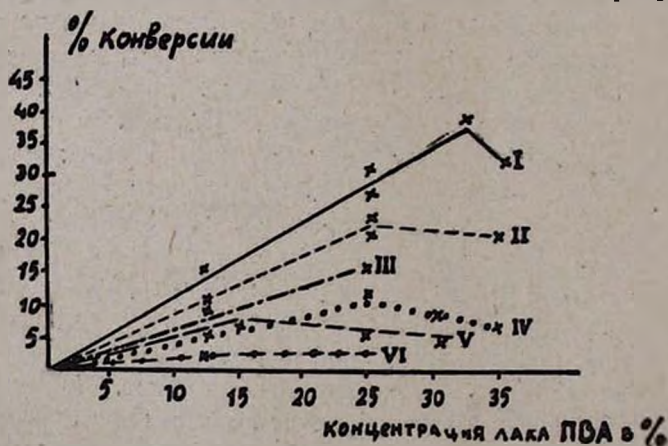


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации поливинилацетатного лака (температура 63°С, длительность реакции 24 часа, количество катионита 10% от веса полимера). Катиониты: I—МСФ-3, II—СМ-12, III—МСФ, IV—СБС, V—СДВ-3, VI—КМ

видно из рисунка, при всех исследованных концентрациях расположение катионитов по каталитической активности в ряду: МСФ—3 > СМ—12 > МСФ > СБС > СДВ—3 > КМ остается неизменным. Некоторое отклонение имеет место для марки СБС при концентрации 12,5%. Для катионитов марок МСФ—3, СМ—12 и СБС на рисунке 1 с достаточной ясностью видны точки максимума. Возрастание скорости реакции с увеличением концентрации поливинилацетата до некоторого предела вытекает непосредственно из закона действия масс. Замедление реакции объясняется значительным уменьшением подвижности водородных ионов с ростом вязкости раствора после точки максимума. Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества вводимого катионита выявлена проведением опытов на лавках 28,5 и 32%-ной концентрации при температуре 63°C, в течение 24 часов с введением 10, 15, 20, 22,5, 25 и 30% катионита к весу полимера. Полученные данные сведены в таблицу 4.

Таблица 4

Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества катионита марки МСФ—3, (Т. кип. 63°C, длительность опыта 24 часа)

№ опыта	Кон-во катионита в % к весу полимера	Концентр. поливинилацетатного лака в %	Навеска в г	Израсходовано мл 0,5 н. НСl при титровании		Фактор 0,5 н. соляной кислоты	г/г метилацетата	г/г конверсин	Вес реакционной колбы со смесью в %		% потеря опыта	Найдено ацетат. групп в полимере в %
				холостой пробы	рабочей пробы				до опыта	после опыта		
71	22,4	28,5	5,25	55,4	16,8	0,9443	27,5	80,0	280,55	279,65	0,32	27,4
72	28	28,5	5,4	55,4	11,4	0,9443	28,2	81,1	290,86	289,9	0,31	—
73	25	32	5,8	83,6	25,6	0,9443	35,0	85,0	316,3	315,0	0,42	15
74	25	32	5,26	78,2	85,6	1,054	34,5	84,5	211,2	259,8	0,54	—
82	30	32	2,95	54,9	3,4	0,893	35,4	86,0	253,45	252,0	0,55	12,6
83	40	32	3,1	54,8	23,0	0,893	33,8	83,0	221,35	219,9	0,65	15,8
84	15	32	6,0	56,9	24,4	0,893	21,4	51,7	256,5	255,25	0,49	43,2
85	20	32	3,05	56,9	31,9	0,893	26,3	64,4	241,4	240,0	0,53	—
86	25	32	2,8	56,2	24,2	0,893	33,3	71,3	306,4	305,0	0,46	17,65
87	30	32	3,2	56,2	23,7	0,893	33,5	81,9	277,4	276,1	0,37	20,28
48	10	32	5,6	40,3	11,3	0,881	17,0	41,4	277,45	277,0	0,16	—

Влияние количества воды, содержащейся в реакционной смеси, на скорость реакции было прослежено проведением опытов с введенным разным количеством воды. Результаты представлены в таблице 5.

Как показали проведенные опыты, значительное влияние на скорость алкоголиза оказывает характер применяемого спирта. Скорость реакции при проведении алкоголиза в этаноле в 6 раз меньше, чем при проведении ее в метаноле. Соответствующие данные приведены

Таблица 5

Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества воды (концентрация лака ПВА—25%, кол-во катионита 10% от веса полимера, температура реакции 63°C, длительность опыта 24 часа).

№№ опытов	Марка катионита	Кол-во введенной воды в г на 100г раствора			Конверсия в %	А н а л и з					Вес колбы с реак- цион. смесью в г		Потери в %
		катионитом	с метано- лом	дополни- тельно		навеска в г	расход 0,5 н. НСl		фактор 0,5 н. НСl	% метил- ацетата	до опыта	после опыта	
							на холос- той опыт	на рабоч. опыт					
56	МСФ-3	0,42	0,225	—	33,3	5,32	30	14,6	0,9005	9,68	274,5	274,2	0,11
61	МСФ-3	0,42	0,225	0,5	33,2	5,2	30	14,8	0,9005	9,72	274,15	273,7	0,16
62	МСФ-3	0,42	0,225	3	29,8	5,33	30	16,2	0,9005	6,6	288,45	288,7	0,26
67	МСФ-3	0,42	0,225	10	14,8	5,4	24,7	18,0	0,9443	4,3	293,9	295,2	0,23

Таблица 6

Сравнительные скорости реакции алкоголиза поливинилацетата метанолом и этанолом в присутствии катионита МСФ—3 (длительность—24 часа)

№№ опытов	Концентр. лака в %	Растворитель	% конверсии	Навеска в г	Расход 0,5 н. НСl на титрование в мл		Фактор 0,5 н. НСl	% метилацетата	Вес колбы с реакционной смесью в г		Потери в %	Кол-во катионита МСФ—3 в % к весу полимера	Т. в °С
					холостой пробы	рабочего опыта			до опыта	после опыта			
104	25	Этанол	5	2,9	24,6	23,5	1,0392	1,45	246,7	246,1	0,24	10	63±0,5
105	25	Этанол	5,2	5,55	24,6	22,4	1,0392	1,52	234,65	234,0	0,28	10	63±0,5
56	25	Метанол	33,3	5,32	30	14,6	0,9005	9,68	274,5	274,2	0,11	10	63±0,5

в таблице 6. Такое падение скорости реакции может быть объяснено меньшей величиной диэлектрической постоянной этанола.

Скорость протекания реакции алкоголиза во времени исследована для лаков 25 и 33% концентрации при температурах 39, 50, и 63°. По ходу процесса из реакционной колбы периодически, с помощью вакуума, отбирались пробы в охлаждаемый приемник. Количество прореагировавшего вещества определялось, как это описано выше, по выделившемуся метилацетату. Полученные кинетические кривые для лаков 25 и 33% концентрации при температуре 63° изображены на рисунке 2.



Рис. 2. Кинетические кривые (температура 63° С, катионит МСФ—3,30% к весу полимера). I—лак 25% конц., II—лак 33% конц.

Расчетом было установлено, что процесс алкоголиза поливинилацетата метанолом достаточно хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка, а энергия активации каталитической реакции равна 14,594 кал/г моль.

В ы в о д ы

1. Реакция алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт катализируется поликислотами-катионитами.
2. По каталитической активности исследованные катиониты располагаются в ряду МСФ—3 > СМ—12 > МСФ > СБС > СДВ—3 > КМ.
3. Наиболее активными катализаторами являются катиониты, содержащие в составе макромолекулы остатки серной кислоты.
4. Скорость реакции возрастает с увеличением количества катионита МСФ—3 до 25% к весу полимера. Дальнейшее увеличение количества катионита практически не сказывается на скорости реакции.
5. Скорость алкоголиза метанолом больше, чем этанолом в 6 раз.

6. Увеличение содержания воды в реакционной смеси с 0,64 до 3,64% практически не сказывается на скорости реакции, увеличение же выше 3,64% приводит к ее снижению и при содержании 10% влага скорость реакции уменьшается более чем вдвое.

7. Алкоголиз поливинилацетата метанолом в присутствии катионита МСФ-3 относится к реакции первого порядка с энергией активации 14,594 кал/г моль.

8. Константы скоростей реакций равны: при температуре 39°—0,000144; при 50°—0,00031; при 63°—0,00076.

Ереванский завод „Поливинилацетат“

Поступило 8 VII 1957

Ի. Պ. Լոսև, Օ. Յա. Ֆեդոտովա և Գ. Ն. Ֆրեյդլին

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱԼԿՈՀՈԼԻԶԸ ՊՈԼԻԹՅՈՆԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հաղորդում 1-ին. Ռեակցիայի արագության ուսումնասիրությունը:

Պոլիվինիլակոնոլն առաջին անգամ ստացվել է պոլիվինիլալին էսթերների օճառացմամբ և լալն գործադրություն է գտել տեխնիկայում: Առաջարկված են նրա ստացման բազմաթիվ եղանակներ, որոնցից գործնական կիրառություն են գտել մեթանոլի միջավայրում պոլիվինիլացետատի հլմնալին ալկոհոլիզը և ծծմբաթթվական հիդրոլիզը:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզի ռեակցիան և պոլիվինիլալին սպիրտի ստացումը՝ որպես կատալիզատորներ օգտագործելով պոլիթթուները: Պարզվել է, որ մեր փորձարկած մի շարք պոլիթթուներկատոնիդներից ամենից ավելի ակտիվ կատալիզատորներ են լալն կատիոնիտները, որոնք իրենց մակրոմոլեկուլի քաղադրության մեջ պարունակում են ծծմբական թթվի մնացորդներ: Ռեակցիայի արագությունը աճում է ՄՏՓ-3 կատալիզատորի քանակությունը պոլիմերի կշռի նկատմամբ մինչև 25% ալիլացնելիս: Մեթանոլի միջոցով կատարվող ալկոհոլիզի արագությունը 6 անգամ ավելի մեծ է, քան էթանոլով կատարվողինը: Պարզված են նաև մի շարք ալլ մոմենտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герм. пат., 450, 286, 20 VII 1924 [С. 1928, 1, 445].
2. Канад. пат., 501, 622, 20 VI 1954 [РЖХ, 9, 410 (1956)].
3. Япон. пат., 1893 [С. А., 48, 4882 (1954)].
4. Ам. пат., 2,668,810, 9 II 1954 [РЖХ, 3, 372 (1956)].
5. Канад. пат., 505,220, 17 VIII 1954 [РЖХ, 6, 378 (1955)].
6. Ам. пат., 2,513,488.
7. A. Dupre, Brit. Plastics, 249, 89 (1950); O. L. Wheeler, G. L. Ernst, R. N. Crozier, J. Polymer Science, 8, 409 (1952).
8. Ионный обмен. Сб. под ред. К. В. Чмутова, Москва, 1951 г.; И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Исследование в области хроматографии, Сб., Москва, 1952, стр. 188.
9. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 2, 69 (1955); Салдадзе, Советские иониты, МХП, Москва, 1955 г.; Гост—5695—53, Ионообменивающие вещества: В. С. Титов, Вестник технической и экономической информации, Москва, 1957 г., стр. 48.

