

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Неорганическая и аналитическая химия

- Х. О. Геворкян и П. А. Товмасын*—О применении шоржинского серпентинита в керамике
- В. М. Тараян и Л. А. Элиазян*—Влияние рН на потенциал ртутного электрода в растворе ртуросоли

Органическая химия

- С. А. Вартамян и В. Н. Жамагорцян*—Химия винилацетилена. Сообщение VIII. Синтез и превращения винилацетиленовых спиртов, содержащих α -алкоксильные группы
- В. Г. Мхитарян*—Действие 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) на процесс окисления жиров. Сообщение III
- Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян*—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение III. О расщеплении эфиров сульфокислот под действием роданистых солей
- А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татвоян, А. Г. Терзян и С. П. Экмекджян*—Исследования в области производных индола. Сообщение II. 2-[α -Алкил- β -(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4

Хроника

- А. Т. Бабалян и Т. В. Крмоян*—Третья объединенная научная сессия химических институтов АН трех Закавказских республик

ԿՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿԱԼԵԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քաաայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեղոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. 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. Манавелян, А. Л. Мнджоян* (ответ. редактор), *В. М. Тараян, Г. Т. Татвоян* (зам. редактора), *О. А. Чалтыкян*.

ВФ 04478

Заказ № 169

Изд. № 1547

Тираж 65

Сдано в набор 8/IV 1958 г., подписано к печати 20/V 1958 г.
6,5 печ. л.

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

К. А. Костянян

Исследование электропроводности расплавленных щелочных боратов (системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)

Щелочно-борные стекла представляют значительный интерес с общей физико-химической точки зрения, так как, в зависимости от содержания щелочей, их можно рассматривать как растворы электролитов с низким значением диэлектрической постоянной растворителя, переходящие в солеобразную систему при повышении концентрации щелочей [1]. Борные стекла интересны еще и с точки зрения „аномалии бора“. Известно, что многие физико-химические свойства борных стекол на кривых свойство-состав показывают экстремумы, что объясняется изменением координационного числа бора от 3 к 4 [2].

В настоящей работе приводятся данные по исследованию удельной электропроводности расплавленных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 700 до 1000°C.

Исследованию электропроводности расплавленных щелочно-борных стекол посвящены работы [3], [4] и [5]. Согласно данным работы [3] с повышением содержания щелочных окислов имеет место отклонение от линейной зависимости $\lg \kappa$ от $\frac{1}{T}$. Кривые $\lg \kappa$ — состав показывают максимумы, отвечающие содержаниям $\text{Na}_2\text{O}-20$ и $\text{K}_2\text{O} 15\%$; однако с изменением температуры максимум меняет свое положение по составу. По данным работы [4] электропроводность всех стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ хорошо подчиняются закону

$$\lg \kappa = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

В работе [4] приводятся результаты одновременного измерения вязкости и электропроводности систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Показано, что эквивалентная электропроводность этих стекол, в отличие от электропроводности водных растворов электролитов, с повышением концентрации щелочного иона, повышается.

Экспериментальная часть

Стекла варились из чистых и химически чистых материалов—буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), борной кислоты и поташа в шамотных тиглях емкостью 200—300 мл, в лабораторной тигельной печи при температуре 900—1000°. После варки стекла анализировались на содержание окислов щелочных металлов и на B_2O_3 [6]. В таблице 1 приведены

составы сваренных стекол. Измерения проводились как при режиме повышения температуры, так и при режиме ее понижения. Каждое измерение производилось после установления определенной температуры. Следует отметить, что измеренные стекла показывают расхождение между значениями удельных сопротивлений, полученных при режиме повышения и понижения температуры. Для стекол с высоким содержанием щелочей расхождение ничтожное и увеличивается по мере уменьшения содержания щелочи в стекле и понижения температуры. Понижение скорости нагрева (или охлаждения) до 1° в минуту и длительная выдержка при данной температуре (около 10 мин.) не устраняют этого расхождения.

Таблица 1

Сери стекла								
$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$			$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$			$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$		
стекло	Li_2O в вес. %	B_2O_3 в вес. %	стекло	Na_2O в вес. %	B_2O_3 в вес. %	стекло	K_2O в вес. %	B_2O_3 в вес. %
1—Li	1,47	97,0	1—Na	30,26	68,50	10—K	38,88	59,20
2—Li	3,05	96,08	1a—Na	27,61	72,00	3—K	34,97	64,40
3—Li	4,25	94,4	2—Na	25,20	74,8*	9—K	27,03	72,42
3a—Li	5,55	94,45*	2a—Na	22,43	77,57*	8—K	24,98	74,83
4—Li	(7,07)	(92,93)	4—Na	19,97	79,50	11—K	20,36	78,82
5—Li	9,57	89,63	4a—Na	17,30	82,70*	12—K	15,32	84,68
6—Li	(12,55)	(87,45)	5—Na	15,70	83,16	13—K	10,47	89,53
			5a—Na	12,50	87,50	14—K	5,52	94,48
			6—Na	10,91	88,49	7—K	(25,5)	(74,5)
			7—Na	(5,0)	(95,0)			
			8a—Na	3,24	96,76*			

Методика измерения удельной электропроводности стекол описана нами ранее [7]. Измерение малых сопротивлений производилось главным образом зондовыми методами, а больших сопротивлений — методом моста переменного тока.

По полученным значениям удельных сопротивлений для всех стекол вычерчивался график: удельное сопротивление — температура. В таблицах 2, 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений измеренных стекол, взятых из графика через интервал 50° .

В таблице 5 приведены результаты сравнений наших данных с данными других исследователей, из чего видно, что при больших значениях сопротивлений имеется хорошее согласие между этими данными, но при малых сопротивлениях имеется расхождение, причем

* Содержание B_2O_3 определено по разности; в скобках приведены синтетические составы стекол.

Таблица 2

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
Li₂O—B₂O₃

С т е к л о							
Т, в °С	1—Li	2—Li	3—Li	3а—Li	4—Li	5—Li	6—Li
700	—	—	320	190	(165)	—	—
750	—	—	192	108	73,0	29,0	—
800	850	184	110	60,0	39,5	18,8	9,6
850	523	124	64,0	36,0	24,0	12,3	6,7
900	350	76,0	43,0	24,0	16,2	7,8	4,85
950	245	51,0	29,0	17,5	11,8	5,7	3,9
1000	188	39,0	22,0	13,5	9,0	4,3	3,0

Таблица 3

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
Na₂O—B₂O₃

С т е к л о											
Т, в °С	1—Na	2—Na	4—Na	5—Na	6—Na	7—Na	8—Na	1а—Na	2а—Na	4а—Na	5а—Na
700	10,5	—	—	—	270	—	—	14,4	—	—	—
750	6,25	—	29,5	—	130	—	—	9,6	—	—	—
800	4,0	10,0	19,3	—	78,0	—	500	6,7	13,5	27,0	—
850	3,1	7,0	13,1	24,7	47,0	114	324	4,7	8,6	16,7	—
900	2,5	5,0	8,7	15,2	30,0	74,0	200	3,5	6,1	11,1	19,6
950	1,85	3,80	6,10	10,6	—	51,0	140	2,9	4,4	7,8	13,3
1000	—	—	4,5	7,7	—	37,5	100	—	—	—	9,7

Таблица 4

Значения удельных сопротивлений (ом·см) стекол серии
K₂O—B₂O₃

С т е к л о									
Т, в °С	3—K	8—K	9—K	10—K	11—K	12—K	13—K	14—K	7—K
700	23,1	—	—	12,0	—	—	—	—	—
750	13,25	—	39,2	9,0	—	—	—	700	45,0
800	9,0	31,0	25,3	6,5	—	101	181	446	29,5
850	6,8	19,6	16,0	5,0	41,5	57,0	98,0	270	18,8
900	4,85	13,3	10,5	3,85	24,7	36,8	59,5	170	13,2
950	3,65	9,8	8,1	3,10	17,5	25,0	43,0	114	9,3
1000	—	—	6,35	2,6	13,5	18,0	31,8	81,5	7,1

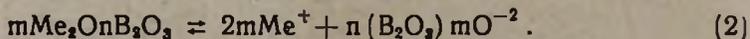
Т, °С	Удельное сопротивление ом·см										
	стекло 12—К		стекло 10—К		стекло 5—Л1		стекло 4—Na		стекло 1—Na		
	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [5]	наши данные	по данным [10]
900	38,0	37,0	2,9	3,8	7,8	7,8	6,29	8,7	1,55	2,44	—
850	—	—	—	—	—	—	11,3	13,0	2,40	3,10	2,78
880	100	98	5,25	6,5	20,7	19,0	19,5	19,1	4,10	4,0	3,84
750	—	—	—	—	—	—	34,7	30,0	6,0	5,90	5,55
700	—	—	13,2	12,0	—	—	—	—	9,55	10	—

данные [5] занижены. Специальные измерения электропроводности стекла 1—Na (расплавленная бура) в U-образной ячейке [8] подтвердили наши данные. Низкие значения удельных сопротивлений в работе [5] по-видимому являются результатом изменения постоянной ячейки, т. к. это изменение особенно сильно бывает в ячейках с малыми сопротивлениями [8]. Сопоставление наших данных для стекла 1—Na в более низкой области температуры с данными Шукарева и Мюллера [9] приведено нами ранее [7].

Обсуждение результатов

Ионная природа проводимости стекол показана многими работами. Особенно обстоятельно проведены исследования над твердым стеклом; показано наличие электролиза [11], а также определены числа переноса для стеклообразной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [12]. Хотя аналогичные работы для расплавленных борных стекол отсутствуют, электролитическая природа расплавленных боратов не вызывает сомнений по следующим причинам:

1. Наличие полной ионной проводимости показано для бинарных расплавленных силикатов, а также для металлургических шлаков [13]. Как известно, основой строения силикатных стекол является кремнекислородный каркас. В расплавленном состоянии силикаты диссоциированы на металлические катионы и анионы кремнекислородных комплексов [13]. Аналогично силикатам, диссоциацию расплавленных боратов можно представить следующим уравнением:



В зависимости от соотношения щелочного окисла и борного ангидрида комплекс $n(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot m\text{O}^{-2}$ можно представить в виде ионов BO_2^{-1} , $\text{B}_3\text{O}_6^{-3}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$, $\text{B}_2\text{O}_4^{-2}$, BO_3^{-3} , BO_4^{-4} . Наличие того или другого иона в расплаве будет зависеть не только от соотношения щелочного окисла и борного ангидрида, но и от наличия других катио-

нов в стекле и от самого щелочного катиона [14]. Как в случае расплавленных силикатов, так и для расплавленных боратов, по-видимому, следует полагать униполярную проводимость, т. е. перенос всего электричества щелочными ионами.

2. Значение величин удельных сопротивлений расплавленных боратов имеет порядок величин, характерный для расплавленных ионных проводников.

3. Доказательством ионной проводимости расплавленных боратов может служить также и их положительный температурный коэффициент удельной электропроводности, поскольку удельная электропроводность расплавленных стекол подчиняется экспоненциальному уравнению (уравнение 1), чему подчиняются также проводимость ионных кристаллов и расплавы солей [8, 15]. На рисунке 1 приведен график $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для некоторых стекол из системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$,

$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Как видно из графика, электропроводность исследованных стекол также подчиняется уравнению (1), теоретическая интерпретация которого показывает, что член В характеризует энергию активации электропроводности*. По данным Шукарева и Мюллера, постоянная В в уравнении (1) при изменении содержания Na_2O в твердых стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от 0,01 до 32% меняется, соответственно от 25000 до 8200 [9]. Для той же системы в расплавленном состоянии В меняет свое значение от 6000 до 3000.

В твердых стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ коэффициент В при содержании Li_2O в стекле до 11,58 вес. % равняется примерно 4700 [17], в то время как для расплавленного стекла почти того же состава $V = 3400$.

Снижение коэффициента В при переходе в расплавленное состояние наблюдается также и для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Так, например, при содержании K_2O 37,7% коэффициент В для твердого состояния ≈ 3700 , а для расплавленного ≈ 2700 .

Энергию активации электропроводности можно представить как сумму двух энергий $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, где ε_1 — характеризует энергию, необходимую для диссоциации иона, а ε_2 характеризует энергию смещения. Уменьшение энергии активации электропроводности при переходе в расплавленное состояние можно объяснить главным образом уменьшением энергии диссоциации, т. к. в расплавленном состоянии боро-кислородный каркас стекла разрушен, в результате чего сила

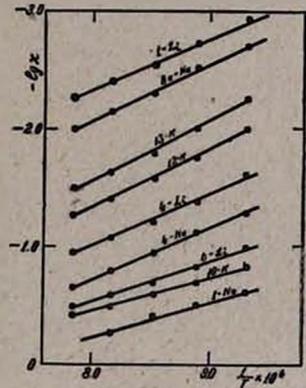


Рис. 1. Зависимость $\lg \kappa$ от $\frac{1}{T}$ для расплавленных щелочных боратов.

* Энергия активации ε , отнесенная к одному молю вещества, вычисляется по формуле $\varepsilon = 2 \times 2,3 \times R \times V$, где R — газовая постоянная, а V — константа в уравнении (1) [8, 16].

связи щелочного иона с боро-кислородными комплексами значительно уменьшается. Таким образом, энергия активации электропроводности расплава в значительной степени определяется энергией смещения e_3 . Данные по исследованию удельной электропроводности системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ также показывают уменьшение σ для расплавленного состояния [8, 18].

Зависимость электропроводности от состава стекла представляет интересной в связи с вышеотмеченным изменением координации бора. На рисунке 2 приведены изменения $\lg \kappa$ в зависимости от молярного содержания щелочных окислов. Приведенная зависимость не отражает каких-либо особенностей исследованных систем. В области составов выше 5–8% щелочного окисла имеет место почти прямолинейное изменение $\lg \kappa$, ниже этого предела—резкое уменьшение его. Аналогичные изменения проводимости от концентрации щелочного окисла наблюдались и другими [5].

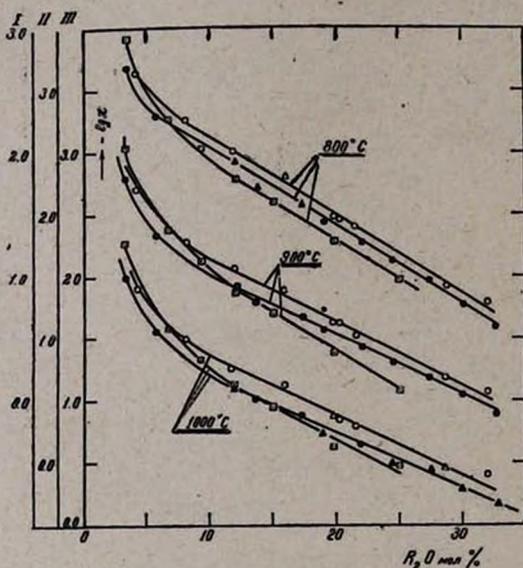


Рис. 2. Зависимость $\lg \kappa$ от содержания щелочного окисла в расплавленных щелочных боратах: кружки—для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (треугольники—экстраполированные данные), точки—для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (треугольники сплошные—экстраполированные данные), квадраты с точкой—для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; шкала I—для 800°, II—для 900° и III—для 1000°.