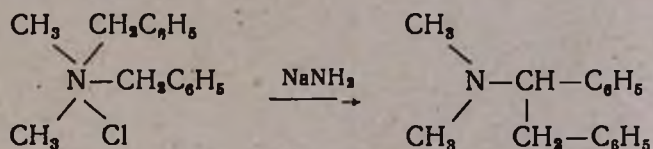
М. Г. Инджикян и А. Т. Бабаян

Исследования в области четвертичных аммониевых соединений

Сообщение IX. К вопросу о стивенсовской перегруппировке аммониевых соединений

В ходе работ с четвертичными аммониевыми основаниями нам понадобилась гидроокись диметилдбензиламмония. Мы попытались ее получить действием спиртового едкого кали на спиртовый раствор хлористого диметилдбензиламмония. Однако при упаривании полученного спиртового раствора на кипящей водяной бане гидроокись диметилдбензиламмония полностью разложилась с образованием диметил- α, β -дифенилэтиламина и небольшого количества диметилбензиламина.

Диметил- α, β -дифенилэтиламин был получен Стивенсом [1] при сплавлении хлористого диметилдбензиламмония с алкоголятом или амидом натрия при 140° .



Реакция эта, изучавшаяся на многих примерах, получила название перегруппировки Стивенса.

Для выяснения того, является ли эта реакция межмолекулярной или внутримолекулярной, Стивенс [2] подвергнул действию алкоголята натрия смесь бромистых солей диметил-*м*-бромбензилфенациламмония и диметилбензил-*л*-бромфенациламмония в условиях, в которых эти соли в отдельности подвергаются перегруппировке примерно с одинаковыми выходами. В результате реакции были получены только продукты внутримолекулярной перегруппировки. Впоследствии интрамолекулярный характер реакции был подтвержден Стивенсом при помощи меченых атомов [3].

Представляет интерес является ли внутримолекулярная перегруппировка Стивенса одновременно и мономолекулярной реакцией.

Как известно, процентная скорость мономолекулярных реакций не зависит от разбавления. Нами было установлено, что при кипячении 2н. раствора гидроокиси диметилдбензиламмония в метиловом спирте с обратным холодильником перегруппировка практически не имеет места. В качестве продуктов реакции при этом получают диметилбензиламин и метилбензиловый эфир с выходами 15,6 и 18,4% соответственно. Расхождение результатов в опытах с отгонкой и без

отгонки спирта, кроме изменения концентрации, можно было объяснить также разницей в температуре реакционной смеси. Через полчаса после отгонки спирта в реакционной смеси устанавливалась температура 92° , при нагревании же спиртового раствора с обратным холодильником она не поднималась выше 80° . Повторение опыта в бутиловом спирте (с целью повышения температуры) также не привело к продукту перегруппировки. Следовательно, указанное различие результатов было вызвано изменением концентрации.

Опыты показали, что концентрирование 2 н. спиртового раствора гидроокиси примерно втрое приводит к образованию за тот же промежуток времени диметил- α,β -дифенилэтиламина с выходом 7,1%. Выход диметилбензиламина составляет при этом 50%. Дальнейшее концентрирование раствора и добавление щелочи вызывают сильное увеличение выхода продукта перегруппировки. При добавлении к 2 н. спиртовому раствору гидроокиси пятикратного избытка едкого кали выход диметил- α,β -дифенилэтиламина составил 24,4%, выход диметилбензиламина—70,3%. Наилучший выход диметил- α,β -дифенилэтиламина был получен при смешении хлористого диметилдibenзиламмония с избытком порошкообразного едкого кали и небольшим количеством спирта при комнатной температуре. При этом произошла бурная реакция с саморазогреванием, приведшая к образованию продукта перегруппировки с выходом 84,4% от теоретического. Эта реакция может явиться удобным способом получения диметил- α,β -дифенилэтиламина.

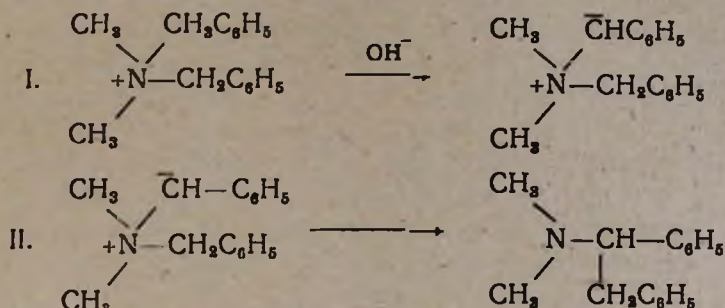
Описанные опыты явно указывают на зависимость скорости перегруппировки гидроокиси диметилдibenзиламмония от концентрации щелочи и на отличие порядка этой реакции от первого.

Противоположные данные были получены Стивенсом [4] при определении порядка перегруппировки бромистого диметилбензилфениламмония под действием алкоголятов натрия в растворах соответствующих спиртов. Результаты, полученные им при использовании различных концентраций четвертичной соли и щелочи, укладывались приблизительно в кинетическое уравнение реакции 1 порядка по отношению к соли и нулевого порядка по отношению к щелочи. Одновременно Стивенс указывал на то, что при проведении реакции в водно-щелочных растворах начальная скорость пропорциональна концентрации щелочи.

Результаты, полученные Стивенсом для водно-щелочных растворов, находятся в соответствии с результатами, полученными Ингольдом [5] при перегонке водного раствора гидроокиси триметилбензгидриламмония. В работе по изучению порядка реакции расщепления гидроокиси триметилбензгидриламмония на третичный амин и спирт Ингольд указывает на побочное протекание реакции перегруппировки Стивенса в концентрированных растворах.

Рассмотрение литературного материала и результатов наших опытов показывает, что порядок перегруппировки Стивенса меняется в зависимости от строения исходной четвертичной соли и реакционной

среды. Первая из указанных зависимостей может быть легко понята с точки зрения химизма, предложенного для этой реакции Виттигом и Лайбом [6], объясняющих химизм реакции перегруппировкой илида, первоначально образующегося из аммониевой соли под действием присоединяющих протоны веществ. Первая стадия—образование илида, по-видимому, является реакцией второго порядка, вторая стадия—перегруппировка илида—реакцией первого порядка.



Суммарный порядок реакции определяется порядком ее наиболее медленной стадии. В случае бромистого диметилфенацилбензиламмония с исключительно подвижными α -водородными атомами в фенацильном радикале первая стадия происходит, очевидно, очень быстро и скорость реакции определяется мономолекулярной перегруппировкой илида. При переходе к хлористому диметилдибензиламмонiu с менее подвижными α -водородными атомами первая стадия замедляется и становится определяющей суммарный порядок реакции.

В соответствии с этим находятся и опыты Стивенса [1], показывающие с одной стороны, что перегруппировка бромистого диметилбензилфенациламмония легко происходит в разбавленных спиртовых растворах (0,1 н.) при комнатной температуре, с другой—что хлористый диметилдибензиламмоний, не перегруппировывающийся в спиртовом растворе метилата натрия при 120—140°, при сплавлении с последним при той же температуре образует диметил- α,β -дифенилэтиламин с 50% выходом.

Зависимость порядка перегруппировки Стивенса от строения четвертичного основания натолкнула нас на мысль о возможности существования такой же зависимости и для характера перегруппировки (внутримолекулярной и межмолекулярной).

Для выяснения характера перегруппировки гидроокиси диметилдибензиламмония смесь ее спиртового раствора со спиртовым раствором гидроокиси диметилдибутил-2-иламмония нагревалась на кипящей водяной бане с одновременной отгонкой спирта. В результате реакции была получена смесь диметилбензил-, диметилбутин-2-ил- и диметил- α,β -дифенилэтиламинов. Продукта межмолекулярной перегруппировки не было получено.

С той же целью проводилась перегруппировка гидроокиси диметилдибензиламмония в присутствии эквимолекулярного количества ани-

лина. В результате опыта продуктов алкилирования не было получено. Был получен диметил- α,β -дифенилэтиламин с тем же выходом, что и в опытах без анилина. Также было получено небольшое количество кристаллов с т. пл. 124° , соответствующих по составу продукту присоединения анилина к хлористому диметилдбензиламмонiu. Отдельно поставленные опыты показали, что это вещество образуется моментально и с количественным выходом при прибавлении анилина к хлористому диметилдбензиламмонiu. Продукт присоединения анилина к хлористому диметилдбензиламмонiu обладает интересными свойствами: может быть осторожно перекристаллизован из воды и хлороформа; под действием соляной кислоты превращается в смесь исходной четвертичной соли и солянокислого анилина; перегоняется в вакууме без изменения при температуре кипения анилина; при перегонке с паром разлагается на анилин, накапливающийся в приемнике, и хлористый диметилдбензиламмоний, остающийся в перегонной колбе. Природа связи в этом соединении нами пока не выяснена.