На рисунке 3 приведена зависимость эквивалентной электропроводности λ исследованных систем от концентрации щелочного иона*.

Из рисунка видно, что при увеличении концентрации щелочного иона имеет место увеличение эквивалент-

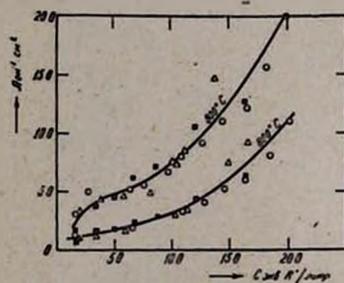


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности расплавленных щелочных боратов от концентрации щелочного иона: квадраты сплошные—для стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, кружки—для стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, треугольники—для стекла системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

ной электропроводности расплавов, что характерно для растворов электролитов с низким значением диэлектрической постоянной ра-

* При расчете эквивалентной электропроводности нами использованы литературные данные [19] по плотности расплавленных боратов.

створителя. Это увеличение с ростом концентрации щелочного иона при высоких концентрациях последнего, по-видимому, является результатом увеличения скорости передвижения электропроводящего иона и поэтому возможно, что часть щелочного иона перемещается по гротгусовскому механизму [20].

При рассмотрении связи между диаграммой равновесия и свойствами стеклообразных систем Евстропьевым и сотрудниками была использована энергия активации электропроводности [21]. На рисунке 4 приведены изменения коэффициента В уравнения (1) в зависимости от состава стекла

для трех исследованных систем. Из рисунка видно, что энергия активации электропроводности стекол остается постоянной до содержания щелочей 15—20 мол %, но выше этого предела она уменьшается, что говорит об изменении структуры расплавленных боратов при повышении концентрации щелочей. Причину такого изменения структуры расплава следует искать в пере-

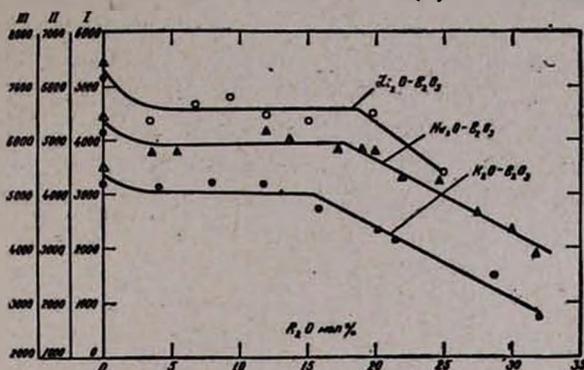


Рис. 4. Зависимость коэффициента В уравнения (1) от молярного содержания щелочного оксида для расплавленных щелочных боратов (I—для системы $Li_2O-B_2O_3$, II—для системы $Na_2O-B_2O_3$, III—для системы $K_2O-B_2O_3$).

мене координации бора от тройной в четвертную, которая приводит

к ослаблению боро-кислородного каркаса и облегчает движение щелочного катиона. Интересно отметить, что изменение коэффициента В в уравнении (1) в зависимости от содержания Na_2O для расплавленных стекол системы $Na_2SiO_3-SiO_2$ показывает резкое изменение коэффициента В в области состава, отвечающей бисиликату натрия. На рисунке 5 видно изменение коэффициента В в зависимости от состава расплавленного стекла для системы $Na_2SiO_3-SiO_2$ по данным Евстропьева [8]. Такое изменение коэффициента В в области бисиликата $Na_2Si_2O_5$, по-видимому, является результатом возникновения новых комплексных кремне-кислородных ионов в связи с изменением соотношения атомов $\frac{O}{Si}$ [22].

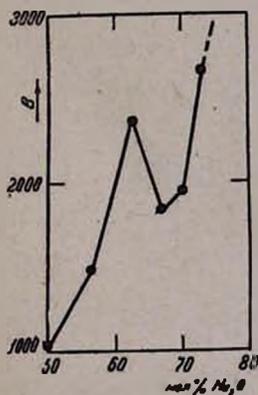


Рис. 5. Зависимость коэффициента В уравнения (1) от молярного содержания Na_2O для системы $Na_2O-SiO_3-SiO_2$ по данным Евстропьева [8].

Выводы

1. Произведено измерение удельного сопротивления 27 стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в температурном интервале $700-1000^\circ$.

2. Показано, что зависимость электропроводности стекол от температуры подчиняется уравнению

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

и что с ростом концентрации щелочного иона растет эквивалентная электропроводность исследованных систем.

3. Установлено, что до 15—20 мол % содержания щелочного окисла коэффициент B остается почти постоянным, а при дальнейшем повышении его концентрации происходит уменьшение коэффициента B , что объяснено изменением координации бора от тройной в четвертную.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 28 II 1957

Կ. Ա. Կոստյանյան

ՀԱԼՎԱԾ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ԵՎ
 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐ) ԷԼԵԿՏՐԱԶՈՐՊՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում բերված են $700-1000^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ և $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ սիստեմների էլեկտրահաղորդականության չափման արդյունքները: Ստացված արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ՝

1. Ուսումնասիրված ալկալիների էլեկտրահաղորդականության կախումը ջերմաստիճանից արտահայտվում է

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

հավասարմամբ, որտեղ A և B հաստատուն մեծություններ են, իսկ T —բացարձակ ջերմաստիճանն է:

2. Տեսակարար էլեկտրահաղորդականության լոգարիթմի իզոթերմները չեն արտահայտում արդ սիստեմների վիճակի դիագրամների որևէ առանձնահատկությունները:

Ալկալիական իոնի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ միասին մեծանում է ուսումնասիրված ալկալիների համարժեք էլեկտրահաղորդականությունը, որը բնորոշ է փոքր դիէլեկտրիկ հաստատուն ունեցող լուծիչների լուծույթների համար:

3. Յուլյց է տրված, որ բերված հավասարման B գործակիցը մինչև ակալիական օքսիդի 15—20 մոլային տոկոսանոց կոնցենտրացիան մնում է համարյա հաստատուն, իսկ ալինուհետե, ակալիական օքսիդի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ փոքրանում է, որը բացատրված է բորի կոորդինացիոն թիվը եռակից քառակիի փոխվելով:

ЛИТЕРАТУРА

1. P. L. Мюллер, ЖФХ 6, 616 (1935); ЖТФ 25, 236, 246 (1955).
2. E. Jencel, Z. allg. anorg. Chem. 216, 367 (1934); M. Wolarovitch, D. Tolstoi, J. Soc. Glass Techn. 18, 209 (1934); A. A. Леонтьева, ЖФХ 7, 3 (1936); J. Biscof, B. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 287 (1938); R. Green, J. Am. Ceram. Soc. 25, 83 (1942); T. Abe, J. Am. Ceram. Soc. 35, 284 (1952). См. также P. H. Брескнер, К. С. Евстропьев, ЖПХ 29, 905, 1001 (1952); Стрoение стекла, Сб. АН СССР, Москва, 1955.
3. J. Kinumaki, K. Sasaki, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. „A“, 3, 258 (1951) [С. А. 47, 3664 (1953)].
4. I. Yamamoto, J. Soc. Glass Techn., 38, 141 A (1954); J. Ceram. Ass. Japan 60, 675 (1952).
5. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 36, 319 (1953).
6. В. И. Панасюк, Химический контроль производства стекла. Гизлегпром, Москва, 1952, И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1948.
7. К. А. Костянян, С. О. Налчаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958); С. О. Налчаджян, К. А. Костянян, А. Ф. Мелик-Ахназаров, Стекло и керамика 3, 7, (1956).
8. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы. Сб. под ред. И. В. Гребенщикова. АН СССР, Москва, 1949; К. А. Костянян, Диссертация, Ленинград, 1952.
9. С. А. Шукарев, P. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
10. Справочник химика, т. III, стр. 459, Москва—Ленинград, 1952.
11. W. Eitel, The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago, 1954.
12. Г. Остроумов, ЖОХ 19, 407 (1949).
13. J. Bockris, J. Kitchener, A. Davies, Trans. Farad. Soc. 48, 536 (1952); О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, т. II, Москва, 1954.
14. А. А. Аппен, ЖПХ 26, 569 (1953).
15. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, с. физ. 4, 616 (1940); А. Н. Сканави, Физика диэлектриков. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
16. Я. И. Френкваль, Кинетическая теория жидкостей. АН СССР, Москва, 1945; P. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 236, 246, 1556, 1567, 1868 (1956); D. A. Stuart, O. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 36, 17 (1951).
17. Л. Р. Таккинг, Н. П. Щеголев, Ученые записки ЛГУ № 108, с. хим. н. 8, 17 (1949).
18. E. Seddon, E. Tippet, W. Turner J. Soc. Glass Techn. 26, 64 (1932).
19. L. Chartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 36 (2), 35 (1953); Химия и химическая технология 6, 68 (1954).
20. С. Глестон, Введение в электрохимию. ИЛ, Москва, 1951.
21. И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, ЖФХ 25, 1318 (1951).
22. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, т. II, Москва, 1954; К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 49 (1955).

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамина

Сообщение II. Влияние катодной плотности тока на электровосстановление *o*-нитроанилина

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что материал катода оказывает значительное влияние на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина. Так как плотность тока также является важным фактором в реакциях электровосстановления органических соединений, определяя скорость реакции и ее направление, нами была выполнена настоящая работа с целью изучения влияния катодной плотности тока на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на катодах из десяти различных металлов.

На основании предварительных опытов были выбраны следующие условия: катод—медь, цинк, ртуть, алюминий, графит, олово, свинец, железо, никель или платина; католит—этиловый спирт (400,0 мл) + 4%-ный раствор едкого натра (400,0 мл); концентрация *o*-нитроанилина в католите—0,4 моль/л = 44,20 г; анод—медная спираль; анолит—2 %-ный раствор едкого натра; температура 40°C; катодная плотность тока—2, 6, 10 и 14 А/дм².

После того, как через электролит пропусклось количество электричества, теоретически необходимое для электровосстановления 44,20 г *o*-нитроанилина, опыт временно прекращался, католит доводился дистиллированной водой до 800,0 мл, половина католита (400,0 мл) отбиралась для определения выхода *o*-фенилендиамина по току, вторая половина опять наливалась в катодное пространство электролизера и через него пропусклось дважды превышающее теоретически необходимое для электровосстановления 22,10 г *o*-нитроанилина количество электричества. Полученная таким путем вторая половина католита (400,0 мл) использовалась для определения выхода *o*-фенилендиамина по веществу.

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза и в этой серии опытов, определялись не только методом извлечения из католита кристаллического *o*-фенилендиамина, но и методом диазотирования. Диазотирование и связанные с ним вычисления выходов *o*-фенилендиамина производились по способу, описанному нами ранее [1]. Результаты изучения влияния катодной плотности тока на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние катодной плотности тока на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (данные получены методом выделения кристаллического *o*-фенилендиамина)

Материал катода	Катодная плотность тока A/dm^2	№№ опытов	Выходы <i>o</i> -фенилендиамина на 400 мл католита			
			по току		по веществу	
			в г	в %	в г	в %
Медь . . .	2,0	60	11,26	65,1	13,03	75,3
	6,0	61	11,92	68,9	13,79	79,7
	10,0	*	—	74,5	—	86,6
	14,0	62	13,17	76,1	15,31	89,5
Цинк . . .	2,0	63	10,35	59,8	11,28	65,2
	6,0	64	10,90	63,0	12,01	69,4
	10,0	*	—	66,5	—	72,4
	14,0	66	11,80	68,2	12,73	73,6
Ртуть . . .	2,0	67	11,92	68,9	12,75	73,7
	6,0	68	12,99	75,1	13,53	78,2
	10,0	*	—	79,8	—	86,3
	14,0	69	14,08	81,4	15,21	87,9
Алюминий	2,0	70	8,27	47,8	10,19	58,9
	6,0	71	8,17	47,2	10,33	59,7
	10,0	*	—	46,0	—	57,2
	14,0	72	8,15	47,1	10,10	58,4
Графит . .	2,0	73	9,71	56,1	10,89	62,9
	6,0	74	10,40	60,1	11,50	66,5
	10,0	*	—	64,2	—	70,9
	14,0	76	11,42	66,0	12,49	72,2
Олово . . .	2,0	77	10,48	60,6	11,44	66,1
	6,0	78	11,18	64,6	12,25	70,8
	10,0	*	—	68,1	—	74,1
	14,0	79	12,06	69,7	12,96	74,9
Свинец . .	2,0	80	12,09	69,8	13,13	75,9
	6,0	81	13,30	76,9	14,15	81,9
	10,0	*	—	83,0	—	89,9
	14,0	82	14,67	84,8	15,86	91,7
Железо . .	2,0	83	8,60	49,7	10,35	59,8
	6,0	84	9,39	54,3	11,05	63,9
	10,0	*	—	58,4	—	67,6
	14,0	85	10,40	60,1	11,76	69,0
Никель . .	2,0	86	9,19	53,1	10,78	62,2
	6,0	87	9,93	57,4	11,28	65,2
	10,0	*	—	62,0	—	68,7
	14,0	89	11,04	63,8	12,06	69,7
Платина . .	2,0	90	8,43	48,7	10,52	60,8
	6,0	91	9,07	52,4	11,18	64,6
	10,0	*	—	55,5	—	67,8
	14,0	92	9,91	57,3	11,92	68,9

Примечание: Как в этой, так и в последующей таблице данные, относящиеся к катодной плотности тока, равной $10,0 A/dm^2$, отмечены звездочкой и взяты из предыдущего сообщения [1].