Перегруппировке Стивенса подвергаются четвертичные аммониевые соли под действием таких связывающих протоны веществ, как амид натрия, фениллитий, алкоголят натрия, едкие щелочи и четвертичные аммониевые основания. Нам казалось вполне возможным, что ей будут подвергаться и тетраалкиламмониевые производные ацетилацетона и фенола. Однако при нагревании спиртового раствора ацетилацетоната диметилдбензиламмония с отгонкой спирта он почти не подвергся изменению. Фенолят диметилдбензиламмония в тех же условиях разложился на 50% с образованием фенилбензилового эфира и диметилбензиламина. Было получено только 5% диметил- α,β -дифенилэтиламина.

Экспериментальная часть

Перегруппировка гидроокиси диметилдбензиламмония (при упаривании ее спиртового раствора)

К раствору 94,1 г (0,36 моля) хлористого диметилдбензиламмония в 50 мл этилового спирта прибавлено 140 мл 2,8 н. спиртового раствора едкого кали. Хлористый калий отфильтрован (23,3 г—87%), спирт отогнан под вакуумом на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось в течение часа. Смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфирный слой промыт вычисленным количеством соляной кислоты. После сушки и отгонки растворителя из эфирного слоя получено небольшое количество этилбензилового эфира. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 4 г (8,2%) диметилбензиламина с т. кип. $173\text{—}175^\circ$ (680 мм) и т. пл. пикрата 96° , не давшего депрессии в смеси с пикратом диметилбензиламина. Также получено 42 г (51,9%) вещества с т. кип. $292\text{—}293^\circ$ (680 мм) и т. пл. пикрата 156° , не давшего депрессии температуры плавления в

смеси с пикратом диметил- α,β -дифенилэтиламина. Из отогнавшегося во время реакции спирта выделено еще 7,4 г (15%) диметилбензиламина.

Разложение гидроокиси диметилдобензиламмония

а) *В растворе метилового спирта*: А. К раствору 26,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдобензиламмония в 30 мл метилового спирта прибавлен раствор 0,1 моля едкого кали в 25 мл спирта. После отфильтровывания соли раствор кипятится 8 часов с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Смесь разбавлена водой, подкислена и экстрагирована эфиром. Из эфирного слоя после отгонки растворителя выделено 2,25 г (18,4%) метилбензилового эфира с т. кип. 164—165° (680 мм). Перегонкой слоя, выделившегося после подщелачивания реакционной смеси, получено 2,1 г (15,6%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 мм) и т. пл. пикрата 95°. Из водного слоя подщелачиванием, отделением выделившегося при этом слоя, прибавлением к нему соляной кислоты и упариванием получен обратно 21 г (80,3%) хлористого диметилдобензиламмония с т. пл. 92°.

б) Опыт был повторен с той разницей, что после отфильтровывания соли фильтрат перед 8-часовым нагреванием на кипящей водяной бане упаривался в вакууме при комнатной температуре до испарения 30 г растворителя. При этой концентрации раствор продолжал оставаться гомогенным. Выход диметилбензиламина составил в этом случае 6,7 г (50%), выход метилбензилового эфира—6 г (49,1%), выход диметил- α,β -дифенилэтиламина—1,6 г (7,1%). Обратно получено 9,9 г (37,7%) исходной четвертичной соли с т. пл. 92°.

в) *В растворе бутилового спирта*. К раствору 26,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдобензиламмония в 40 мл бутилового спирта прибавлено 60 мл 1,7 н. раствора едкого кали в бутиловом спирте. Раствор нагревался 8 часов на кипящей водяной бане. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 8,1 г (60%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 мм) и т. пл. пикрата 95°. Фракции, кипящей выше температуры кипения диметилбензиламина, не получено. Обратно получено 7 г (26,8%) исходной четвертичной соли.

г) *В растворе метилового спирта в присутствии едкого кали*. К раствору 23,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдобензиламмония в 30 мл спирта прибавлен раствор 0,1 моля едкого кали в 25 мл спирта. Фильтрат после прибавления 30 г едкого кали нагревался 6 часов на кипящей водяной бане. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 9,5 г (70,3%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 мм) и т. пл. пикрата 95° и 5,5 г (24,4%) диметил- α,β -дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 мм) и т. пл. пикрата 156°.

Получение диметил- α,β -дифенилэтиламина

К тщательно перемешанной в ступке смеси 26,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдобензиламмония и 12 г порошкообразного едкого

кали добавлено 5 мл метилового спирта. Сразу началась бурная реакция с саморазогреванием. Через час реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Из эфирного слоя после отгонки растворителя получено 19 г (84,4%) диметил- α,β -дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 мм) и т. пл. пикрата 156°. Обратно получено 1,4 г (5,3%) исходной четвертичной соли.

**Разложение смеси гидроокисей диметилдобензил- и диметилдибути-
2-иламмония при упаривании ее спиртового раствора**

К раствору 26,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдобензиламмония и 22,2 г (0,1 моля) хлористого диметилбути-2-ил-3-хлорбутен-2-иламмония в 50 мл метилового спирта прибавлен раствор 0,3 моля едкого кали в 50 мл метилового спирта. Хлористый калий отфильтрован (20 г—89,4%), спирт отогнан под вакуумом на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось в течение часа. Смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка подкислена вычисленным количеством соляной кислоты. Перегонкой слоя, выделившегося после подщелачивания солянокислого раствора получено 1,45 г (10,7%) диметилдобензиламина с т. кип. 173—175° (680 мм) и т. пл. пикрата 96° и 10,25 г (45,5%) диметил- α,β -дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 мм) и т. пл. пикрата 156°. Из отогнавшегося во время реакции спирта подкислением, отгонкой спирта, подщелачиванием и экстрагированием эфиров выделено 8 г (83,2%) диметилбути-2-иламина с т. кип. 110—112° (680 мм) и т. пл. пикрата 120°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилбути-2-иламина, и 1,2 г (9%) диметилбензиламина.

**Перегруппировка гидроокиси диметилдобензиламмония при упаривании ее
спиртового раствора в присутствии анилина**

К раствору 52,3 г (0,2 моля) хлористого диметилдобензиламмония в 40 мл метилового спирта прибавлен раствор 0,2 моля едкого натра в 44 мл метилового спирта. Хлористый натрий отфильтрован (10,5 г—92,1%), к фильтрату прибавлено 18,6 г (0,2 моля) анилина, спирт отогнан в вакууме на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось еще в течение часа. Смесь разбавлена вычисленным количеством соляной кислоты и экстрагирована эфиром. Подщелачиванием солянокислого раствора и экстрагированием эфиром получено 19 г (42,2%) диметил- α,β -дифенилэтиламина с т. кип. 292—293° и 22 г смеси анилина с диметилбензиламином, отогнавшейся при 170—183°. Из эфирного слоя также было получено 2,9 г кристаллического вещества с т. пл. 124°, соответствующего по анализу продукту присоединения анилина к хлористому диметилдобензиламмонiu.

Найдено %: С 74,54; Н 7,6; Cl 8,93.

$C_{23}H_{27}N_2Cl$. Вычислено %: С 74,60; Н 7,5; Cl 7,82.

Получение продукта присоединения анилина к хлористому
диметилдобензиламмонiu

К раствору 13 г (0,05 моля) хлористого диметилдобензиламмония прибавлено по каплям 4,65 г (0,05 моля) анилина. Сразу выпало 17 г (96,3%) кристаллов с т. пл. 124°, не давших депрессии температуры плавления в смеси с кристаллами, описанными в предыдущем опыте.

В ы в о д ы

1. Показано, что при отгонке спирта от гидроокиси диметилдобензиламмония на кипящей водяной бане последняя подвергается перегруппировке Стивенса с образованием диметил- α , β -дифенилэтиламина.

2. Смешением хлористого диметилдобензиламмония с избытком порошкообразного едкого кали при комнатной температуре в присутствии небольшого количества метилового спирта получен диметил- α , β -дифенилэтиламин с выходом 84,4%.

3. Установлено, что перегруппировка гидроокиси диметилдобензиламмония в спиртовом растворе не является мономолекулярной реакцией.

4. На основании литературных данных и наших опытов сделан вывод о том, что порядок реакции перегруппировки Стивенса зависит от строения четвертичной соли.

5. Установлено, что при прибавлении анилина к водному раствору хлористого диметилдобензиламмония образуется продукт их присоединения почти с количественным выходом.