Таблица 2

Влияние катодной плотности тока на выходы *o*-фенилендиамин по току и по веществу (данные получены методом диазотирования)

Материал катода	Катодная плотность тока A/dM^2	№№ опытов	Количество израсходованного 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия в $л.$	Общее количество израсходованного азотистокислого натрия по расчету на весь катод в $л.$	Выходы <i>o</i> -фенилендиамин по току		Количество израсходованного 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия в $л.$	Общее количество израсходованного азотистокислого натрия по расчету на весь катод в $л.$	Выходы <i>o</i> -фенилендиамин по веществу	
					в моль/ $л$	в %			в моль/ $л$	в %
Медь . . .	2,0	60	16,48	18,19	0,275	69,8	17,52	19,34	0,319	79,7
	6,0	61	16,83	18,63	0,292	73,0	17,91	19,77	0,335	83,8
	10,0	*	—	—	—	78,5	—	—	—	90,7
	14,0	62	17,59	19,42	0,322	80,5	18,59	20,51	0,369	92,2
Цинк . . .	2,0	63	15,95	17,61	0,253	68,3	16,52	18,24	0,277	69,2
	6,0	64	16,29	17,98	0,267	66,7	16,91	18,67	0,293	73,2
	10,0	*	—	—	—	70,5	—	—	—	76,3
	14,0	66	16,83	18,58	0,290	72,5	17,31	19,11	0,310	77,5
Ртуть . . .	2,0	67	16,91	18,67	0,293	73,2	17,36	19,16	0,312	78,0
	6,0	68	17,45	19,26	0,316	79,0	17,76	19,61	0,329	82,3
	10,0	*	—	—	—	83,6	—	—	—	90,7
	14,0	69	18,05	19,93	0,341	85,3	18,56	20,49	0,367	91,8
Алюминий	2,0	70	14,87	16,42	0,207	51,8	15,91	17,56	0,251	62,7
	6,0	71	14,76	16,29	0,203	50,7	15,95	17,61	0,253	63,2
	10,0	*	—	—	—	50,2	—	—	—	61,4
	14,0	72	14,81	16,35	0,205	51,2	15,89	17,54	0,250	62,5
Графит . .	2,0	73	15,68	17,29	0,241	60,2	16,27	17,96	0,266	66,5
	6,0	74	16,00	17,66	0,255	63,8	16,62	18,35	0,281	70,3
	10,0	*	—	—	—	68,3	—	—	—	74,6
	14,0	76	16,62	18,35	0,281	70,2	17,16	18,95	0,304	76,1
Олово . . .	2,0	77	16,04	17,71	0,257	64,3	16,59	18,31	0,279	69,8
	6,0	78	16,48	18,19	0,275	68,7	17,09	18,87	0,301	75,2
	10,0	*	—	—	—	72,0	—	—	—	78,2
	14,0	79	16,93	18,69	0,294	73,5	17,46	19,28	0,316	79,0
Свинец . .	2,0	80	16,95	18,71	0,295	73,8	17,31	19,11	0,318	79,5
	6,0	81	17,64	19,48	0,324	81,0	18,09	19,96	0,342	85,5
	10,0	*	—	—	—	86,7	—	—	—	94,0
	14,0	82	18,37	20,28	0,356	89,1	18,76	20,71	0,384	96,1
Железо . .	2,0	83	15,03	16,59	0,214	53,5	16,00	17,66	0,255	63,7
	2,0	84	15,51	17,12	0,234	58,5	16,43	18,14	0,273	68,3
	10,0	*	—	—	—	62,5	—	—	—	71,4
	14,0	85	16,04	17,71	0,257	64,2	16,78	18,53	0,288	72,1
Никель . .	2,0	86	15,34	16,94	0,227	56,7	16,22	17,91	0,264	66,0
	6,0	87	15,78	17,42	0,246	61,5	16,50	18,22	0,276	68,9
	10,0	*	—	—	—	66,3	—	—	—	72,9
	14,0	88	16,41	18,12	0,272	68,0	16,97	18,74	0,296	74,1
Платина . .	2,0	90	14,96	16,52	0,211	52,8	16,10	17,77	0,259	64,8
	6,0	91	16,49	18,89	0,225	56,3	16,50	18,22	0,276	69,0
	10,0	*	—	—	—	59,6	—	—	—	71,7
	14,0	92	16,80	17,44	0,246	61,5	16,86	18,61	0,291	72,8

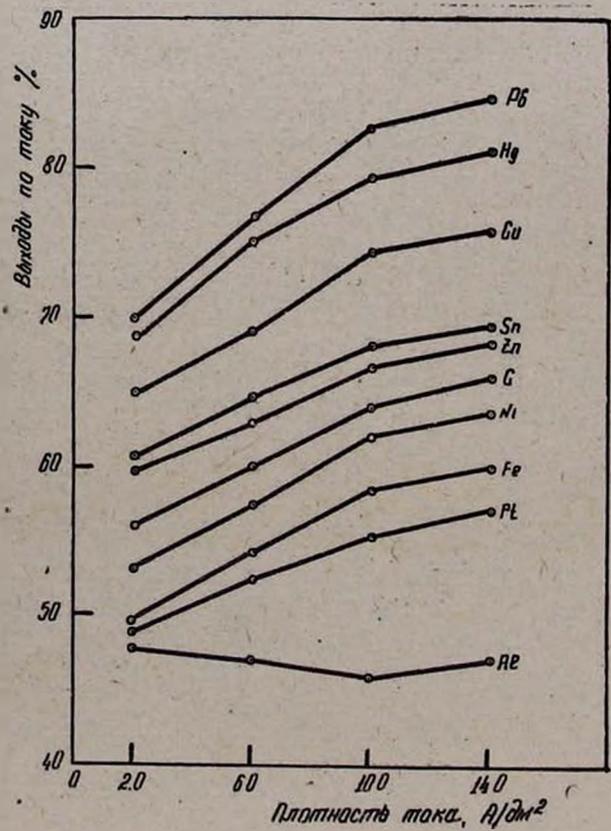


Рис. 1.

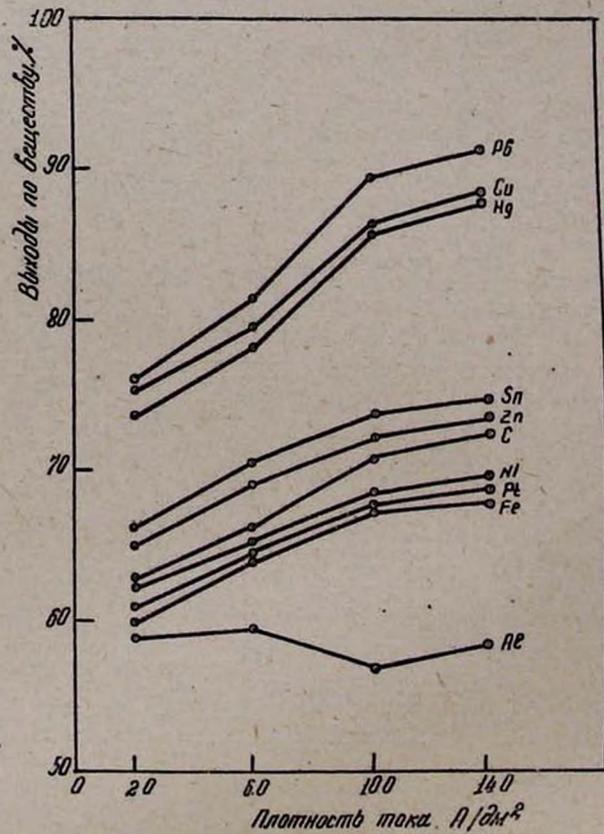


Рис. 2.

Сопоставление данных таблиц показывает, что выходы *o*-фенилендиаминна, определенные для одного и того же опыта двумя различными методами—взвешиванием и методом титрования католита—и в этом ряду опытов значительно отличаются друг от друга; при этом данные, полученные методом дивазотирования, во всех случаях на 3,5—4,4% больше данных, полученных методом выделения кристаллического *o*-фенилендиаминна, что, очевидно, можно объяснить неизбежностью потерь при извлечении из католита кристаллического *o*-фенилендиаминна.

Повторные опыты по изучению влияния катодной плотности тока на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина не ставились, так как из данных, полученных при изучении влияния материала катода [1] видно, что воспроизводимость наших опытов вполне удовлетворительна и результаты двух параллельных опытов отличаются друг от друга всего на 0,4—1,4%.

Опыты по изучению влияния катодной плотности тока на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на катодах из меди, цинка, ртути, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины показали, что в интервале плотностей тока от 2,0 до 14,0 А/дм² выходы *o*-фенилендиаминна по току и по веществу с повышением катодной плотности тока растут. Исключение составляет лишь катод из алюминия. В этом случае с ростом катодной плотности тока выходы *o*-фенилендиаминна по току и по веществу изменяются аномально, без заметных изменений их величины.

Из данных таблиц видно, что при электрохимическом восстановлении *o*-нитроанилина в интервале катодных плотностей тока от 2,0 до 14,0 А/дм² самой благоприятной является катодная плотность тока, равная 14,0 А/дм². Необходимо отметить, однако, что рост выходов *o*-фенилендиаминна по току и по веществу с повышением катодной плотности тока выше 10 А/дм² заметно задерживается.

Наблюдаемое торможение роста выходов *o*-фенилендиаминна по току и по веществу с повышением катодной плотности тока выше 10,0 А/дм² наглядно видно на рисунках 1 и 2, где изображены кривые зависимости выходов *o*-фенилендиаминна по току и по веществу от плотности тока на всех примененных нами катодах.

На участке плотностей тока от 6,0 до 10,0 А/дм² наклон этих кривых, а следовательно и рост выходов *o*-фенилендиаминна по току и по веществу, заметно больше (1,7—7,3 раза), чем на участке плотностей тока от 10,0 до 14,0 А/дм².

Таким образом, на основании приведенных на рисунках 1 и 2 кривых можно прийти к выводу, что хотя выходы *o*-фенилендиаминна в интервале плотностей тока от 2,0 до 14,0 А/дм² с повышением катодной плотности тока растут, однако в случаях, когда катодная плотность тока превышает 10,0 А/дм², рост выходов *o*-фенилендиаминна по току и по веществу заметно задерживается. Так как дальнейшее значительное повышение плотности тока будет способствовать

лишь некоторому росту выхода продукта восстановления по веществу, причем выход по току снизится в результате увеличения доли тока, расходуемого на выделение водорода, то можно считать, что оптимальной является плотность тока, равная $14,0 \text{ A/дм}^2$.

Увеличение выходов *o*-фенилендиаминa с ростом плотности тока, по-видимому, можно объяснить сильными деполяризующими свойствами *o*-нитроанилина.

Уменьшение плотности тока вызывает падение выходов *o*-фенилендиаминa по току и по веществу, так как при этом возрастает продолжительность электролиза и, следовательно, создаются благоприятные условия для развития побочных процессов.

Как при катодной плотности тока $2,0 \text{ A/дм}^2$, так и в случае $14,0 \text{ A/дм}^2$ наибольший выход *o*-фенилендиаминa наблюдается на свинцовом и ртутном катодах.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние катодной плотности тока на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина на катодах из меди, цинка, ртути, алюминия, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины.

2. При электровосстановлении *o*-нитроанилина наибольшие выходы *o*-фенилендиаминa по току и по веществу на данном катоде получены при катодной плотности тока, равной 14 A/дм^2 . При этом оптимальные выходы *o*-фенилендиаминa по току и по веществу получены на катодах из меди (76,1%; 88,5%), ртути (81,4%; 87,9%) и свинца (84,8%; 91,7%).

3. Наблюдаемое увеличение выходов *o*-фенилендиаминa по току и по веществу с повышением катодной плотности тока, по-видимому обуславливается сильным деполяризующим действием *o*-нитроанилина.

4. Падение выходов *o*-фенилендиаминa по току и по веществу уменьшением катодной плотности тока можно объяснить возрастанием продолжительности электролиза и, следовательно, созданием благоприятных условий для развития побочных процессов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 VII 1957

Լ. Ե. Տեր-Մինասյան

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԱՆՔԵՁ

Հաղորդում II. Հոսանքի կարգային խտության ազդեցությանը *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման պրոցեսի վրա հոսանքի կաթողային խտության ազդեցության վերաբերմամբ մեր կատարած հետազոտության արդյունքները:

կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ եզրակացությունները.

1. Ուսումնասիրված է հոսանքի կաթոդային խտութիան ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա՝ պղնձից, ցինկից, սնդիկից, ալյումինիումից, գրաֆիտից, անագից, կապարից, երկաթից, նիկելից և պլատինից պատրաստված կաթոդների դեպքում:

2. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման ժամանակ օ-ֆենիլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են 14,0 ամպեր/զմ² հոսանքի խտութիան դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից (76,1⁰/0, 88,8⁰/0), սնդիկից (81,4⁰/0, 87,9⁰/0) և կապարից (84,8⁰/0, 91,7⁰/0) պատրաստված կաթոդների վրա:

3. օ-ֆենիլինդիամինի ելքերի դիտվող մեծացումը հոսանքի կաթոդային խտութիան մեծացմանը զուգընթաց, հավանաբար, պայմանավորվում է օ-նիտրոանիլինի ուժեղ դեպոլյարիզացնող ազդեցությամբ:

4. Հոսանքի կաթոդային խտութիան փոքրացմանը զուգընթաց օ-ֆենիլինդիամինի ելքերի անկումը կարելի է բացատրել էլեկտրոլիզի տեղումնային մեծանալով և, հետևաբար, երկրորդային պրոցեսների զարգացման համար նպաստավոր պայմանների ստեղծմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 173 (1957).

Х. О. Геворкян и П. А. Товмасян

О применении шоржинского серпентинита в керамике

Развитие огнеупорной промышленности в нашей стране вызвало большой интерес к новым видам керамического сырья и в том числе к месторождениям магнезиально-силикатных пород; последние стали предметом многочисленных исследований.

Для научного обоснования применения магнезиально-силикатных пород в керамике большое значение имели работы Андерсена, Боуэна и Шерера [1, 2] по исследованию диаграмм состояния магний-силикатных систем.

В Советском Союзе физико-химические основы технологии форстеритовых изделий были разработаны в результате исследований Бережного [3, 4] и его сотрудников.

По данным диаграммы состояния [2] в системе $MgO-SiO_2$ имеются два безводных соединения — ортосиликат-форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ и метасиликат-клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$; первый из них отличается высокой огнеупорностью и на его основе получают форстеритовые огнеупоры. Широко распространена в природе группа гидросиликатов магния, являющихся продуктами изменения безводных силикатов магния под действием воды и углекислоты. Среди гидросиликатов магния большой интерес представляет серпентин $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

В результате исследований Харьковского института огнеупоров [5] была установлена пригодность шоржинского серпентинита для производства форстеритовых огнеупоров; полученные при этом форстеритовые кирпичи имели следующие показатели:

Предел прочности при сжатии	615 кг/см ²
Пористость	22,9%
Температура начала деформации под нагрузкой	1660°
Термостойкость (число теплосмен)	8
Огнеупорность	1750—1770°
Объемный вес	2,60—3,06 г/см ³

На основании положительных результатов исследований Харьковского института огнеупоров в настоящее время разрабатывается вопрос об организации в АрмССР производства форстеритовых огнеупоров. Однако при этом выясняется, что требования огнеупорной промышленности к качеству сырья столь высоки, что не все разновидности шоржинского сырья могут быть использованы для производства форстеритовых огнеупоров, а только богатые окисью магния ($MgO > 37\%$).

В связи с этим возникает задача одновременного использования менее ценных разновидностей сырья. С этой целью были выполнены некоторые исследования для выявления новых возможностей промышленного использования сырья шоржинского месторождения. К числу этих работ относится и данное исследование по применению шоржинского серпентинита в качестве сырья для керамической промышленности.

Задача эта тем более актуальна, что существующие в республике керамические заводы в основном работают на завозном сырье. Важнейшие виды керамического сырья—огнеупорные глины, каолин и полевые шпаты завозятся с месторождений Украинской ССР и других областей страны.

В данной работе изучены опытные керамические массы, приготовленные на основе шоржинского серпентинита. Кроме того, в состав этих масс включали измельченный туф и пластичную глину.

Прежде чем привести результаты испытания трехкомпонентных керамических масс на основе серпентинита, туфа и глины, рассмотрим поведение этих трех видов сырья при обжиге на разные температуры.