6. Показано, что фенолят и ацетилацетонат диметилдобензиламмония не подвергаются заметно перегруппировке Стивенса в условиях, описанных для гидроокиси диметилдобензиламмония.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1957

Մ. Գ. ԻճԵԽԿՅԱՆ և Ա. Թ. Բաբայան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՍՈՆԻՈՒՍԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IX: Ամոնիումային միացությունների ստիվենսյան վերախմբավորման
հարցի շուրջը

Զորրորդային ամոնիումային հիդրօքսիդների հետ կառարվող մեր աշխատանքի ընթացքում հարկ եղավ ստանալ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրօքսիդը: Մենք փորձեցինք այն ստանալ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդի սպիրտային լուծույթի վրա կալիումի հիդրօքսիդ ազդելով: Ստացված

սպիրտային լուծույթը ջրային բաղնիքի վրա գոլորշիացնելիս դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրօքսիդը ենթարկվեց ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով դիմեթիլ- α , β -դիֆենիլէթիլամին:

Ստիվենսը ցույց էր տվել, որ դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի հիդրօքսիդի դեպքում այդ ներմուկեկուլային վերախմբավորումը միաժամանակ մոնոմուկեկուլային ռեակցիա է:

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրօքսիդի դեպքում ռեակցիայի տոկոսային արագութունը կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից և հետևապես ռեակցիան մոնոմուկեկուլային չէ: Ստացված տվյալները բերված են աղյուսակում:

Գոնցնաբացիան մոլ/լ		Ռեակցիայի տեղում նշված ժամերով	Դիմեթիլ- α , β -դիֆենիլ- ամինի ելքը %	Դիմեթիլբենզիլ ամինի ելքը %
ամոնիում իոնների	հիդրօքսիլ իոնների			
1,82	1,82	8	—	15,6
5,7	5,7	8	6	50,0
1,82	11,0	8	24	70

Դիմեթիլ- α , β -դիֆենիլէթիլամինի լավագույն ելքը (84,4%) ստացվում է սենյակի ջերմաստիճանում դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդը փոշիացրած կծու կալիումի ավելցուկի հետ փոքր քանակով մեթիլալկոհոլի ներկայությամբ խնամքով խառնելիս:

Դրականության մեջ եղած և մեր սեփական փորձերից ստացված տվյալները բերում են այն եզրակացության, որ ստիվենսյան վերախմբավորման ռեակցիայի կարգը կախված է ելանյութ հանդիսացող չորրորդային ամոնիումային միացության կառուցվածքից: Այդ կախումը հասկանալի է դառնում ստիվենսյան վերախմբավորման համար Վիտտիգի և Լալբի առաջարկած քիմիզմն ընդունելու դեպքում: Վիտտիգը և Լալբը ենթադրում են, որ այդ ռեակցիայի ժամանակ չորրորդային աղը պրոտոն պոկող ռեագենտների ազդեցության տակ վեր է ածվում իլիդի, որը և ենթարկվում է վերախմբավորման: Ռեակցիայի առաջին ստադիան՝ իլիդի առաջացումը հանդիսանում է երկրորդ կարգի ռեակցիա, երկրորդ ստադիան՝ իլիդի վերախմբավորումը առաջին կարգի ռեակցիա: Ռեակցիայի գումարային կարգը բնորոշվում է նրա ամենադանդաղ ստադիայի կարգով: Բացառիկ շարժունակ α ջրածնային ատոմներ պարունակող դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի բրոմիդի դեպքում առաջին ստադիան կատարվում է շատ արագ և ռեակցիայի արագութունը բնորոշվում է մոնոմուկեկուլային վերախմբավորումով:

Ինչ վերաբերում է դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդին, որը պորուսակում է անհամեմատ պակաս շարժունակ α ջրածնային ատոմներ, այստեղ իլիդի առաջացումը դանդաղ է կատարվում և բնորոշվում է ռեակցիայի գումարային կարգը:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրօքսիդի վերախմբավորումը դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի բրոմիդի վերախմբավորման նման կատարվում է ներմուկեկուլայնորեն: Ցույց է տրված նաև, որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդի և անիլինի փոխադարձ ներ-

գործութեամբ ստացվում են հետաքրքիր հատկութիւններ ունեցող բաւական
 քանակութեամբ, որոնց անալիզի տվականները համապատասխանում են արդ երկու նիւթե-
 րի միացման պրոդուկտին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

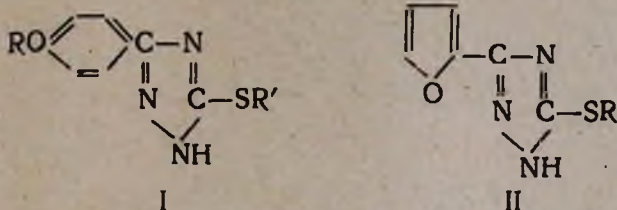
1. P. Thompson, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1932, 1932.
2. T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1930, 2107.
3. R. A. W. Johnstone, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1955, 4487.
4. P. Thompson, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1932, 55.
5. C. K. Ingold, C. S. Patel, J. Chem. Soc., 1933, 67.
6. G. Wittig, H. Laib, Ann., 580, 57 (1953).

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и В. Е. Бадалян

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

Сообщение III. Синтез 3-(2'-фурил)-5-алкилмеркаптотриазолов-1,2,4.

В развитие начатых исследований в области синтеза производных 5-алкилмеркаптотриазолов-1,2,4 представлялось интересным получение, по примеру ранее описанных [1] 3-(*п*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолов (I), структурно сходного 3-фурил-замещенного триазола (II) и некоторых его алкилпроизводных.



Накопившийся у нас материал по исследованию большого числа соединений ряда фурана говорит о фармакологической активности многих из них [2]. В связи с этим синтез каждой новой структуры, содержащей фурановое кольцо, расширяет наши представления об этом классе гетероциклических соединений и может создать предпосылки для отбора препаратов, могущих представить интерес для биологических испытаний.

В настоящей работе нами описывается небольшой гомологический ряд 3-(2'-фурил)-5-алкилмеркаптотриазолов-1,2,4, где R представляет собой алкильный остаток от метила до гексила, включая и разветвленные цепи. Синтез осуществлен по схеме, приведенной в предыдущем сообщении [1], путем циклизации в присутствии метилата натрия фурил-2-тиосемикарбазида, приготовленного, в свою очередь, взаимодействием хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты с тиосемикарбазидом в среде сухого пиридина.

Исходный фурил-2-тиосемикарбазид получен с выходом 55% теоретически. Такой сравнительно низкий выход объясняется легкой растворимостью вещества в воде и смеси пиридин-вода; поэтому при выделении продукта пиридин следует полностью удалить. Циклизация протекает гладко с 89% выходом. Алкилированные триазолы очищаются путем перекристаллизации из бензола. Хлоргидраты удобнее получать в сухом эфире обработкой эфирным раствором хлористого во-

дорода. За исключением метил-производного, все остальные представители этого ряда практически нерастворимы в воде. Формулы, данные элементарного анализа и некоторые другие свойства полученных соединений представлены в приводимой ниже таблице.

Таблица полученных соединений

R=	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %						Т. пл. хлоргидрата в °C
			C		H		S		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	77,6	147—148	46,41	46,17	3,89	3,99	17,69	17,49	118—120
C ₃ H ₅	74,8	100—101	49,20	49,49	4,69	4,40	16,42	16,37	140—141
C ₃ H ₇	82,1	110—111	51,65	51,88	5,29	5,50	15,32	15,39	94—96
изо-C ₃ H ₇	82,3	91	51,65	52,01	5,29	5,48	15,32	15,18	118—119
C ₄ H ₉	70,0	109	53,79	58,54	5,87	6,11	14,36	14,65	102—103
изо-C ₄ H ₉	76,2	103—104	53,79	54,00	5,87	5,96	14,36	14,34	112—115
C ₆ H ₁₁	83,6	99—100	55,67	55,84	6,36	6,06	13,51	13,37	90—92
изо-C ₆ H ₁₁	79,2	112—113	55,67	55,90	6,36	6,65	13,51	13,85	130—131
C ₆ H ₁₃	81,7	93—94	57,33	57,05	6,82	6,78	12,76	13,05	103—105

На рисунке 1 приведен спектр поглощения 3-(2'-фурил)-5-меркаптотриазола в инфракрасной области. Значение частоты колебания C=S группы 1552 см^{-1} лежит в характерной для нее области.

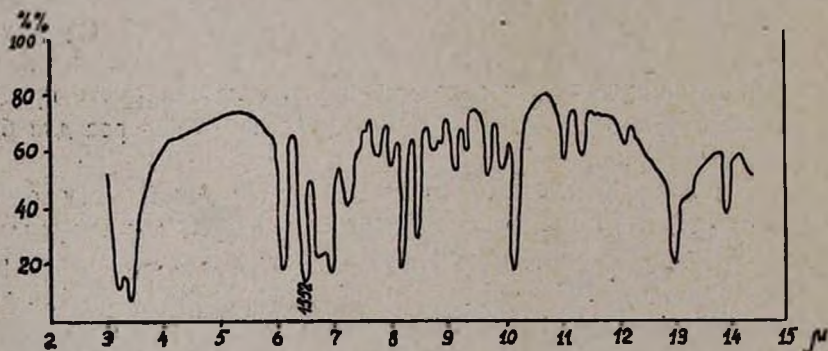


Рис. 1.

В экспериментальной части описывается получение фурил-2-тиосемикарбазида, 3-(2'-фурил)-5-меркаптотриазола и общий для всех полученных алкил-производных метод их синтеза.

Экспериментальная часть

Фурил-2-тиосемикарбазид. В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной ворон-

кой, термометром и обратным холодильником, помещают, 28 г солянокислого тиосемикарбазида и 150 мл сухого пиридина. Смесь кипятят в течение 20—25 минут и, когда температура смеси достигает комнатной, охлаждают льдом и солью до $-7, -5^{\circ}$. При этой температуре по каплям приливают 26,1 г хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше $-3, -2^{\circ}$. По окончании прибавления, не удаляя бани, перемешивание продолжают еще 4 часа и затем оставляют на ночь.

Образовавшуюся смесь фуроилтиосемикарбазида и хлоргидрата пиридина отсасывают и тщательно отжимают. Для возможно полного удаления пиридина фильтр переносят в стакан и несколько раз тщательно перетирают со свежими порциями сухого эфира, снова отсасывают и промывают эфиром. Из фильтрата полностью отгоняют эфир и пиридин, и прибавив к остатку 10 мл ледяной воды, отсасывают выделившийся осадок и промывают его эфиром.

Выделенный из фильтрата продукт присоединяют к основной массе, высушивают и для удаления хлоргидрата пиридина промывают 30—35 мл ледяной воды, снова отсасывают и высушивают на воздухе. Температура плавления сырого продукта 180° . Для очистки фуроил-2-тиосемикарбазид перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Отфильтрованный и отжатый продукт промывают на фильтре двумя порциями эфира и сушат на воздухе; т. пл. чистого вещества 203° . Выход 20,5 г или 55,4% теории.