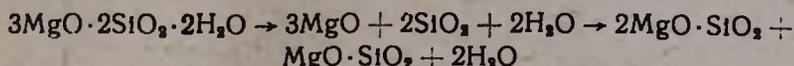
Изменения серпентинита при нагревании

Вопрос о физико-химических процессах, происходящих в серпентините при обжиге был предметом многочисленных исследований методами микроскопического, рентгеноструктурного и термического анализа. Тем не менее, до сих пор еще нет общепринятого толкования этих процессов. Противоречивость данных многих исследований по этому вопросу объясняется как сложностью состава и тонкодисперсностью изучаемых кристаллических фаз, так и неодинаковостью условий выполнения опытов в разных исследованиях.

Данные по термическому анализу серпентинитов приводятся в работах Кайера [6], Рудневой [7], Соболева [8], Мчедлов-Петросяна [9], Бадалова и Рабаева [10], Нагорного и Соболева [11] и других исследователей.

По разноречивым данным этих исследователей на термограммах антигоритовых серпентинитов большей частью наблюдаются два основных тепловых эффекта: I—эндотермический при 630—700° и II—экзотермический при 750—825°, причем по Кайеру [6] для хризотиловой разновидности серпентинита наблюдается лишь один эндотермический эффект при 650°. Указанные тепловые эффекты обусловлены физико-химическими изменениями серпентинита при нагревании. Для объяснения природы этих процессов исследователями-керамиками были высказаны различные толкования. По данным Будникова и Бережного [3,12], при обжиге серпентинита при температуре от 300 до 600° происходит его дегидратация, связанная с разрушением решетки

серпентинита и образованием свободных окислов; при дальнейшем повышении температуры окислы взаимодействуют с образованием силикатов магния в следующей последовательности



На рисунке 1 представлен фазовый состав серпентинита в зависимости от температуры по Будникову и Бережному [12].

По данным Нагорного и Соболева [11], Кайера [6], Мчедлов-Петросяна [9] распад на свободные окислы не происходит, а образуются новые промежуточные соединения, о составе которых имеются весьма противоречивые данные.

Таким образом, хотя и промежуточные от 300 до 900° процессы еще не получили общепринятого толкования, тем не менее, на основании данных большинства исследований можно считать установленным, что продукт обжига серпентинита в области 1000—1100° содержит в основном форстерит, кристобалит и стекловидную фазу, а при нагреве выше 1100° появляется метасиликат магния.

Для изучаемого нами серпентинита шоржинского месторождения мы исследовали свойства продуктов его обжига при разных температурах.

Для опытов применяли пробы, полученные из шоржинского месторождения в виде кусков серого или зеленовато-серого цвета. Химический состав исследуемых проб представлен в таблице 1.

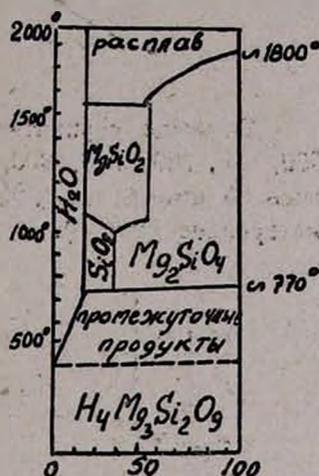


Рис. 1.

Таблица 1

Окислы	Содержание в %
SiO ₂	40,29—40,33
Al ₂ O ₃	0,20—0,49
Fe ₂ O ₃	7,28—11,05
CaO	2,25—3,05
MgO	35,50—36,12
ппп	10,40—12,04

По минералогическому составу изучаемый материал в основном состоит из хризотил-серпентина; лишь в небольших количествах присутствуют магнезит, тальк и хромит.

Приведенная на рисунке 2 термограмма изучаемого образца серпентинита показывает наличие четкого эндотермического теплового эффекта с температурой начала 670° и максимума при 770°.

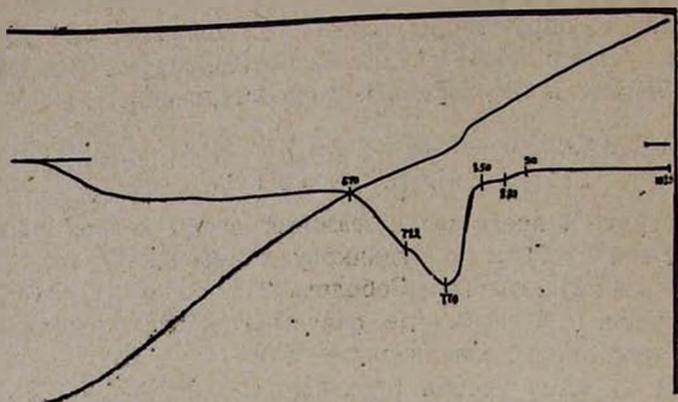


Рис. 2.

Образцы серпентинита обжигались при температурах 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1300° и затем определялись объемный вес, усадка и потери при прокаливании обожженных материалов (рис. 3).

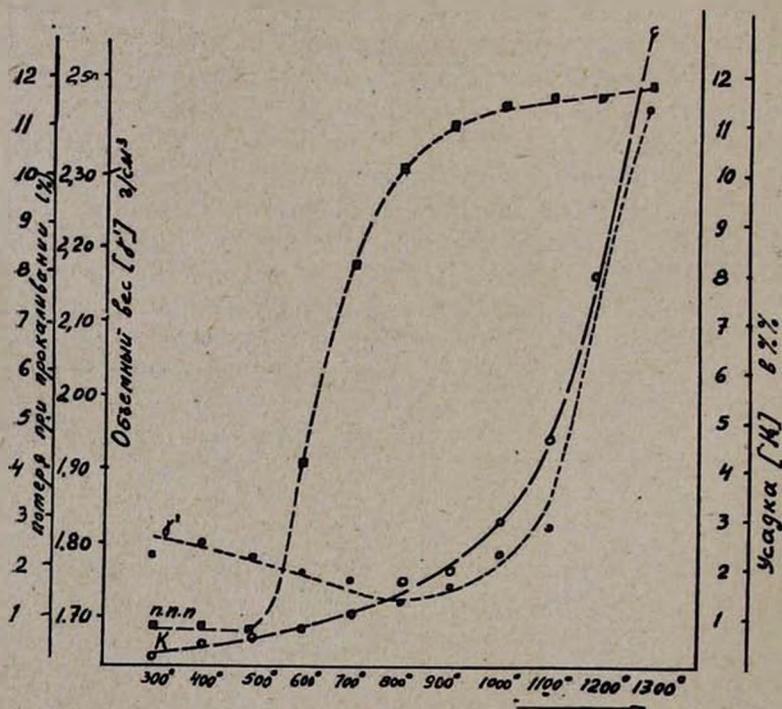


Рис. 3.

Приведенные данные показывают, что дегидратация весьма интенсивно происходит до 800°, что сопровождается некоторым уменьшением объемного веса. При 800° потери при прокаливании составляют 10,16%, т. е. при этой температуре удаляется значительная

часть конституционной воды. При дальнейшем повышении температуры выше 900° происходит увеличение объемного веса и усадка: такое уплотнение образцов очень интенсивно происходит выше 1100°.

Эти изменения свойств серпентинита при изменении температуры соответствуют физико-химическим процессам, которые происходят при его обжиге.

Полученные данные об изменениях серпентинита при нагревании были использованы для последующих опытов по изучению керамических масс на основе серпентинита; в частности, учитывая его значительные объемные изменения при нагревании, в последующих опытах серпентинит предварительно обжигался при 1200°.

Изменения глины при нагревании

В качестве пластичного компонента в состав опытных масс вводили Часовярскую огнеупорную глину. Вопрос об изменениях глинистого вещества при нагревании был предметом многочисленных исследований; это один из узловых вопросов керамической технологии. Установленные на термограмме глинистого вещества три тепловые эффекта обусловлены теми физико-химическими процессами, которые происходят при обжиге глин.

По данным Келлера и Веселова [13] для Часовярской глины наблюдаются: I—эндотермический тепловой эффект при 630, II—экзотермический эффект при 930 и III—экзотермический эффект при 1140°.

Физико-химическая природа этих процессов подробно рассмотрена в одной из наших предыдущих работ [14] и поэтому ограничимся установлением, что в интересующей нас температурной области от 1100 до 1200° продуктами обжига глинистого вещества должны быть муллит в тонкодисперсном состоянии и аморфный кремнезем (избыточный после муллитизации).

Изменения туфа при нагревании

Месторождения туфа широко распространены в нашей республике. Этот материал благодаря своим хорошим физико-химическим свойствам получил широкое применение в строительстве в качестве стенового материала. Добыча и обработка туфа вызывают на карьерах большое накопление отхода в виде измельченного туфа.

В результате исследования поведения тонкоизмельченного туфа в керамических массах были сделаны следующие выводы:

а) При нагревании туфа происходит уплотнение его и повышение механической прочности. В результате образования жидкой фазы масса становится беспористой, происходит спекание;

б) По плавкости и по физико-механическим свойствам обожженных образцов туф следует отнести к группе непластичного, легкого керамического сырья и он может найти применение в качестве де-

шевого сырья для производства некоторых видов керамических изделий.

Исследование керамических масс, полученных на основе серпентинита

Обобщая вышеприведенные данные о поведении серпентинита, глины и туфа при нагревании можно установить, что в изучаемых нами трехкомпонентных керамических массах в температурной области 1050—1200° структурными элементами керамического черепка должны быть следующие:

I. *Кристаллические фазы*—муллит в субмикроскопическом состоянии, форстерит и кристобалит.

II. *Стекловидная фаза*—весьма сложного состава, включающая различные стекла, образованные в результате высокотемпературного взаимодействия туфового стекла с аморфным кремнеземом из глины и легкоплавкими примесями, вносимыми глиной и серпентинитом.

Наличие значительного количества стекловидной фазы в керамической массе будет способствовать спеканию его во время обжига. С другой стороны, образующиеся при обжиге весьма огнеупорные кристаллические фазы—муллит и форстерит должны служить стойким кристаллическим скелетом черепка, обуславливая его высокие физико-механические свойства.

Положительное значение черепка такой структуры подтвердилось результатами испытаний, показавших высокие физико-механические свойства изучаемого керамического черепка.

Вышеприведенные данные послужили основой для испытания опытных керамических масс, включающих серпентинит, глину и туф.

В таблице 2 приведены химические составы туфовой лавы арктического месторождения и глины часовярского месторождения, применявшихся для опытных масс. Состав серпентинита приведен в таблице 2.

Таблица 2

Оксиды	Глина огнеупорная	Туфовая лава
	содержание в них оксидов в %	
SiO ₂	49,00	63,27
Al ₂ O ₃ :	34,42	17,03
Fe ₂ O ₃	1,23	4,03
CaO	0,85	3,01
MgO	0,78	0,65
ппп	11,53	0,48

Учитывая значительное содержание водных силикатов магния в составе изучаемых материалов, кусковой серпентинит предварительно обжигался при 1200° с выдержкой в течение трех часов. Все составные материалы измельчались в шаровой мельнице до остатка на сите 10000 отв/см² не более 3%.

Составы изучаемых масс приведены в таблице 3.

Таблица 3

Составы	Весовое содержание в %/о		
	серпентинит	глина	туфовая лава
М-А . . .	40	30	30
М-Б . . .	50	30	20
М-В . . .	55	30	15
М-Г . . .	60	30	10

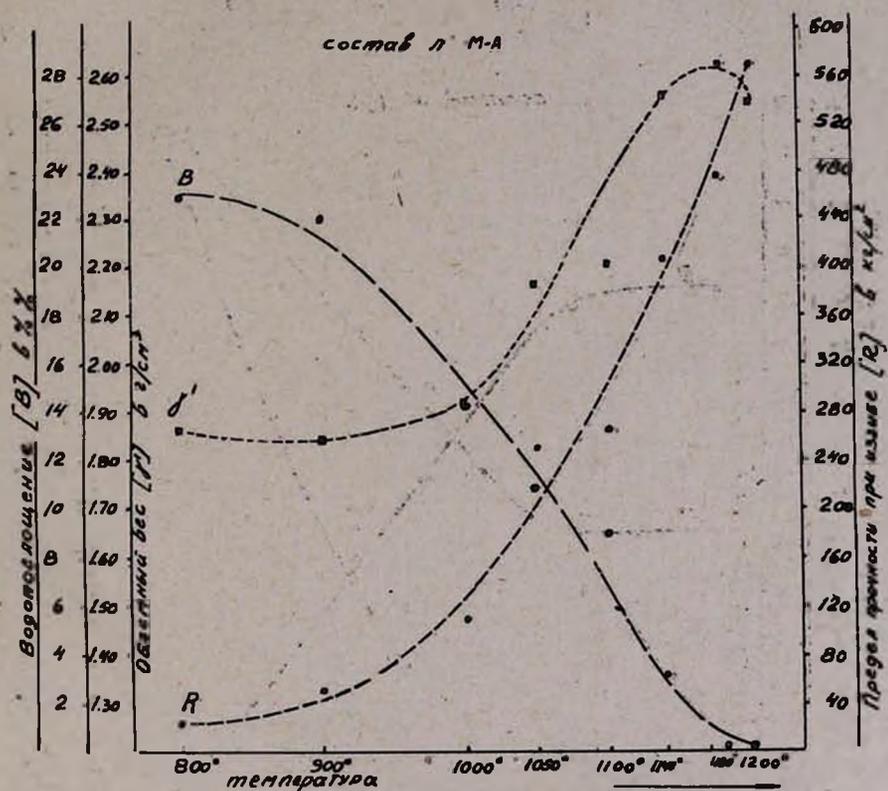


Рис. 4.

Массы приготавливались мокрым помолом в фарфоровой мельнице, с последующим высушиванием шликера. Образцы размером $11 \times 1,2 \times 1,2$ см изготовлялись из массы с влажностью 8%, прессованием при давлении 150 кг/см^2 . После высушивания из каждой массы по 8 штук образцов обжигались при температурах 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1140, 1180, 1200°, с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа.

На рисунках 4—7 приведены результаты испытаний обожженных образцов.

В таблице 4 приведены результаты определения огнеупорностей и интервалов спекания для тех же составов; при этом за температуру спекания принимали температуру, при которой водопоглощение обожженных образцов составляло не более 3—4%.

Таблица 4

Составы	Огнеупорность в °С	Т. спекания в °С	Интервал спекания
М—А . . .	1280	1140	140
М—Б . . .	1300	1140	160
М—В . . .	1310	1180	130
М—Г . . .	1320	1180	140

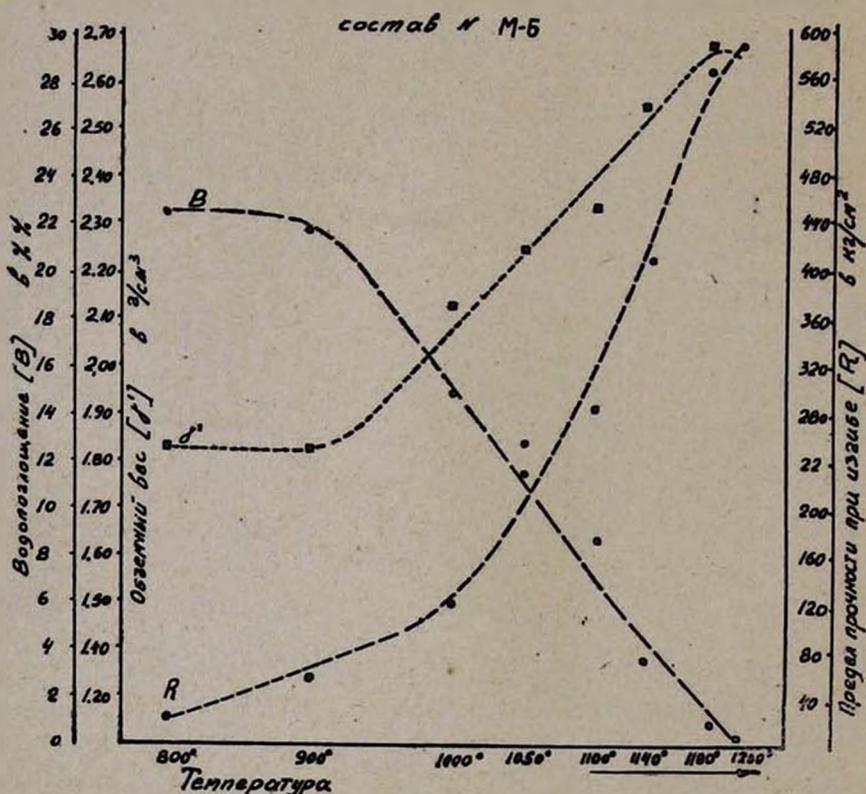


Рис. 5.

Полученные результаты испытаний показывают, что керамические массы, приготовленные на основе серпентинита, после обжига выше 1000° образуют черепок, по своим свойствам соответствующий изделиям строительной керамики.

В соответствии с результатами лабораторных исследований в заводских условиях были изготовлены керамические метлахские плитки на основе шоржинского серпентинита. Практическое значение

этих опытов обуславливается тем, что в республике в ближайшие годы будет организовано производство керамических плиток, в связи с чем представляет интерес изыскание местного сырья для их производства.

Для изготовления плиток была применена масса М—Б (табл. 3), которая по вышеприведенным данным лабораторных исследований ха-

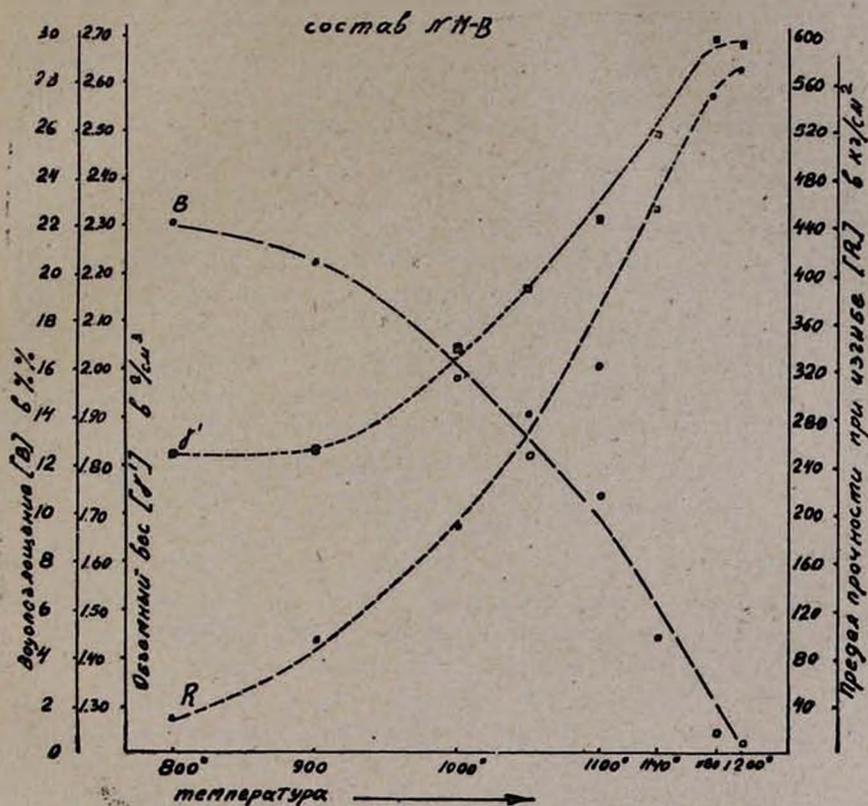


Рис. 6.

рактеризуется как удовлетворительными физико-механическими свойствами обожженной продукции, так и достаточно большим интервалом спекания ($\Delta t = 160^\circ$). Из выбранной массы были отформованы плитки прессованием на гидравлическом прессе при давлении 150 кг/см^2 ; влажность массы в рабочем состоянии была 8% . Размеры плиток $100 \times 100 \times 8 \text{ мм}$.

После естественной сушки в течение двух суток плитки укладывались в капсулы для обжига. Обжиг производился в заводском горне периодического действия. Три капсулы с опытными образцами помещались в горн в разных температурных условиях. Для контроля температуры внутри каждого капсулы помещались соответствующие пирометры. Кроме того, температурный режим горна проверялся платино-родиевой термопарой.

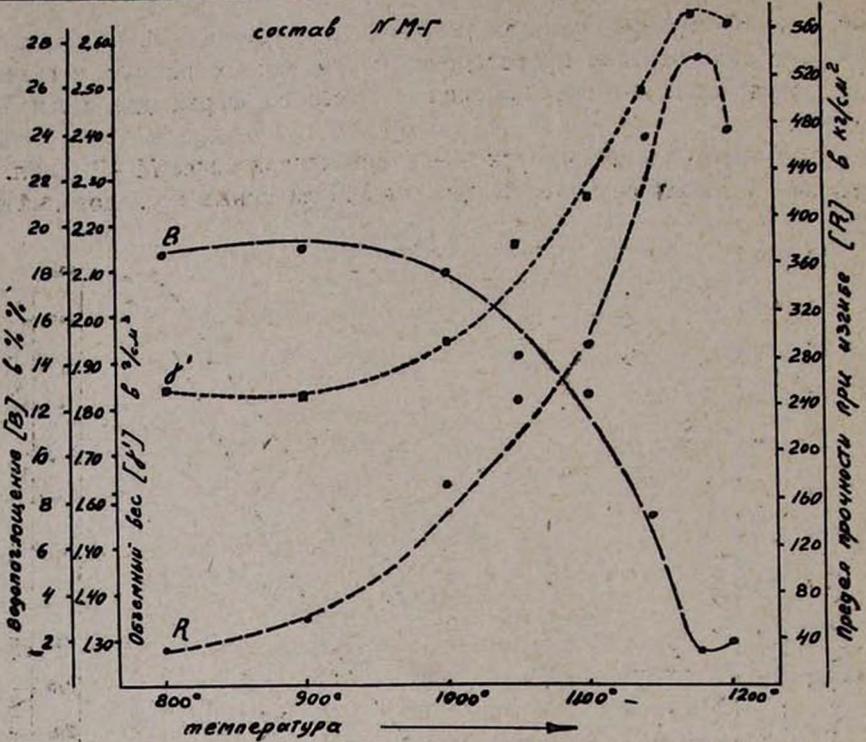


Рис. 7.

Обожженные в заводском горне плитки подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ-6787-53.

Результаты испытаний плиток приведены в таблице 5.

Таблица 5

Вид испытания	Для опытных плиток, обожженных при t. в °C			По ГОСТ-у 6787-53 для 1-го сорта	Для плиток Харьковского завода
	1130	1170	1190		
Сопротивление истиранию (потеря веса в г/см²)	0,01	0,07	0,014	≤ 0,10	—
Водопоглощение в %	2,39	0,81	0,74	≤ 4,0	—
Показатели внешнего вида: отбитые углы, трещины, зазубрины, „мушки“, искривления	нет	нет	нет	не допускаются	—
Предел прочности при ударе ($\frac{кг \cdot см}{см^2}$)	0,06	0,09	0,06	—	0,03
Объемный вес (г/см³)	2,60	2,65	2,64	—	2,52

Для испытаний, не предусмотренных по ГОСТ-у (предел прочности при ударе и объемный вес) для сравнения в одинаковых условиях испытывались плитки Харьковского плиточного завода.

На основании вышеприведенных данных можно сделать следующие выводы:

1) Керамические массы, содержащие 50—60% серпентинита, при обжиге выше 1100° подвергаются спеканию, причем для составов М—В и М—Г спекание происходит при температуре 1180°, а для составов М—А и М—Б с максимальным содержанием туфового порошка спекание наступает при 1140°. Увеличение содержания серпентинита при одновременном уменьшении содержания туфового порошка повышает температуру спекания.

2) Интенсивное уплотнение массы и повышение механической прочности наблюдается при обжиге выше 900°; температурная область обжига колеблется в пределах 1000—1200°. Повышение температуры обжига до 1220° и выше вызывает искривления и последующее вспучивание образцов.

3) В составе керамической массы туфолава играет роль плавня, который способствует спеканию. Спекание легче наступает в массах с максимальным содержанием 20—30% туфолавы.

4) Изученные массы на основе серпентинита при обжиге выше 1000° образуют керамический черепок, физико-механические свойства которого соответствуют свойствам изделий строительной керамики.

5) При обжиге в температурном интервале 1000—1100° образуются продукты, соответствующие керамическим изделиям с пористым черепком; в температурном интервале 1140—1200° образуются продукты, соответствующие каменно-керамическим изделиям.

6) Серпентинит может найти применение в производстве изделий строительной керамики в качестве огнеупорного оттощающего компонента сырьевой смеси.

7) Заводские опыты показали, что опытные керамические (метлахские) плитки, изготовленные на основе шоржинского серпентинита и обожженные в заводском горне периодического действия, по своим физико-механическим свойствам отвечают требованиям ГОСТ-6787-53 на керамические плитки для полов.

8) Испытание опытных плиток, обожженных в заводском горне при разных температурах (1130, 1170 и 1190°), показало, что оптимальные свойства изделий получаются обжигом в температурной области 1130—1170°.

9) Серпентинит может найти промышленное применение для производства изделий строительной керамики в качестве оттощающего компонента сырьевой смеси. Как лабораторными, так и заводскими опытами установлена возможность производства керамических (метлахских) плиток на основе серпентинита.

Խ. Հ. Գեվորգյան և Պ. Ա. Թովմասյան

ԿԵՐԱՄԻԿԱՅՈՒՄ ՇՈՐԺԱՅԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գատարված լաբորատորիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ Շորժայի սերպենտինիտի գործադրության նոր բնագավառներ, այդ թվում ցուլց է տրված, որ նա կարող է գործադրվել կերամիկական արդյունաբերության մեջ՝ որպես հումք կերամիկական սալիկների ստացման համար:

Ուսումնասիրված են սերպենտինիտի փոփոխությունները՝ տարբեր ջերմաստիճաններում թրծելիս:

Սերպենտինիտի, կալի և սուֆի խառնուրդներից գործարանային պայմաններում պատրաստված են կերամիկական սալիկներ: Այդ սալիկների փորձարկումը ցույց է տվել, որ նրանք բավարարում են գոյություն ունեցող ստանդարտի պահանջներին:

ЛИТЕРАТУРА

1. O. N. Andersen, N. L. Bowen, Z. anorg. allg. Chem. 87, 283 (1914).
2. N. L. Bowen, S. F. Schairer, Am. J. Sci. 29, 151 (1935) [C. A. 29, 4250^o (1935)].
3. А. С. Бережной, ЖПХ 6, 800 (1940).
4. А. С. Бережной, Огнеупоры 4, 147 (1955).
5. Е. П. Маркевич. Отчеты Всесоюзного научно-исследовательского института огнеупоров (Харьков) по темам № 75 (1954) и 834 (1955).
6. S. Caillere, Bull. Soc. France Mineral. 59, 163 (1936).
7. А. В. Руднева, Огнеупоры 1, 54 (1939).
8. В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов. Львов 1950.
9. О. П. Мчедлов-Петросян, Огнеупоры, 9, 406 (1950).
10. С. Т. Бадалов, Э. Е. Рабаев, ДАН УзССР 11, 9 (1954).
11. А. И. Нагорный, Е. Д. Соболев, Огнеупоры 2, 81 (1953).
12. П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах. Промстройиздат, Москва 1949.
13. Э. К. Келлер, Э. И. Васелова, Огнеупоры 6, 249 (1951).
14. X. Օ. Գեւորկյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 5—6, 59 (1944).

В. М. Тараян и Л. А. Элиазян

Влияние рН на потенциал ртутного электрода в растворе меркуросоли

Ранее было изучено влияние комплексообразователей и, в частности, роданида на потенциал ртутного электрода в растворах меркуросолей [1]. Последние нашли себе широкое применение в редуктометрии и поэтому необходимо было выяснить также влияние кислотности на потенциал ртутного электрода в указанных растворах.

Известно, что в кислых растворах, где гидролиз меркуросолей еще не имеет места, потенциал ртутного электрода является функцией концентрации меркуроиона. Однако соли ртути легко гидролизуются, поэтому гидролиз начинается уже при сравнительно низких значениях рН, в момент, когда концентрация ионов ртути и гидроксила достигает значения произведения растворимости соответствующей гидроокиси. Так, например, для 0,01 М раствора меркуросоли, гидролиз (теоретически) должен начаться при значениях рН:

$$P_{\text{Hg}_2\text{O}} [\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-24} \quad [2]$$

отсюда

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1,8 \cdot 10^{-24}}{10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-22}; \quad [\text{OH}^-] = 1,35 \cdot 10^{-11}$$

и $\text{pH} \approx 3,10$.

$\text{Hg}_2(\text{OH})_2^+$ весьма неустойчива и равновесие $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ сильно смещено вправо, и поэтому осаждается практически нерастворимая в воде Hg_2O .

Последняя, в свою очередь, постепенно распадается на HgO и металлическую ртуть. При нагревании или интенсивном освещении, а также в присутствии избытка щелочи распад сильно ускоряется*.

Образующаяся при гидролизе окись ртути слабо растворима и поэтому, подобно другим электродам типа металл—окись металла, ртутный электрод в растворе меркуросоли с повышением рН раствора будет менять свой потенциал, т. е. потенциал ртутного электрода станет функцией от рН. Пользуясь известной формулой [3].

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg k_1 [\text{H}^+]^2,$$

* Исходя из вышесказанного, в дальнейших расчетах всюду имеется в виду, что в момент установления равновесия в рассматриваемой системе образуется HgO .

$$\text{где } k_1 = \frac{\text{Пр}_{\text{M}(\text{OH})_2}}{K_w^2} = \frac{\text{Пр}_{\text{Hg}(\text{OH})_2}}{K_w^2}$$

а $\text{Пр}_{\text{HgO}(\text{Hg}^{2+}, 2\text{OH}^-)} = 1,4 \cdot 10^{-26}$ [2] легко рассчитать значение потенциала ртутного электрода в растворе меркуросоли при различной рН (см. табл. 1).

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что с повышением рН должно иметь место повышение восстановительного потенциала меркуросолей.

По-видимому аналогичным путем рассчитаны данные [4], на основании которых построена диаграмма, выражающая зависимость потенциала ртутного электрода от рН в растворах ртути-меркуросолей (см. рис. 1).