3-(2'-Фурил)-5-меркаптотриазол-1,2,4. В автоклав емкостью 0,5—1 л помещают раствор метилата натрия, приготовленный из 2,6 г натрия и 40 мл метилового спирта, 18,5 г фуроил-2-тиосемикарбазида и 100 мл безводного этилового спирта; температуру доводят до $145-150^{\circ}$ и нагревают при этой температуре в течение 3 часов. По охлаждении продукт переносят в стакан и, промыв автоклав 100 мл спирта, присоединяют его к основному раствору. Последний фильтруют, полностью отгоняют спирт в вакууме водоструйного насоса и остаток растворяют в 50 мл воды. К водному раствору при помешивании, приливают разбавленной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывают и 2 раза промывают водой. Высушенный на воздухе сырой продукт плавится при 263° . Для очистки его растворяют при нагревании в насыщенном растворе углекислого натрия, фильтруют и по охлаждении, помешивая, осаждают разбавленной соляной кислотой. Выделившийся продукт отсасывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Температура плавления чистого продукта $272-273^{\circ}$. Выход 15 г или 89% теории.

Найдено %: С 43,33; Н 3,29.

$C_8H_5ON_3S$. Вычислено %: С 43,11; Н 3,01.

3-(2'-Фурил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 100 мл сухого метанола и небольшими порциями вносят 1,15 г натрия. К образовавшемуся алкоголяту прибавляют 0,05 моля 3-(2'-фурил)-5-меркаптотриазола-1,2,4 и нагревают на водяной бане до растворения последнего. Далее раствору дают охладиться до комнатной температуры приливают 0,05 моля алкилгалогенида и нагревают с обратным холодильником в течение 2 часов. Метиловый спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток при нагревании растворяют в сухом бензоле и кипятят с небольшим количеством животного угля в течение 10—15 минут. Горячий раствор фильтруют, фильтр промывают бензолом. По охлаждении из фильтрата выпадают кристаллы алкилпроизводного, которые отсасывают и высушивают на воздухе.

В ы в о д

Синтезирован не описанный в литературе 3-(2'-фурил)-5-меркаптотриазол-1,2,4 и получены некоторые его алкилпроизводные.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 VIII 1957

Ս. Լ. Մճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Վ. Ե. Բադալյան

ՇԵՍԱՉՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III. 3-(2'-ֆուրիլ)-5-ալկիլմերկապտո-1,2,4-տրիազոլների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով հետազոտությունները 5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլի ածանցյալների սինթեզի բնագավառում, հետաքրքիր էր ստանալ նաև միևնույն կառուցվածքն ունեցող 3-ֆուրիլ տրիազոլը և նրա մի քանի ալկիլալիս ածանցյալները:

Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտում սինթեզված ֆուրանի շարքի բազմաթիվ միացությունների բիոլոգիական ուսումնասիրություններից ստացված տվյալները վկայում են այն մասին, որ այս հետերոցիկլի ընտրությունը կարող է բիոլոգիապես ակտիվ պրեպարատների սինթեզի պայման հանդիսանալ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է 3-(2'-ֆուրիլ)-5-ալկիլ-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլների մի փոքր շարք, որտեղ ալկիլ ադիկալը ներկայացված է մեթիլից մինչև հեքսիլ խմբերով, ներառյալ նաև ճյուղավորված կառուցվածքով ռադիկալները:

Այս միացությունների սինթեզն իրականացվել է նախորդ հաղորդման մեջ [1] նկարագրված եղանակով՝ նատրիումի մեթիլատի ներկալությամբ շղղ-

թափափակելով ֆուրոլի 2-թիոսևմիկարբազիդը Ալկիլման ենթարկված տրիա-
դոլները, բացառությամբ մեթիլալին ածանցյալից, ջրում չեն լուծվում:

3-(2'-ֆուրիլ)-5-մերկապտոտրիազոլի սպեկտրալ անալիզի տվյալները
ցույց են տալիս, որ $>C=S$ խմբի հաճախականության տատանումներն ըն-
կած են սպեկտրի նրան բնորոշ մասում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 357, 363 (1957).
2. А. Л. Мнджоян, ЖОХ, 17, 751, 767 (1946); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Мнджоян, ДАН АрмССР, 17, 119 (1953); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 143 (1957).

Всесоюзное совещание по химии, фармакологии и клиническому применению дитилина

С 14 по 17 июля сего года в Академии наук Армянской ССР в г. Ереване проходило Всесоюзное совещание, посвященное химии, фармакологии и клиническому применению нового синтетического заменителя кураре—дитилина.

В совещании приняли участие ученые Москвы, Ленинграда, Харькова, Ростова н/Дону, Еревана, Днепропетровска и других городов страны. Совещание открылось докладом директора Института тонкой органической химии академика АН АрмССР А. Л. Мнджояна (Ереван) на тему „Синтез дитилина и его некоторых аналогов“. Докладчик отметил, что хотя история химии алкалоидов кураре начинается с 1824 года, углубленная разработка синтеза заменителей кураре связана с интенсивным развитием органической химии последних 10—15 лет. Успешное осуществление синтеза новых заменителей кураре теснейшим образом связано с изучением структуры алкалоидов группы кураре, а интерес к этим препаратам обусловлен их применением в анестезиологии в качестве мышечных релаксантов. Изыскания в этом направлении привели к частичному синтезу d-тубокураринхлорида и некоторых алкалоидов этой группы: хондрокурина, флюокурина, мавакурина и др. Наряду с этим продолжались дальнейшие поиски новых синтетических заменителей кураре.

Синтез новых мышечных релаксантов в основном шел по пути воспроизведения отдельных химических групп, входящих в молекулы алкалоидов кураре, которые могли быть основными носителями свойств курарина.

В результате отмеченных исследований число медицинских препаратов курарного действия пополнилось синкурином, флакседилом, парамионом и другими веществами, а также дитилином, синтезированным Институтом тонкой органической химии АН АрмССР.

Путь получения дитилина, как и многих других соединений, был основан на принципе синтеза большого числа препаратов одного и того же гомологического ряда и отбора из этого ряда физиологически активных соединений. Такое решение вопроса позволило проследить, как с малейшими изменениями структуры органических соединений изменялись их физико-химические и биологические свойства. Этот путь, легший в основу многолетних исследований автора доклада и его сотрудников, позволил не только отобрать новые физиологически активные соединения, но и выявить связь между их химическим строением и физиологическим действием. На примере большой группы соединений—произ-

водных двуосновных карбоновых кислот, Мнджоян иллюстрировал как с изменением структуры соединений изменялось их действие.

Результаты фармакологических исследований показывают, что в ряду аминокэфиров двуосновных карбоновых кислот свойство стимулировать дыхание и вызывать прессорный эффект возрастает от низших гомологов к высшим, а курареподобное действие оказывается выраженным у низших гомологов. В результате тщательных исследований были отобраны два активных препарата: диодметилат диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты, названный дитилином, и диодметилат диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты, названный коркониом.

В заключение своего доклада Мнджоян отметил, что производные двуосновных карбоновых кислот представляют большой интерес в плане выявления и отбора эффективных препаратов с различными фармакологическими свойствами.

В докладе Р. С. Рыболовлева (Ленинград) „К фармакологии некоторых холиновых эфиров дикарбоновых кислот и родственных им соединений“ был представлен ряд экспериментальных данных, иллюстрирующих основные положения, выдвинутые в докладе Мнджояна.

Доклад М. Я. Михельсона (Ленинград) был посвящен фармакологическим свойствам дитилина. Существенным отличием дитилина от других заменителей кураре является кратковременность его действия. Действие минимальных доз дитилина, вызывающих полное расслабление мышц, проходит в пределах 5—7 минут. Докладчик полагает, что кратковременность действия дитилина обусловлена его легкой гидролизуемостью ложной холинэстеразой. Дитилин в дозах, в десятки раз превышающих минимальные, блокирующее нервно-мышечное проведение, оказывает не резко выраженное возбуждающее действие. В случае применения искусственного или „управляемого дыхания“ животные переносят действие дитилина в дозах, в тысячу раз превышающих минимальные.

Касаясь фармакологических свойств дитилина, А. И. Шаповалов (Ленинград) представил интересные экспериментальные данные, показывающие, что по мере развития гипотермии нарастает способность дитилина блокировать нервно-мышечную передачу.

Приведенные докладчиком экспериментальные данные показывают, что в практической деятельности врача должны быть учтены особенности действия дитилина в условиях гипотермии.

В докладе Б. А. Саякова (Ростов н/Дону) были представлены данные, характеризующие действие дитилина на биоэлектрическую активность коры головного мозга. Автором установлено, что у собак, при внутримышечном введении дитилина, наблюдается депрессия доминирующего ритма биопотенциалов всех исследуемых областей коры. Докладчик далее отметил, что дитилин не вызывает существенных

изменений со стороны гемодинамики, но курарный эффект сопровождается понижением температуры тела.

Доклад Н. Е. Акопян (Ереван) был посвящен разбору данных о влиянии некоторых местноанестезирующих веществ и их производных на кураризирующий эффект дитилина. Были изучены как ранее известные анестетики, так и новые, синтезированные в Институте тонкой органической химии. В результате проведенных исследований установлено, что дикаин и его производные обладают способностью резко удлинять действие дитилина. Приведенные докладчиком данные не позволяют выявить какой-либо закономерности между антихолинэстеразной активностью изучавшихся соединений и их влиянием на эффект дитилина. В некоторых случаях вещества, обладающие высокой антихолинэстеразной активностью, даже несколько ослабляют действие дитилина. Опыты с комбинированным действием дитилина и новокаина показывают, что последний удлиняет кураризирующий эффект дитилина.