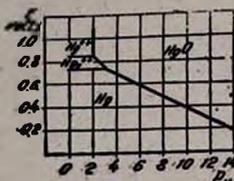


Рис. 1. Влияние рН на потенциал ртутного электрода (по Шарло).

Экспериментальных измерений упомянутых величин в литературных источниках обнаружить не удалось и поэтому целью настоящей работы является исследование влияния рН на потенциал ртутного электрода в растворах меркуросолей. Определение окислительно-восстановительного потенциала производилось на потенциометре ППТВ-1 с помощью ртутного электрода. Для этого на дно небольшого сосуда, в котором производились измерения, была налита возогнанная ртуть. Для контакта в ртуть была опущена платиновая проволока. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Измерения рН производились с помощью того же потенциометра, стеклянным электродом (стекло Мак-Иннеса). Внутренний хлорсеребряный электрод был приготовлен согласно Пчелину [5]. В качестве нуля-инструмента был использован стрелочный гальванометр ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6}$ А). В цепь со стеклянным электродом включался усилитель с лампой типа 6Ж—1ж.

К исследуемому 0,06 н. раствору меркуронитрата (содержащему 0,06 г экв. HNO_3 на л) из бюретки добавлялся 1,0 н. раствор NaOH . После каждого добавления, по достижении постоянного значения измерялся потенциал как ртутного, так и стеклянного электрода.

Система не термостатировалась, так как для аналитических целей значения потенциала обычно отмечают с точностью до единицы во втором знаке.

Измерения производились в интервале значений рН 2—8. Образование черного осадка, содержащего смесь окиси ртути и металлическую ртуть, наблюдалось при значениях рН ≈ 3 , после чего равновесие устанавливалось очень медленно. Полученные данные сопоставлены с теоретически ожидаемыми* (см. табл. 1) и приведены в виде графика на рисунке 2.

* Для 0,06 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ гидролиз, согласно теории, должен начаться при значении рН $\approx 2,74$. Поэтому для всех значений рН $< 2,74$ потенциал ртутного электрода был рассчитан согласно формуле:

Таблица 1

Зависимость потенциала ртутного электрода от pH ($t = 20^\circ$)

pH	Потенциал ртутного электрода		Отклонение от теории
	практические значения	теоретические расчетные значения	
1,93	0,75	0,75	—
2,20	0,75	0,75	—
2,40	0,75	0,75	—
2,89	0,73	0,75	-0,02
3,16	0,72	0,73	-0,01
3,25	0,70	0,72	-0,02
4,23	0,68	0,67	+0,01
5,27	0,63	0,60	+0,03
5,88	0,61	0,58	+0,03
6,60	0,60	0,53	+0,07
6,80	0,58	0,51	+0,07
7,00	0,57	0,50	+0,07
7,85	0,54	0,45	+0,09

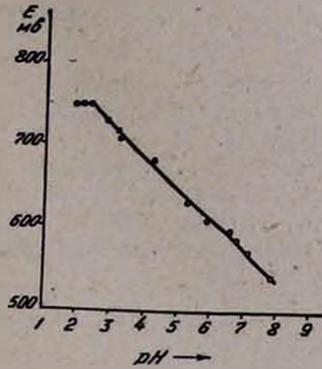


Рис. 2. Влияние pH на потенциал ртутного электрода.

Из вышеприведенного следует, что повышением pH также можно вызвать увеличение восстановительных свойств меркуросолей. Следовательно, меркуросоли могут быть применены в качестве восстановителей в щелочной среде

при восстановлении окислителей, потенциал которых не зависит от pH, как, например, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Ереванский государственный университет

Поступило 15 I 1958

Վ. Մ. Շառալյան և Լ. Ս. Էլիսայան

ՄԵՐԿՈՒՐՈՒԷԼԵՐԻ ԼՈՒՇՈՒՅՅՆԵՐՈՒՄ ՍՆԴԻԿԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԿԱԽՈՒՍԸ ՔՔՎՈՒՅՑՈՒՆԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մերկուրոսոլի լուծույթներում սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալի կախումը թթվությունից տեսական և գործնական հետազոտություն է ներկայացնում:

Ներկա հոդվածում բերվում են տարբեր pH ունեցող լուծույթներում սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալի փորձնական հետազոտության արդյունքները:

pH-ի չափումն իրագործված է ապակյա էլեկտրոդով, միաժամանակ գրանցելով սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալը: Չափման սահմաններն են՝ pH 2-ից 8-ը:

Սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալը փոփոխվում է 0,75 վ. մինչև 0,54 վ.:

$$E_x = 0,80 + \frac{0,0591}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$$

Для значений pH > 2,74 эта формула была заменена вышеупомянутой:

$$E_x = 0,86 + \frac{0,0591}{2} \lg K_1 [H^+]^2$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Заводская лаборатория XIX, 639 (1953).
2. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, Москва, 1947, стр. 103.
3. И. М. Кольтгоф, Г. А. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. ИЛ, Москва, 1947, стр. 134.
4. G. Charlot, *Analytica Chlm. Acta* 2, 156 (1948).
5. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов (pH). Гизлегпром, Москва, 1955, стр. 126.

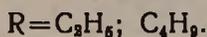
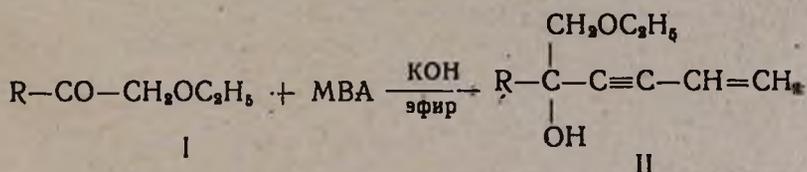
С. А. Вартанян и В. Н. Жамагорцян

Химия винилацетилена

Сообщение VIII. Синтез и превращения винилацетиленовых спиртов, содержащих α -алкоксильные группы

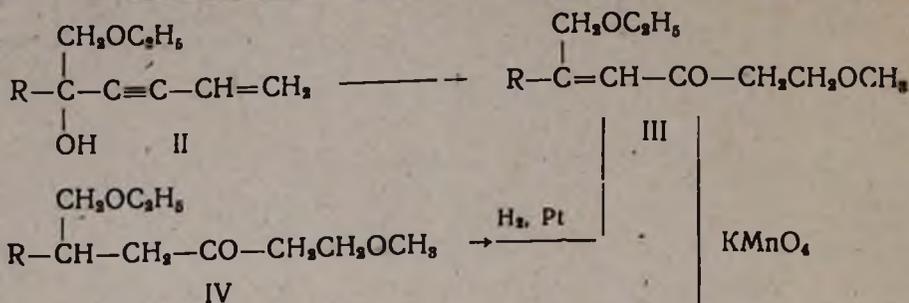
В предыдущих работах авторы настоящей статьи совместно с Назаровым провели исследование по синтезу и превращениям винилацетиленовых спиртов, содержащих алкоксильную группу в β -положении [1]. Представляло интерес синтезировать также винилацетиленовые спирты, содержащие алкоксильную группу в α -положении и изучить их превращения.

Исходными продуктами для настоящей работы являлись α -алкоксикетоны, получаемые из нитрилов алкоксиуксусных кислот [2]. В качестве исходных алкоксикетонов нами были выбраны этилэтоксиметил- и бутилэтоксиметилкетоны (I). В противоположность β -алкоксикетонам α -алкоксикетоны гладко конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире по методу Фаворского, и образуют α -алкоксивинилэтинилкарбинолы (II).



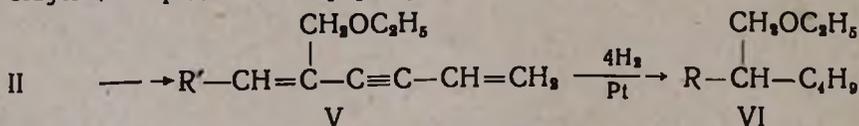
α -Алкоксивинилацетиленовые спирты (II), аналогично другим винилацетиленовым спиртам, при нагревании в растворе метанола в присутствии сернистой ртути изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны, которые в условиях опыта присоединяют одну молекулу метанола и дают β, γ -диалкоксикетоны (III).

Структура β, γ -диалкоксикетонов доказана окислением и гидрированием: при гидрировании поглощают одну молекулу водорода и дают соответствующие предельные диалкоксикетоны (IV), а при окислении получается β -метоксипропионовая кислота и исходный α -алкоксикетон (I).



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_4\text{H}_9$

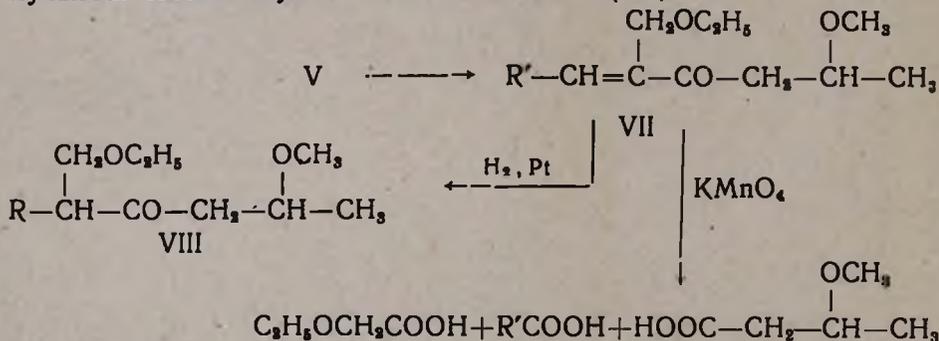
α -Алкоксивинилацетиленовые спирты (II) при нагревании с 55%-ной серной кислотой дегидратируются в соответствующие алкоксидиены (V). Последние при стоянии быстро полимеризуются, превращаясь в стеклообразную прозрачную массу. При гидрировании этих диенов (V) они поглощают четыре молекулы водорода и образуются соответствующие предельные эфиры (VI):



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_4\text{H}_9$.

$\text{R}'=\text{CH}_3; \text{C}_3\text{H}_7$.

При гидратации тех же диенов в растворе 90%-ного водного метанола в присутствии сернистой ртути и серной кислоты получают соответствующие диалкоксикетоны (VII).



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9; \text{R}'=\text{CH}_3; \text{C}_3\text{H}_7$.

Строение диалкоксикетонов (VII) доказано путем окисления с помощью марганцевокислого калия, при котором получают соответствующие кислоты. При гидрировании диалкоксикетонов в растворе спиртов в присутствии платинового катализатора они поглощают одну молекулу водорода и дают соответствующие диалкоксикетоны (VIII).

Все вышеописанные предельные и непредельные алкоксикетоны с 2,4-динитрофенилгидразином кристаллических производных не дают.

Экспериментальная часть

Синтез этоксиметилбутилкетона (I, R=C₄H₉). Из 36 г магния и 145 г хлористого бутила приготовлен реактив Гриньяра в 500 мл сухого эфира. При температуре от 0 до 5° в течение 4-х часов прибавлено 110 г нитрила этоксиуксусной кислоты. После прибавления нитрила перемешивание продолжалось еще 2 часа при комнатной температуре. Гидролиз проведен 8%-ной соляной кислотой (700 мл). Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 102 г этоксиметилбутилкетона с т. кип. 77—79° при 10 мм; n_D^{20} 1,4187; d_4^{20} 0,8848. MR_D найдено 41,18; вычислено 40,80.

Найдено %: С 66,81; 66,48. Н 11,20; 11,30

C₈H₁₆O₂. Вычислено %: С 66,66 Н 11,11

2,4-Динитрофенилгидразон этого кетона плавится при 75—76° (из спирта).

Синтез этилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола (II, R=C₂H₅). В литровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено 70 г едкого кали и 500 мл абсолютного эфира. Через трубку, достигающую до дна колбы, при интенсивном перемешивании пропущено около 100 мл винилацетилена, а через капельную воронку в течение трех часов прибавлено 90 г этилэтоксиметилкетона (I, R=C₂H₅). Температура реакции поддерживалась —5°С. После прибавления кетона и пропускания винилацетилена реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 8 часов. Затем реакционная смесь обработана 100 мл воды, отделен эфирный слой, а водный слой экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован разбавленной соляной кислотой, высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 94 г этилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола в виде прозрачной бесцветной жидкости; т. кип. 75—76° при 3 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9327. MR_D найдено 50,63; вычислено 49,07.

Найдено %: С 71,33; 71,06; Н 9,81; 9,61

C₁₀H₁₈O₂. Вычислено %: С 71,42; Н 9,51

Синтез бутилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола (II, R=C₄H₉) осуществлен аналогичным образом; взято 80 г порошкообразного едкого кали и 500 мл сухого эфира, пропущено около 100 мл винилацетилена и прибавлено 99 г бутилэтоксиметилкетона (I, R=C₄H₉). Получено 110 г бутилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола; т. кип. 129° при 19 мм; n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 0,9126. MR_D найдено 60,04; вычислено 58,32.

Найдено %: С 73,23; Н 10,30

C₁₂H₂₀O₂. Вычислено %: С 73,47; Н 10,20.

Гидрирование этилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола. 3,2 г свежеперегнанного карбинола (II R=C₂H₅) в растворе 10 мл этилового спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Гидрирование происходило в течение 40 часов. Водорода поглотилось 1,4 л вместо 1,37 л по теории. Получено 2,5 г этилэтоксиметилбутилкарбинола; т. кип. 85—86° при 10 мм, n_D^{20} 1,4302; d_4^{20} 0,8730. MR_D найдено 51,49, вычислено 51,55.

Найдено %: С 69,01; 68,88; Н 13,05; 13,02
 C₁₀H₂₂O₂. Вычислено %: С 68,96; Н 12,64.

Гидрирование бутилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола. 3 г свежеперегнанного карбинола (II, R=C₄H₉) гидрировались в присутствии платинового катализатора. Водорода поглотилось 1,1 л; теоретически требуется 1,107 л. Получено 2,5 г дибутилэтоксиметилкарбинола в виде прозрачной жидкости с т. кип. 108—109° при 11 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8608; MR_D найдено 61,23; вычислено 60,78.

Найдено %: С 71,42; Н 13,07
 C₁₂H₂₆O₂. Вычислено %: С 71,28; Н 12,87.

Изомеризация этилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола. Смесь 18 г свежеперегнанного карбинола (II R=C₂H₅) 90 г метанола, 2,5 г сернокислой ртути и небольшого количества пирогаллола нагревалась на водяной бане при 30° в течение 3-х часов. Избыток метанола перегнан в небольшом вакууме на водяной бане при 40°. Продукт реакции обработан раствором соды и экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 13,5 г 1-метокси-5-этоксиметил-4-гептен-3-она (III, R=C₂H₅) с т. кип. 106—108° при 4 мм; n_D^{20} 1,4548; d_4^{20} 0,9625. MR_D найдено 56,38; вычислено 55,83.

Найдено %: С 66,67; 66,04; Н 10,80; 10,30
 C₁₁H₂₀O₂. Вычислено %: С 66,00; Н 10,00.

Изомеризация бутилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола осуществлена вышеописанным методом. Взято 20,6 г карбинола (II R=C₄H₉) 73 г перегнанного метанола, 1,2 г сернокислой ртути и 0,005 г пирогаллола; нагревалось на водяной бане при 36°. Получено 18 г 1-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-3-она (III, R=C₄H₉) с т. кип. 131—132° при 7 мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9411. MR_D найдено 66,37; вычислено 65,06.