На совещании были представлены материалы по клиническому применению дитилина. В докладе проф. М. С. Григорьева (Ленинград) были представлены данные, касающиеся вопроса применения синтетических заменителей кураре (дитилина, парамина и диплацина) в анестезиологии в качестве мышечных релаксантов. Оценивая клиническую эффективность использованных препаратов, их специфику, Григорьев указывал, что дитилин является наиболее удобным для хирургической практики заменителем кураре. Кратковременность его действия и быстрая разрушаемость в организме позволяют легко управлять кураризацией. Кратковременность действия дитилина способствует быстрому восстановлению активного дыхания и кашлевого рефлекса, что имеет важное значение в профилактике послеоперационных осложнений. В целях удлинения курарного эффекта дитилина рекомендуется его капельное введение в организм. В отличие от других мышечных релаксантов дитилин не обладает суммацией действия при длительном его применении. К ценным свойствам дитилина относится и то, что он обладает некоторым ганглиоблокирующим действием, играющим немаловажную роль в профилактике операционного шока. Использование мышечных релаксантов (дитилина и др.) сделало возможным применение безвредного наркотического средства—закиси азота при длительных операциях на органах грудной клетки (сердце, легкие и пищевод).

В докладах проф. М. М. Ляховицкого (Харьков), О. В. Александрова (Ленинград), А. А. Воликова (Ленинград), В. А. Михельсона (Москва), М. М. Гринева (Днепропетровск), Н. Н. Расстригина (Москва), проф. Р. Л. Пароняна (Ереван) и Э. Д. Костина (Москва) были представлены данные, показывающие, что дитилин с успехом применяется для кратковременного расслабления мышц при интубациях, эндоскопиях, вправлении вывихов, репозиции костей и т. д.

В докладе проф. И. Х. Геворкяна (Ереван) были представлены экспериментальные и клинические данные о возможности применения дитилина при внутриартериальном введении препарата для получения изолированного расслабления мышц конечности.

Доклады Т. Я. Хвиливицкого (Ленинград) и Б. А. Лебедева (Ленинград) касались вопроса применения дитилина в психиатрической практике. Дитилин и другие заменители кураре используются в клинике душевных заболеваний в связи с мощным напряжением мышц или выраженным двигательным возбуждением. Ценность дитилина при лечении больных электросудорожной терапией определяется тем, что его применение исключает возникновение осложнений со стороны костно-мышечного аппарата (переломы позвоночника, вывихи суставов и т. д.) и не снижает терапевтической эффективности лечебной процедуры. Кратковременность эффекта и легкая управляемость действием дитилина делают его наиболее удобным из заменителей кураре в психиатрической клинике.

Заслушав более 20 докладов, совещание констатировало необходимость безотлагательной организации промышленного производства дитилина как высокоэффективного препарата, необходимого для практической медицины. Было отмечено также, что изыскание новых лекарственных препаратов путем синтеза и изучения больших гомологических рядов является перспективным и будет способствовать дальнейшему развитию химии лекарственных веществ.

Л. С. ГАМБАРЯН

Ց Ա Ն Կ

Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի «Տեղիկագրի» (քիմիական գիտությունների սերիա X հատորում գետեղված հոդվածների

Ընդհանուր եվ Ֆիզիկական քիմիա

Ա. Լ. Ալյուշյան, Ե. Թ. Գրիստոստուրյան—Pd-Ag, Pd-Cu և Pd-Au խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը բենզոլի հեղրման պրոցեսում: Հաղորդում II. Պալլադիում-պղինձ խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը	333
Լ. Վ. Խաժախյան—Ացետիլենի կատալիտիկ զինեղացման մեխանիզմի հաբցի շուրջը: Հաղորդում 2-րդ	77
Կ. Ա. Կոստանյան—100—1200°-ի ինտերվալում նատրիում-կալցիում-մագնեզիում ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորչության հետազոտությունը	161
Կ. Ա. Կոստանյան—Հալված նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորչությունը	237
Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Գրմայան և Ա. Գ. Սզանյան—Նատրիումի սիլիկատի լուծույթների էլեկտրահաղորչության ուսումնասիրությունը	225
Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Գրմայան և Լ. Գ. Շահինյան—Նատրիումի ալյումինատի լուծույթների էլեկտրահաղորչության ուսումնասիրությունը	305
Վ. Գ. Պետրոսյան—Դիէլեկտրական բեռնացումը և կորուստները ալյումաֆոսֆատային ապակիներում	247
Վ. Գ. Պետրոսյան—Ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հաղորչությունները	315
Վ. Ե. Տեր-Մինասյան—Օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրատիրոջը: Հաղորդում I. Կաթոդի նյութի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրատիրոջանոցման վրա	173

Անալիտիկ և ամօրգանական քիմիա

Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված ապակենման և վերաբյուրեղացրած բազալի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում IV. Բազալի վերաբյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը թերմոգրաֆիկ եղանակով և տեսակարար կշիռների փոփոխությունների չափման միջոցով	37
Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված գերսառեցրած, ապակենման և վերաբյուրեղացրած բազալիտների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում III. Հալված և վերաբյուրեղացրած բազալիտի քիմիական կայունության ուսումնասիրությունը	181
Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված գերսառեցրած, ապակենման և վերաբյուրեղացրած բազալիտների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում V. Հալված գերսառեցրած և վերաբյուրեղացրած բազալիտների ջերմային հատկությունների ուսումնասիրությունը բարձր ջերմաստիճաններում	257

Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված գերաստեղծած, ապակենման և զերարյուրեղացած բազալտների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում VI. Մակրոթաղանթի ստացումը ապակենման և բնական բազալտների վրա	373
Ս. Վ. Գեորգյան և Մ. Ա. Դուրովիչ— $\text{Ca}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ռեփոսի լուծելիության տրամագծի ուսումնասիրությունը	387
Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Ե. Նարինջյան—Սուլֆիդային ծծմրի յոգամետրիկ որոշման մասին	117
Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիտցյան—Ֆաուսթեր ցերեխմի հիդրոքսիդի լուծելիության արտադրյալի որոշման մասին	180
Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիտցյան— PH -ի և կոմպլեքսացոյացման ռեակցիաների ազդեցությունը ցերե-ցերե սխտեմի պոսենցիայի վրա	395
Մ. Վ. Թառայան, Մ. Գ. Հեքիմյան և Ա. Ի. Քոչարյան—Նոարծեք մանգանի հատկությունների շուրջը	105
Մ. Գ. Մանգիլյան և Ա. Գ. Սայադյան—Նեֆելինային կոնցենտրատի քիմիական (հիմնային) ախտիվացման և կրաքարի հետ նրա բովանդակության պրոցեսի ուսումնասիրությունը: Հաղորդում I. Նեֆելինային կոնցենտրատի հիմնային մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը	21
Մ. Գ. Մանգիլյան և Ա. Գ. Սայադյան—Նեֆելինային կոնցենտրատի քիմիական (հիմնային) ախտիվացման և լայն կրաքարի հետ բովանդակության պրոցեսի ուսումնասիրությունը: Հաղորդում II. Քիմիաբար ախտիվացրած նեֆելինային կոնցենտրատի և կրաքարի բովանդակության ուսումնասիրությունը	97
Գ. Գ. Ուրազով և Ռ. Ս. Մխիթարյան—Ամոնիակի ջրային լուծույթներում ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի ռեակցիաների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում I	3
Գ. Գ. Ուրազով և Ռ. Ս. Մխիթարյան—Ամոնիակի ջրային լուծույթներում ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի լուծելիության ուսումնասիրությունը: Հաղորդում II	83
Օրգանական քիմիա	
Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քեփիլյան, Լ. Խ. Ֆրեյդլից և Բ. Դ. Պոլկովնիկով—Թեկ-լոսոտատեարեանի և նրա ածանցյալների հիդրոլիզ կամ քաղցր նիկելի կառավարչատորի վրա	55
Վ. Վ. Դովարյան—Քլորմթիլման ռեակցիայի կիբուռումը ազոտազացախաթթվային էթերի ա-ալկիլածանցների նկատմամբ	47
Հ. Տ. Սայան, Գ. Մ. Մարզանյան, Ռ. Մ. Հովհաննիսյան և Ա. Կ. Ուստյան—Հետազոտություններ սուլֆոթթթիների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում I. Դ-Քլորկերոտիլսուլֆոթթթի մի շարք էսթերների սինթեզը և ալաբիցիդային հատկությունները	277
Հ. Տ. Սայան և Ա. Գ. Վարդանյան—Դ-Քլորկերոտիլսուլֆոթթթի ռեակցիան կորիզում տեղափոխված մի քանի աբոմատիկ ամինների հետ	71
Հ. Տ. Սայան և Ա. Գ. Վարդանյան—Հետազոտություններ սուլֆոթթթիների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում II. 4-Մեթիլ-7-կոմարիլսուլֆոթթթիների սինթեզը	353
Մ. Գ. Իճեկիյան և Ա. Թ. Բաբայան—Հետազոտություններ չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: Հաղորդում IX. Ամոնիումային միացությունների սահմանային զերաբաղադրման հարցի շուրջը	411
Մ. Գ. Իճեկիյան, Ս. Ա. Սուրմանյան և Ա. Թ. Բաբայան—Հետազոտություններ չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: Հաղորդում VII. Չորրորդային ամոնիումային միացություններում մի քանի օրգանական ազդեկալների կապի ամրության մասին	213
Ի. Գ. Լուսն, Օ. Ցա. Ֆեդոտովա և Գ. Ն. Ֆրեյդլից—Պոլիմերիացեալատի ալկոհոլիզը պլիթթթիների՝ որպես կառավարչատորի ներկայութամբ: Հաղորդում I. Լեռնային արագության ուսումնասիրությունը	403