Найдено %: С 68,28; 68,15; Н 10,71; 10,47
 C₁₃H₂₄O₂. Вычислено %: С 68,42; Н 10,52.

Гидрирование 1-метокси-5-этоксиметил-4-гептен-3-она. 3 г свежеперегнанного метоксикетона (III R=C₂H₅) растворены в 10 мл этилового спирта и прогидрированы в присутствии окиси платины. Гидрирование произошло очень быстро, в течение 40 минут;

поглотилось 400 мл водорода вместо 360 мл рассчитанного. Получено 2,6 г 1-метокси-5-этоксиметилгептан-5-она (IV, $R=C_2H_5$) в виде бесцветной подвижной жидкости; т. кип. $82-84^\circ$ при 2 мм. n_D^{20} 1,4330, d_4^{20} 0,9354. MR_D найдено 56,15; вычислено 56,30.

Найдено %: С 65,15; Н 11,16
 $C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 65,34; Н 10,88.

Окисление 1-метокси-5-этоксиметил-4-гептен-3-она. К смеси 11,5 г кетона (III $R=C_2H_5$) и 200 мл воды, при интенсивном перемешивании в течение 10 часов по порциям прибавлено 28 г мелко растертого перманганата калия; смесь оставлена на ночь, а на следующий день отфильтрована. Окись марганца два раза промыта горячей водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор солей органических кислот упарен досуха на водяной бане, остаток обработан концентрированной соляной кислотой. Кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Получено 1,5 г метоксипропионовой кислоты; т. кип. $100-102^\circ$ при 11 мм, n_D^{20} 1,4180 и 0,8 г муравьиной кислоты; т. кип. $98-99^\circ$ при 680 мм (проверено каломелью).

Из нейтральных продуктов получен 1 г этилэтоксиметилкетона (I $R=C_2H_5$) с т. кип. 70° при 40 мм; n_D^{22} 1,405; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при $144-145^\circ$ (из спирта); проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

Гидрирование 1-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-3-она. 3,5 г свежеперегнанного кетона (III $R=C_4H_9$) гидрировались в присутствии платинового катализатора, в растворе 10 мл этилового спирта. Для гидрирования одной двойной связи требуется 370 мл водорода; поглотилось 400 мл. Получено 2,5 г 1-метокси-5-этоксиметилнонан-3-она (IV, $R=C_4H_9$); т. кип. $120-121^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9150; MR_D найдено 66,13; вычислено 65,53.

Найдено %: С 67,70; 68,08; Н 11,53; 11,64
 $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 67,82; Н 11,30.

Окисление 1-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-3-она. 11 г кетона (III, $R=C_4H_9$) растворены в 200 мл воды. При интенсивном перемешивании по порциям прибавлено 23 г порошкообразного перманганата калия. Далее обработано как описано выше, в опыте окисления. Из нейтральных продуктов получен бутилэтоксиметилкетон (I $R=C_4H_9$); т. кип. $74-75^\circ$ при 10 мм; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при $73-75^\circ$ (из спирта) и не дает депрессии с известным образцом.

Из кислых продуктов выделена метоксипропионовая кислота, т. кип. 199° при 675 мм; n_D^{20} 1,4180.

Дегидратация этилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола. Смесь 80,5 г карбинола (II $R=C_2H_5$), 80,5 г 55%-ной серной кислоты и

0,005 г пирогаллола при сильном перемешивании нагревалась на водяной бане при 57—60° в течение 2,5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт раствором соды, затем водой и высушен сульфатом магния. Получено 57 г 5-этоксиметил-1,5-гептадиен-3-ина (V , $R' = CH_3$) в виде желтой подвижной жидкости с т. кип. 68—70° при 3 мм; n_D^{20} 1,4947; d_4^{20} 0,8957. MR_D найдено 48,84; вычислено 47,09.

Найдено %: С 78,02; 77,89; Н 9,48; 9,60
 $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33.

По-видимому, вследствие присоединения кислорода процент углерода уменьшается, однако при дальнейшем гидрировании данные хорошо совпадают с теоретическими.

Дегидратация бутилэтоксиметилвинилэтинилкарбинола. Взято 44,4 г карбинола (II $R = C_4H_9$), незначительное количество пирогаллола и 44,4 г 55%-ной серной кислоты; в течение 2 часов нагревалось на водяной бане при 56—58°. Реакция проводилась как описано выше. Получено 25,4 г 5-этоксиметил-1,5-нонадиен-3-ина (V , $R' = C_3H_7$) с т. кип. 80° при 3 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,8722; MR_D найдено 59,30; вычислено 56,32.

Найдено %: С 79,93; 78,25; Н 10,17; 10,12
 $C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,89; Н 10,11.

Вследствие присоединения кислорода к диенину уменьшается процент углерода. Данные анализа после гидрирования хорошие.

Гидрирование 5-этоксиметил-1,5-гептадиен-3-ина. 2,5 г свежеперегнанного диенина (V , $R' = CH_3$) гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Водорода поглощено 1,6 л (сколько и требовалось по теории). Гидрирование прошло в течение 40 часов. Получено 2,2 г 3-этоксиметилгептана (VI $R = C_3H_7$); т. кип. 63° при 12 мм; n_D^{20} 1,4152; d_4^{20} 0,7890. MR_D найдено 50,14; вычислено 50,02.

Найдено %: С 76,07; Н 14,10
 $C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: С 75,95; Н 13,92.

Гидрирование 5-этоксиметил-1,5--нонадиен-3-ина. 2,5 г свежеперегнанного диенина (V $R' = C_3H_7$) гидрировались в присутствии окиси платины в растворе 10 мл этилового спирта. Водорода поглощено 1,4 л; теоретически для гидрирования двух двойных и одной тройной связей требуется 1,34 л. Получено 1,8 г 5-этоксиметилнонана (VI $R = C_4H_9$) с т. кип. 85° при 11 мм; n_D^{20} 1,4242, d_4^{20} 0,8016; MR_D найдено 59,22; вычислено 59,26.

Найдено %: С 77,09; 76,85; Н 14,05; 13,73
 $C_{12}H_{26}O$. Вычислено %: С 77,41; Н 13,97.

Гидратация 5-этоксиметил-1,5-гептадиен-3-ина. Смесь 57 г диенина (V $R' = CH_3$), 340 г 90%-ного метанола, 2 мл серной кислоты, 3 г сернокислой ртути и 0,005 г пирогаллола перемешивалась при 63—65° в течение 6 часов. При этом прибавлено еще 2 г сернокислой ртути. Избыток метанола перегнан в небольшом вакууме на водяной бане при 40°. Реакционная масса обработана раствором соды и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 33 г 2-метокси-5-этоксиметил-5-пентен-4-она (VII, $R' = CH_3$); т. кип. 89—90° при 4 мм; n_D^{20} 1,4699; d_4^{20} 0,9857. MR_D найдено 56,61; вычислено 55,83.

Найдено %: С 65,90; 66,15; Н 9,65; 9,57

$C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 66,00 Н 10,00.

Окисление 2-метокси-5-этоксиметил-5-пентен-4-она. К смеси 10,4 г кетона (VII, $R' = CH_3$) и 200 мл воды, при интенсивном перемешивании и охлаждении водой, в течение 10 часов прибавлено 26,2 г порошкообразного марганцевокислого калия. Далее обработано обычным способом. Из раствора солей органических кислот после соответствующей обработки получено:

I фр. 55—56° при 100 мм 1 г

II фр. 95—98° при 12 мм 1,2 г

III фр. 99—100° при 12 мм 1,1 г.

I фракция представляет собой уксусную кислоту; т. кип. 114—115° при 680 мм. Получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 65,60

$C_2H_3O_2 Ag$. Вычислено %: Ag 65,26.

II фракция представляет собой этоксиуксусную кислоту [3]; т. кип. 95—96° при 12 мм, n_D^{20} 1,4110. Получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 51,60

$C_4H_7O_3 Ag$. Вычислено %: Ag 51,18.

III. фракция представляет собой метоксимасляную кислоту [4]; т. кип. 200° при 680 мм; n_D^{20} 1,4238. Нейтральные продукты не получены.

Гидратация 5-этоксиметил-1,5-нонадиен-3-ина. Смесь 64 г диенина (V $R' = C_3H_7$), 255 г 90%-ного метилового спирта, 2 мл серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 0,005 г пирогаллола, при перемешивании, кипятилась в течение 7 часов. Далее реакция проводилась как описано в предыдущем опыте. Получено 30 г 2-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-4-она (VII $R = C_3H_7$); т. кип. 105—106° при 2 мм n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 0,9639. MR_D найдено 65,70; вычислено 65,06.

Найдено %: С 68,21; 68,72; Н 9,86; 10,31

$C_{13}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 68,42; Н 10,52.

Окисление 2-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-4-она. К смеси 13 г кетона и 200 мл воды, при интенсивном перемешивании и частичном охлаждении, в течение 12 часов прибавлено 28 г порошкообразного марганцевокислого калия, затем обработано способом, описанным выше. Из раствора солей органических кислот получено:

- I фр. 75—79° при 12 мм 1 г
 II фр. 79—95° при 12 мм 1,3 г
 III фр. 95—102° при 12 мм около 1 г.

I фракция представляет собой масляную кислоту; т. кип. 155—158° при 680 мм. Получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 55,7
 $C_4H_7O_3Ag$. Вычислено %: Ag 55,38.

II фракция представляет собой этокснуксусную кислоту [3]; т. кип. 190—191° при 680 мм; n_D^{20} 1,409. Получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 50,91
 $C_4H_7O_3Ag$. Вычислено %: Ag 51,18.

III фракция представляет собой β -метоксимасляную кислоту [4]; т. кип. 200—202° при 680 мм; n_D^{20} 1,4229. Получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 47,37
 $C_5H_9O_3Ag$. Вычислено %: Ag 48,00.

Из нейтральных продуктов получено около 2 г кетона (VII, $R' = C_3H_7$), т. кип. 100—105° при 3 мм; n_D^{20} 1,465.

Гидрирование 2-метокси-5-этоксиметил-5-пентен-3-она. 3,1 г свежеперегнанного кетона (VII, $R' = CH_3$) гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Водорода поглотилось 0,4 л вместо 0,37 л, рассчитанного по теории. Получен 2-метокси-5-этоксиметилпентан-4-он (VIII $R = C_3H_7$); т. кип. 90—92° при 11 мм; n_D^{20} 1,4309; d_4^{20} 0,9326. MR_D найдено 56,07; вычислено 56,29.

Найдено %: C 65,45; 65,01. H 10,70 ; 10,57
 $C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 65,34; H 10,88.

Гидрирование 2-метокси-5-этоксиметил-5-нонен-4-она. 3 г свежеперегнанного кетона (VII, $R' = C_3H_7$) гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Через 45 минут гидрирование закончилось. Поглотилось требуемое количество водорода (0,31 л). Получено 2,3 г 2-метокси-5-этоксиметил-

нонан-4-она (VIII, $R=C_4H_9$); т. кип. $90-93^\circ$ при 2 мм, n_D^{20} 1,4436; d_4^{20} 0,9231. MR_D найдено 66,13; вычислено 65,53.

Найдено %: С 67,88; 68,10; Н 10,93; 10,70
 $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 67,82; Н 11,30.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -алкоксикетоны конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире.
2. Разработан общий метод синтеза винилацетиленовых спиртов, содержащих алкоксильные группы в α -положении.
3. Установлено, что α -алкоксивинилацетиленовые спирты при нагревании в растворе метанола в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в соответствующие алкоксидивинилкетоны.
4. При нагревании α -алкоксивинилацетиленовых спиртов с 50—60%-ной серной кислотой они дегидратируются в алкоксидиеныны.
5. Показано, что диеныны, содержащие алкоксильную группу в α -положении от двойной связи, легко гидратируются при нагревании в растворе водного метанола в присутствии сернокислой ртути.

Химический институт
 АН АрмССР

Поступило 7 V 1957

Ս. Հ. Վարդաճյան և Վ. Ն. Ժամազորձյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում VIII. α -Ալկոքսի խումբ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ հոդվածներում [1] նկարագրված են β -ալկոքսի խումբ պարունակող վինիլէթիլիլային կարբինոլների սինթեզը և փոխարկումները: Հետաքրքիր էր սինթեզել նաև ալիպտիկ վինիլէթիլիլային կարբինոլներ, որոնց մեջ ալկոքսի խումբը գտնվեր α -դիրքում:

Այս աշխատանքի համար որպես ելանյութ վերցված են էթիլէթոքսիմեթիլ- և բուտիլէթոքսիմեթիլկետոնները [1], որոնք ստացվում են ալկոքսիլքացախաթթվի նիտրիլից [2]:

Ի տարբերություն β -ալկոքսիկետոնների՝ α -ալկոքսիկետոնները ֆավորսկու եղանակով հեշտությամբ կոնդենսվում են վինիլացետիլենի հետ, առաջացնելով α -ալկոքսիվինիլէթիլիլային կարբինոլներ [1]: Վերջիններս, ուրիշ վինիլացետիլենային սպիրտների նման, մեթիլային սպիրտում, սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս ենթարկվում են իզոմերացման, առաջացնելով համապատասխան դիվինիլկետոններ, որոնք փորձի պայմաններում միացնում են մեկ մոլ մեթիլային սպիրտ, տալով β , γ -դիալկոքսիկետոններ [III]: β , γ -Դիալ-

կօքսիկետոնների կառուցվածքն ապացուցված է օքսիդացմամբ և հիդրոմով-հիդրելիս կլանում են մեկ մոլ ջրածին և առաջացնում համապատասխան հազեցած դիալկօքսիկետոններ (IV) իսկ օքսիդացնելիս տալիս են β -մեթօքսիպրոպիոնական թթու և համապատասխան ելանյութ α -ալկօքսիկետոնները (I):

α -Ալկօքսիվինիլացետիլենային սպիրտները 55⁰/₁₀₀-ոց ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, տալով համապատասխան ալկօքսիդիեններ (V): Վերջիններս հիդրելիս կլանում են չորս մոլ ջրածին, առաջացնելով համապատասխան հազեցած եթերներ (VI), իսկ 90⁰/₁₀₀-ոց մեթիլային սպիրտում ծծմբական թթվի և սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացնելիս տալիս են համապատասխան դիալկօքսիկետոններ (VII): Կալիումի պերմանգանատով սրանց օքսիդացնելիս ստացվում են համապատասխան թթուները, իսկ պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են մեկ մոլ ջրածին, տալով համապատասխան հազեցած դիալկօքսիկետոնները (VIII):

Վերը նկարագրված բոլոր հազեցած ու չհազեցած ալկօքսիկետոնները 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ բյուրեղային ածանցյալներ չեն տալիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1582, 1829 (1950); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 24, 1953 (1954); 25, 109 (1955).
2. N. E. Rigler, H. R. Henze, J. Am. Chem. Soc. 58, 474 (1938).
3. B. Rothstein, Bull. Soc. Chim. Fr. 51, 838 (1932).
4. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 633.