Գ. Ս. Կսլեսնիկով և Գ. Մ. Պոդոսյան—Ալկոբախտերոլների սինթեզ և պոլիմերացում	13
Հ. Ա. Հարոյան և Ս. Հ. Տիտանյան—Ֆենոլի և օրթո-կրեզոլի մի քանի եթերների սինթեզն ու քլորմեթիլումը	283
Ա. Լ. Մնջոյան և Վ. Գ. Աֆրիկյան—Գերիզինային և թիագոլային օղակներով մի շարք ամիզների հետազոտություն	143
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Վ. Ս. Բաղայան—Հետազոտություններ 1,2,4-տրիագոլի ածանցյալների սինթեզի ընազավառումի չափորոշում III. 3-(2-ֆուրիլ)-5-ալկիլմերկապտո-1,2,4-տրիագոլների սինթեզը	421
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Ա. Դոսիկյան—Հետազոտություններ 1,2,4-տրիագոլի ածանցյալների սինթեզի ընազավառումի չափորոշում I. Մի քանի 3-(պ-ալկոբախտերոլ)-5-մերկապտո-1,2,4-տրիագոլներ	357
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Ա. Դոսիկյան—Հետազոտություններ 1,2,4-տրիագոլի ածանցյալների սինթեզի ընազավառումի չափորոշում II. Մի քանի 3-(պ-ալկոբախտերոլ)-5-ալկիլմերկապտո-1,2,4-տրիագոլներ	363
Ա. Լ. Մնջոյան և Հ. Ա. Հարոյան—Ալկոբախտերոլների բիսքլորմեթիլումը և օտաջված միացությունների գործադրումը որոշ սինթեզներում	203
Ա. Լ. Մնջոյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան և Ն. Մ. Դիվանյան—Հետազոտություններ աեղալված բուցախաթթուների ածանցյալների ընազավառումի չափորոշում X. 3-Ալկիլմերկապտոթիբենզիլբուցախաթթուների զիալկինամիդների էսթերները	267
Ա. Լ. Մնջոյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան և Ս. Պ. Էմենքյան—3-(2-Մեթիլինգոլիլ-3)-պրոտիոնաթթվի տեղակալված հիդրազիդներ	291
Ս. Ա. Վարդանյան և Յ. Ս. Աղաջանյան—Լեվուլինաթթվի էսթերների սինթեզը՝ 1,3-գերիլորբուտեն-2-ից	341
Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բաղդանյան—Վինիլացետիլենի քիմիան չափորոշում IV. Երկրորդային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտներին	347
Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Քոստուցյան—Վինիլացետիլենի քիմիան չափորոշում IV. 1,3-Դիբուր-5-ալկոբախտերոլ-2-պենտենների սինթեզը և փոխարկումները	195
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազարդյան և Շ. Հ. Բաղդանյան—Վինիլացետիլենի ածանցյալները չափորոշում II. 1-Ալկոբախտերոլ-4-պենտեն-2-իների սինթեզը և փոխարկումները	125
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազարդյան և Է. Գ. Մեսրոպյան—Մեթիլ-β-ալկոբախտերոլիկետոնների ամինամեթիլումը	65

ՔՆՈՒՄԱԿԱՆՈՒՄՆԵՐՈՒՆ և զրախոսություն

Վ. Գ. Ազատյան—«Синтезы гетероциклических соединений». Вып. 1	369
--	-----

Խորհրդակա

Ս. Ս. Ղամբարյան—Դիտիլենի քիմիայի, ֆարմակոլոգիայի և կլինիկական գործադրումի վերաբերյալ համամիութենական խորհրդակցությունը	427
--	-----

Ի վան Նիկոլայովիչ Նազարով՝ Մահախոսական	299
---	-----

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, опубликованных в X томе „Известий“ АН АрмССР (серия химических наук)

Общая и физическая химия

Стр.

<i>Алчуджан А. А. и Крестостурян Е. Т.</i> —Изучение смешанных Pd—Ag, Pd—Cu и Pd—Au катализаторов при гидрировании бензола. Сообщение II. Изучение смешанных Pd—Cu катализаторов	333
<i>Костанян К. А.</i> —Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале 100—1200°С	161
<i>Костанян К. А.</i> —Электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии	237
<i>Манвелян М. Г., Крмоян Т. В. и Еганян А. Г.</i> —Изучение электропроводности растворов силиката натрия	225
<i>Манвелян М. Г., Крмоян Т. В. и Шагинян Л. Г.</i> —Изучение электропроводности растворов алюмината натрия	305
<i>Петросян В. П.</i> —Диэлектрическая поляризация и потери в алюмофосфатных стеклах	247
<i>Петросян В. П.</i> —Электрические свойства фосфатных стекол	315
<i>Тев-Минасян Л. Е.</i> —Электросинтез <i>о</i> -фенилендиамина. Сообщение I. Влияние материала катода на электровосстановление <i>о</i> -нитроанилина	173
<i>Хажакян Л. В.</i> —К вопросу о механизме каталитической димеризации ацетилена. Сообщение II	77

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Абрамян А. В.</i> —Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение III. Химическая устойчивость расплавленного и перекристаллизованного базальтов	181
<i>Абрамян А. В.</i> —Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение IV. Исследование процесса перекристаллизации базальта термографическим методом и путем изменения удельных весов	37
<i>Абрамян А. В.</i> —Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение V. Исследование термических свойств расплавленного переохлажденного и перекристаллизованного базальтов при высоких температурах	257
<i>Абрамян А. В.</i> —Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение VI. Получение макропленки на стекловидных и естественных базальтах	373
<i>Геворкян С. В. и Гурович Н. А.</i> —Изучение диаграммы растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$	387

<i>Дарбинян В. М. и Наринбжян А. Е.</i> —О иодометрическом методе определения сульфидной серы	117
<i>Манвелян М. Г. и Саядян А. Г.</i> —Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Сообщение I. Исследование процесса щелочной обработки нефелинового концентрата	21
<i>Манвелян М. Г. и Саядян А. Г.</i> —Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Сообщение II. Изучение спекания химически активизированного нефелинового концентрата с известняком	97
<i>Тараян В. М., Экимян М. Г. и Кочарян А. И.</i> —К свойствам трехвалентного марганца	105
<i>Тараян В. М. и Элиазян Л. А.</i> —О произведении растворимости гидроокиси четырехвалентного перия	189
<i>Тараян В. М. и Элиазян Л. А.</i> —Влияние pH и реакций комплексобразования на потенциал цери-церо системы	395
<i>Уразов Г. Г. и Мхитарян Р. С.</i> —Изучение взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах. Сообщение I	3
<i>Уразов Г. Г. и Мхитарян Р. С.</i> —Изучение растворимости галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах. Сообщение II. Область кристаллизации или высаливания аммиаатов	83

Органическая химия

<i>Азатян В. Д., Гюли-Кевхян Р. С., Фрейдлин Л. Х. и Полковников Б. Д.</i> —Гидрирование циклооктатетраена и его производных на скелетном никелевом катализаторе	55
<i>Ароян А. А. и Титаян С. Г.</i> —Синтез и хлорметилирование некоторых эфиров фенола и орто-крезола	283
<i>Варданян С. А. и Агаджанян Ц. Е.</i> —Синтез эфиров левулиновой кислоты из 1,3-дихлорбутена-2	341
<i>Вартанян С. А. и Баданян Ш. О.</i> —Химия винилацетилена. Сообщение VI. Присоединение вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам	347
<i>Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н. и Баданян Ш. О.</i> —Химия винилацетилена. Сообщение IV. Синтез и превращения 1-алкоксипентен-4-инов-2	125
<i>Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н. и Месропян Э. Г.</i> —Химия винилацетилена. Сообщение III. Аминометилирование метил-β-алкоксипентилкетонов	65
<i>Вартанян С. А. и Тосунян А. О.</i> —Химия винилацетилена. Сообщение V. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2	195
<i>Довлатян В. В.</i> —Применение реакции хлорметилирования к α-алкилпроизводным ацетоуксусного эфира	47
<i>Есаян Г. Т. и Варданян А. Г.</i> —Реакция γ-хлоркротилсульфохлорида с некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами	71
<i>Есаян Г. Т. и Варданян А. Г.</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозэфиров	353
<i>Есаян Г. Т., Марджанян Г. М., Оганесян Р. М. и Устьян А. К.</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение I. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров γ-хлоркротилсульфокислоты	277
<i>Инджикян М. Г. и Бабалян А. Г.</i> —Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение IX. К вопросу о стивенсовской перегруппировке аммониевых соединений	411
<i>Инджикян М. Г., Сурманян С. А. и Бабалян А. Г.</i> —Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение VIII. О прочности связи некоторых органических радикалов в четвертичных аммониевых соединениях	213

<i>Колесников Г. С. и Погосян Г. М.</i> —Синтез и полимеризация алкоксистиров	131
<i>Лосев И. П., Федотова О. Я. и Фрейдлин Г. Н.</i> —Алкоголиз поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот. Сообщение I. Изучение скорости реакции	403
<i>Мнджоян А. Л. и Ароян А. А.</i> —Бисхлорметилирование алкоксибензолов и применение полученных продуктов в некоторых синтезах	203
<i>Мнджоян А. Л. и Африкян В. Г.</i> —Исследование ряда амидов с пиридиновым и тиазоловым циклами	143
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г. и Бадалян В. Е.</i> —Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение III. Синтез 3-(2'-фурил)-5-алкилмеркаптотризолов-1,2,4	421
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г. и Дохилян А. А.</i> —Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение I. Некоторые 3-(<i>n</i> -алкоксифенил)-5-меркаптотризолы-1,2,4	357
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г. и Дохилян А. А.</i> —Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение II. Некоторые 3-(<i>n</i> -алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотризолы-1,2,4	363
<i>Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т. и Диванян Н. М.</i> —Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение X. Диалкиламиноэтиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот	267
<i>Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т. и Эмвекдзян С. П.</i> —Замещенные гидразиды β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты	291

Критика и библиография

<i>Азатян В. Д.</i> —„Синтезы гетероциклических соединений“, вып. 1	369
---	-----

Хроника

<i>Гамбарян Л. С.</i> —Всесоюзное совещание по химии, фармакологии и клиническому применению дитилина	427
Иван Николаевич Назаров	299

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. В.*, термографическое исследование базальта—37; химическая устойчивость расплавленного базальта—181; термические свойства расплавленных базальтов—257; получение макропленки на стекловидных и естественных базальтах—373
- Агаджанян Ц. Е.*, см. Варданян С. А.
- Азатян В. Д.*, рецензия „Синтезы...“ вып. 1—369.
- *Гюли-Кевхян Р. С.*, *Фрвйдлин Л. Х.*, *Полковников Б. Д.*, гидрирование циклооктатетраена—55.
- Алчуджан А. А.*, *Кристостурян Е. Т.*, смешанные Pd—Cu катализаторы—333.
- Ароян А. А.*, см. Миджоян А. Л.
- и *Титанян С. Г.*, синтез эфиров фенола и орто-крезола—283.
- Африкян В. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Бабаян А. Т.*, см. Инджикян М. Г.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартанян С. А.
- Бадалян В. Е.*, см. Миджоян А. Л.
- Варданян А. Г.*, см. Есаян Г. Т.
- Варданян С. А.*, *Агаджанян Ц. Е.*, эфиры левулиновой кислоты—341.
- Вартанян С. А.*, *Баданян Ш. О.*, при-соединение аминов к винилацетиленовым спиртам—347.
- *Жамагорцян В. Н.*, *Баданян Ш. О.*, превращения 1—алкоксипентен-4-инов-2—125.
- *Жамагорцян В. Н.*, *Месропян Э. Г.*, аминометилирование метил-β-алкоксиэтилкаетонов—65.
- *Тосунян А. О.*, превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2—195.
- Гамбарян Л. С.*, совещание по дитилину—427.
- Геворкян С. В.*, *Гурович Н. А.*, растворимость системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ —387.
- Гурович Н. А.*, см. Геворкян С. В.
- Гюли-Кевхян Р. С.*, см. Азатян В. Д.
- Дарбинян В. М.*, *Наринджян А. Е.*, оп-ределение сульфидной серы—117.
- Диванян Н. М.*, см. Миджоян А. Л.
- Довлатян В. В.*, хлорметилирование про-изводных апетоуксусного эфира—47.
- Дохилян А. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Еганян А. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Есаян Г. Т.*, *Варданян А. Г.*, γ-хлоркρο-тилсульфамиды—71; 4-метил-7-кумари-сульфозфиры—353.
- *Марджанян Г. М.*, *Оганесян Р. М.*, *Ус-тян А. К.*, акарицидные свойства эфи-ров γ-хлоркροтилсульфо-кислоты—277.
- Жамагорцян В. Н.*, см. Вартанян С. А.
- Инджикян М. Г.*, *Бабаян А. Т.*, пере-группировка Стивенса—411.
- *Сурманян С. А.*, *Бабаян А. Т.*, проч-ность связи радикалов в четвертич-ных аммониевых соединениях—213.
- Колесников Г. С.*, *Погосян Г. М.*, синтез и полимеризация алкоксистиро-лов—131.
- Костанян К. А.*, электропроводность стекол—161;—237;
- Кочарян А. И.*, см. Тараян В. М.
- Кристостурян Е. Т.*, см. Алчуджан А. А.
- Крмоян Т. В.*, см. Манвелян М. Г.
- Лосев И. П.*, *Федотова О. Я.*, *Фрвйдлин Г. Н.*, скорость алкоголиза поливинил-ацетата—403.
- Манвелян М. Г.*, *Крмоян Т. В.*, *Еганян А. Г.*, электропроводность растворов силиката натрия—225.
- *Крмоян Т. В.*, *Шагинян Л. Г.*, элект-ропроводность растворов алюмината натрия—305.
- *Саядян А. Г.*, химическая активация нефелинового концентрата—21; спека-ние нефелинового концентрата с изве-стняком—97.

- Марджанян Г. М.*, см. Есаян Г. Т.
Месропян Э. Г., см. Вартанян С. А.
Мнджоян А. Л., *Ароян А. А.*, бисхлорметилирование алкоксибензолов—203.
 — *Африкян В. Г.*, пиридил- и тиазолил-амиды кислот—143.
Мнджоян А. Л., *Африкян В. Г.*, *Бадалян В. Е.*, 3-(2'-фурил)-5-алкилмеркапто-триазолы—421.
Мнджоян А. Л., *Африкян В. Г.*, *Дохи-кян А. А.*, замещенные 5-меркапто-триазолы—357, замещенные 5-алкилмеркапто-триазолы—363.
 — *Татевосян Г. Т.*, *Диванян Н. М.*, ами-нофилы β -алкилмеркапто-тилбензил-уксусных кислот—267.
 — *Татевосян Г. Т.*, *Экмекджян С. П.*, производные метил-индолилпропионо-вой кислоты—291.
Мхитарян Р. С., см. Уразов Г. Г.
Наринджян А. Е., см. Дарбинян В. М.
Оганесян Р. М., см. Есаян Г. Т.
Петросян В. П., электрическая поляриза-ция в алюмофосфатных стеклах—247; электрические свойства фосфатных стекол—315.
Погосян Г. М., см. Колесников Г. С.
Полковников Б. Д., см. Азатян В. Д.
Саядян А. Г., см. Манвелян М. Г.
Сурманян С. А., см. Инджикян М. Г.
Тараян В. М., *Экимян М. Г.*, *Кочарян А. И.*, свойства трехвалентного мар-ганца—105.
 — *Элиазян Л. А.*, произведение раство-римости гидроокиси четырехвалентно-го церия—189; влияние pH на потен-циал цери-церо системы—395.
Татевосян Г. Т., см. Мнджоян А. Л.
Тер-Минасян Л. Е., электросинтез *о*-фе-нилендиаминна—173.
Титанян С. Г., см. Ароян А. А.
Тосунян А. О., см. Вартанян С. А.
Уразов Г. Г., *Мхитарян Р. С.*, раство-римость и комплексообразование со-лей цинка в водно-аммиачных раство-рах—3; —83.
Устян А. К., см. Есаян Г. Т.
Федотова О. Я., см. Лосев И. П.
Фрейдлин Г. Н., см. Лосев И. П.
Фрейдлин Л. Х., см. Азатян В. Д.
Хажакян Л. В., механизм каталитичес-кой димеризации ацетиленна—77.
Шагинян Л. Г., см. Манвелян М. Г.
Экимян М. Г., см. Тараян В. М.
Экмекджян С. П., см. Мнджоян А. Л.
Элиазян Л. А., см. Тараян В. М.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԱՅՈՒԹԻԿ և անօրգանական քիմիա

էջ

Ա. Վ. Աբրահամյան — Հալված գերսառեցրած, ապակենման և վերարյուրեղացրած բազալտների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում VI. Մակրոթաղանթի ստացումը ապակենման և բնական բազալտների վրա	373
Ս. Վ. Գևորգյան և Մ. Ա. Գուրավիչ — $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ սիստեմի լուծելիության տրամադրի ուսումնասիրությունը	387
Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիազյան — pH-ի և կոմպլեքսացության ունեցիկների ազդեցությունը ցեղի — ցեղո սխտեմի պոտենցիալի վրա	393

Օրգանական քիմիա

Ի. Պ. Լոսև, Ս. Յա. Ֆեդոտով և Գ. Ն. Ֆրեյդլից — Պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզը պոլիթթուների՝ որպես կառավիգատորների ներկայությամբ: Հաղորդում I. Ռեակցիայի արագության ուսումնասիրությունը	403
Մ. Դ. Ինջիկյան և Ա. Թ. Բաբայան — Հետազոտություններ չորրորդային ածխիկ-մային միացությունների բնագավառում: Հաղորդում IX. Ածխիկումային միացությունների ստիվենայան վերաթմբավորման հարցի շուրջը	411
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Վ. Ս. Բադալյան — Հետազոտություններ 1,24-տրիազոլի ածանցիկների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում III. 3-(3'-ֆուրիլ)-5-ալիլմերկապտո-1,2,4-տրիազոլների սինթեզը	421

Խ Ր Ո Ց Ի Կ Ա

Լ. Ս. Ղամբարյան — Դիսիլինի քիմիայի, ֆարմակոլոգիայի և կլինիկական դոսա-դրություն հարցերին նվիրված համաժողովենական խորհրդակցությունը	427
Հ ա վ ե լ Վ ա ծ	
ՀՍՍՐ ԳԱ «Ցեղեկագրի» (քիմ. գիտ. սերիա) X հատորում զետեղված հոդվածների ցանկը	431

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая и аналитическая химия

А. В. Абрамян — Исследование физико-химических свойств расплавленного пересохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение VI. Получение макропленки на стекловидных и естественных базальтах	373
С. В. Геворкян и Н. А. Гурович — Изучение диаграммы растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$	387
В. М. Тараян и Л. А. Элиазян — Влияние pH и реакций комплексообразования на потенциал цери-цери системы	395

Органическая химия

- И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Г. Фрейдлин—Алкоголиз поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот. Сообщение I. Изучение скорости реакции. 40
- М. Г. Инджикян и А. Т. Бабаян—Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение IX. К вопросу о стивенсовской перегруппировке аммониевых соединений 41
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и В. Е. Бадалян—Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение III. Синтез 3-(2'-фурил)-5-алкилмеркаптотриазолов-1,2,4. 42

Хроника

- Л. С. Гамбарян—Всесоюзное совещание по химии, фармакологии и клиническому применению дитилина 42

Приложения

- Указатель статей, опубликованных в X томе Известий АН Армянской ССР (серия химических наук) 43
- Указатель авторов к X тому Известий АН АрмССР (серия химических наук) 43

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՖԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. թարգման), Ա. Հ. Ալուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

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. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

ВФ 01697

Заказ № 1

Изд. № 1511

Тираж 70

Сдано в набор 3/І 1958 г., подписано к печати 21/ІІ 1958 г.
5,8 п. л.

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