В. Г. Мхитарян

Действие 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) на процесс окисления жиров

Сообщение III

Изучая действие хлоропрена на животный организм мы пришли к выводу, что хлоропрен способствует окислению ряда легко окисляемых веществ. Было установлено, что в организме под действием хлоропрена заметно уменьшается количество аскорбиновой кислоты [1], адренэргических веществ, а также восстановленного глутатиона и соответственно повышается содержание их окисленной формы [2]. В дальнейшем нам удалось показать в опытах *in vitro* окисляющее действие хлоропрена на рибофлавин и каротиноиды [3].

Ряд исследований, посвященных нами изучению действия хлоропрена на активность тиоловых ферментов, позволили нам заключить, что в некоторых органах заметно снижается активность сукциндегидразы, аденозинтрифосфатазы, холинэстеразы, ксантиноксидазы и др., что, по-видимому, обуславливается окислением сульфгидрильных групп тиоловых ферментов.

Результаты вышеуказанных исследований, а также литературные данные о некоторых химических свойствах хлоропрена дали нам основание полагать, что токсическое действие хлоропрена на организм обусловлено не только хлором, имеющимся в молекуле, но и сопряженной системой двойных связей, которая способна легко окисляться и образовывать перекиси.

Керн, Иоскуч и Вольфрам [4] показали, что с целью получения свободного от перекисей хлоропрена необходимо производить его перегонку в атмосфере азота и хранить его в запаянных трубках. Перекиси хлоропрена ими не были изолированы вследствие их нестойкости.

Перекиси хлоропрена обладают способностью окислять такие антиоксиданты, как фенил-2-нафтиламин, пирогаллол, тиофениламин и т. п. Фермер с сотрудниками [5] установил образование гидроперекисей при окислении изопренового каучука, а также сквалена.

Как неоднократно подчеркивалось Бахом, автоокислация через первичное образование перекисей свойственна ненасыщенным соединениям. Перекисная теория Баха-Энглера нашла полное подтверждение в многочисленных экспериментальных фактах.

В вышедшей сравнительно недавно монографической работе Найтрем [6] показал, что окисленный и неокисленный хлоропрен (пере-

гнанный в атмосфере чистого азота и хранившийся в запаянных ампулах) неодинаково токсичны. Его опыты на белых крысах показали, что окисленный хлоропрен в 4 раза токсичнее неокисленного.

По литературным данным [7] ряд ненасыщенных соединений оказывает воздействие на самоокисление жиров. Особый интерес представляет их превращение в мощные прооксидантные системы, когда они сочетаются с ионами меди, железа, кобальта и т. п.

Приведенные факты побудили нас изучить действие как самого хлоропрена, так и его сочетаний с ионами меди на окисление жиров.

Наши опыты были поставлены с рыбьим жиром и хлопковым маслом. В ходе этих исследований было обнаружено, что под действием хлоропрена и особенно при сочетании его с ионами меди происходит заметное изменение вязкости хлопкового масла и, особенно, рыбьего жира. Исходя из этого мы заинтересовались также вопросом применения хлоропрена в небольших количествах для приготовления олифы из невысыхающих масел, что безусловно представляет определенный практический интерес.

Нам удалось найти в доступной нам литературе лишь несколько патентных заявок и одну работу Дринберга, Фундылера и Аветовой [8] о сополимеризации хлоропрена с подсолнечным маслом, причем в этих опытах соотношение реагирующих компонентов колебалось в значительно больших пределах и количество хлоропрена в реакционной смеси составляло от 5 до 30%. Им удалось найти соответствующие условия для сополимеризации хлоропрена как с сырым, так и с окисленным подсолнечным маслом и выделить сополимеры с различным содержанием хлоропрена.

Экспериментальная часть

В плоскодонные колбы емкостью в 200 мл вносилось по 60 мл рыбьего жира (дельфиний), имеющего следующие константы: иодное число 92,05, кислотное число—1,63, перекисное число 0,89, p_D^{20} 1,4754. Первая колба служила контролем. В остальные колбы прибавлялся свежеперегнаный (не в атмосфере азота) хлоропрен с температурой кипения 59°, в количествах от 0,2 до 2,0 мл. В некоторые колбы одновременно с хлоропреном добавлялся также раствор $CuSO_4$. Во избежание внесения излишка воды в реакционные смеси нами употреблялся концентрированный раствор $CuSO_4$ из расчета 1 мг Cu в 0,1 мл раствора. В одной колбе к рыбьему жиру был добавлен только раствор $CuSO_4$. Колбы плотно закрывались корковой пробкой и хранились в термостате при 25°. Для устранения побочного влияния света, значительно ускоряющего процесс самоокисления жиров, колбы хранились в темноте.

Ежедневно через колбы пропускался высушенный серной кислотой кислород в течение двух минут, со скоростью 80—100 пузырьков в минуту, после чего колбы плотно закрывались и взбалтывались в течение 5 минут.

Через определенные промежутки времени из каждой колбы брались пробы для определения иодного и кислотного чисел и, особенно, перекисного индекса, ибо характеристика порчи жира лучше всего может быть основана на определении перекисей, так как они образуются в жирах раньше других окисленных соединений и могут превращаться в активные радикалы— „инициаторы“ и катализировать процесс окисления жиров.

Иодное и кислотное числа определялись по общепринятой методике; перекисное число определялось по методу Дроздова и Стариковой в модификации Стариковой [9], как наиболее точной: в колбу с притертой пробкой вносится навеска жира около 1 г и приливается 5—7 мл хлороформа. К полученному раствору жира в хлороформе добавляется 3,5 мл серноокислого пиридина, смесь перемешивается и прибавляется 1 мл почти насыщенного раствора иодистого калия, встряхивается и оставляется стоять на 4 минуты (время реакции 5 минут). По истечении пяти минут в колбу прибавляется 50 мл воды и избыток 0,01 н. раствора тиосульфата, колба закрывается пробкой и энергично встряхивается, в результате чего водный слой смеси обесцвечивается. Избыток тиосульфата оттитровывается 0,01 н. раствором иода в присутствии 1 мл 1% раствора крахмала. Параллельно ставится слепой опыт. Перекисное число жира выражается в мл 0,01 н. тиосульфата на 1 г жира.

Как видно из данных таблицы 1, рыбий жир в присутствии хлоропрена подвергается заметным изменениям, особенно при увеличении количества хлоропрена. При сопоставлении полученных данных видно, что в рыбьем жире уже под действием 0,2 мл хлоропрена происходят некоторые изменения по сравнению с контролем; так, если в контрольном опыте на тридцатый день опыта перекисное число составляет 26,45, а кислотное—3,02, то в опыте, где количество добавленного хлоропрена составляло 0,2 мл, перекисное число было равно 43,74 (повышение на 65%), а кислотное—4,98. Соответственно отмечается уменьшение иодного числа.

Увеличение количества хлоропрена до 2,0 мл на 60 мл рыбьего жира приводит к еще большему накоплению перекисей и на тридцатый день опыта перекисное число доходит до 66,33, увеличиваясь по сравнению с контролем на 155%. Определенный интерес представляют данные, полученные на пятый день опыта, где количество перекисей, по сравнению с контролем, повышается примерно в 10 раз. Так, если в контрольном опыте перекисное число составляет всего 1,41, то в опыте, где количество хлоропрена было равно 2,0 мл, оно достигает 11,45.

Удлинение сроков хранения рыбьего жира приводит все к большему накоплению перекисей и на 24 день опыта перекисное число достигает 70,61, тогда как в контрольном опыте оно составляет всего лишь 13,27. Дальнейшее удлинение сроков опыта приводит к

Таблица 1

Взятые вещества	Иодное число через						Перекисное число через						Кислотное число через					
	5	11	17	24	30	38	5	11	17	24	30	38	5	11	17	24	30	38
	дней						дней						дней					
Рыбий жир* (дельфиний)	92,05	92,05	89,51	90,43	84,78	78,68	1,41	3,17	6,88	13,27	26,45	41,26	1,70	1,70	1,92	2,24	3,02	5,44
• +0,2 мл хлоропрена**	92,05	90,0	85,54	82,64	71,21	69,07	1,56	3,38	7,75	23,73	43,74	57,25	1,68	1,67	2,08	2,92	4,98	7,76
• +0,5 мл	92,05	90,0	85,80	78,76	75,06	70,26	1,88	3,72	22,23	38,24	46,67	52,55	1,62	1,74	2,55	3,34	5,33	7,82
• +1,0 мл	92,05	87,84	80,65	70,50	64,74	58,30	2,03	11,71	46,01	58,55	59,6	61,48	1,73	1,89	4,36	9,73	8,24	11,94
• +2,0 мл	92,0	84,79	74,88	64,96	57,33	52,49	11,15	31,07	34,85	70,61	66,33	64,84	1,96	3,61	6,95	7,96	13,55	16,72
• +0,2 мл ХП+1 мг Си	92,0	89,20	87,20	74,12	69,3	62,88	9,41	13,96	33,77	47,62	63,85	76,23	1,69	2,02	3,09	4,74	8,97	11,02
• +0,5 мл ХП+1 мг Си	92,0	83,55	79,40	68,81	66,69	60,51	17,80	27,78	46,52	57,61	60,60	66,09	2,25	2,99	4,76	5,97	8,74	9,76
• +1,0 мл ХП+1 мг Си	88,07	81,76	78,16	72,75	61,44	56,4	19,52	36,48	53,74	77,15	61,93	66,59	2,32	3,23	6,32	6,98	14,80	16,56
• +2,0 мл ХП+1 мг Си	86,24	77,44	70,15	62,70	57,0	50,5	28,85	36,72	45,82	67,00	58,6	61,33	4,30	5,12	6,97	8,35	13,26	17,72
• +1 мг Си	92,0	89,20	82,99	77,08	68,9	62,01	11,25	21,18	31,81	59,52	66,15	63,10	1,74	2,23	3,83	5,58	7,82	12,31

* Константы рыбьего жира: иодное число 92,05, кислотное число — 1,63, перекисное — 0,189, $n_D^{20} = 1,4754$.

** Хлоропрен — ХП.

уменьшению перекисей, тогда как в контрольном опыте ее количество все еще возрастает.

Эти данные свидетельствуют о том, что индукционный период окисления жиров под действием хлоропрена значительно сокращается, т. е. хлоропрен оказывает прооксидантное действие на процесс окисления жиров.

Как видно из данных таблицы 1, в рыбьем жире при сочетании хлоропрена с ионами меди с первых же дней опыта происходит резкое увеличение количества перекисей. Так, например, на пятый день опыта в колбе № 9, где количество хлоропрена составляло 2,0 мл и имелся 1 мг меди, перекисное число было равно 28,85, тогда как в колбе № 5 (2,0 мл хлоропрена без меди) оно равнялось 1,115. Однако в последующие дни опыта эта комбинация не приводит к более резкому нарастанию перекисей и их образование протекает почти так же, как в колбе № 5, где к рыбьему жиру добавлен только хлоропрен. Таким образом, сочетание хлоропрена с ионами меди приводит к заметному нарастанию перекисей в рыбьем жире лишь в первые 10 дней, а в дальнейшем это нарастание протекает почти так же, как и в присутствии одного хлоропрена. Подобные данные были получены и в отношении кислотного и иодного чисел. Как видно из той же таблицы 1, кислотное число в колбе № 9 составляло на 5 день опыта 4,30 и на 11 день—5,12, тогда как с одним хлоропреном в опыте № 5 они составляли соответственно 1,96 и 3,61.

Подобную закономерность мы наблюдали и в отношении иодного числа, которое соответственно уменьшалось. В наших исследованиях мы неоднократно замечали также обесцвечивание жира и увеличение его вязкости особенно в тех опытах, где к рыбьему жиру, помимо хлоропрена, была добавлена и медь. Это обстоятельство принудило нас в ряде случаев ставить реакцию Карр и Прайса на каротиноиды и витамин „А“. Эти определения показали, что под действием хлоропрена в рыбьем жире происходит заметное уменьшение каротиноидов и витамина „А“ вплоть до полного их исчезновения. Таким образом, хлоропрен заметно сокращает индукционный период окисления рыбьего жира, приводит к быстрому накоплению в нем перекисей, которые и катализируют процесс его окисления. Следствием этого является повышение кислотного числа, уменьшения числа Гюбля и исчезновение каротиноидов. Комбинация хлоропрена с ионами меди еще больше повышает его окислительный потенциал и приводит к более резкому сокращению индукционного периода.

Имея эти данные в отношении рыбьего жира, мы поставили в дальнейшем серию опытов с хлопковым маслом, ибо из полувывсыхающих масел чаще всего подвергаются обработке именно хлопковое и подсолнечное масло. Несмотря на то, что выработка хлопкового масла растет весьма значительно и по количеству выработки она занимает одно из первых мест в СССР, однако его применение для производства олиф и лаков до настоящего времени крайне ограничено ввиду

Известия XI, 2—4

его низких высыхающих свойств. С целью повышения этих свойств были предложены различные методы обработки хлопкового масла, но по имеющимся работам нельзя считать эту проблему полностью решенной и поэтому новые исследования в этом направлении представляют определенный практический интерес и могут иметь значение для лаковой промышленности.

Данная серия опытов преследовала задачу путем добавления небольших количеств хлоропрена к хлопковому маслу ускорить процесс высыхания полувысыхающих масел и применить этот способ для приготовления олифы.

Постановка опытов была такая же, как и с рыбьим жиром. Перед опытами были определены константы хлопкового масла: иодное число—87,47, кислотное число—0,176, перекисное число 2,61, p_D^{20} —1,4725.

Как видно из данных таблицы 2, хлопковое масло под действием одного хлоропрена не подвергается заметным изменениям.

Перекисное, кислотное и иодное числа хлопкового масла в течение всего периода опыта колеблются почти в пределах, характерных для контрольного опыта. Необходимо отметить, что в этой серии опытов различные количества хлоропрена (0,2—2,0 мл) оказывают почти одинаковое действие на процесс окисления хлопкового масла, тогда как в опытах с рыбьим жиром с увеличением количества хлоропрена происходит более резкое накопление перекисей и увеличение кислотного числа.

Совершенно иначе влияет хлоропрен на процесс окисления хлопкового масла, когда он сочетается с ионами меди. Как видно из таблицы 2, при наличии меди в пробах хлопкового масла, где имеются различные количества хлоропрена, образуется система, оказывающая неодинаковое прооксидантное действие на окисление масла.

Если в колбах №№ 6 и 7, где количество хлоропрена составляло 0,2—0,5 мл и имелось по 1 мг меди, перекиси образуются в таком же точно количестве, как в колбе № 10, где имелась только одна медь, то в опытах №№ 8 и 9, где количество хлоропрена составляло 1—2 мл, сочетание меди в том же количестве приводит к образованию мощной прооксидантной системы. Эта разница особенно заметна в пробе № 9, где количество хлоропрена составляло 2 мл.

При сопоставлении данных опытов №№ 9 и 10 видно, что по истечении 35 дней в пробе, содержавшей хлоропрен и медь, оказалось перекисей в 4 раза больше, чем в пробе, в которой имелась одна только медь. Подобную картину мы имеем и в отношении кислотного числа. В этой серии опытов также наблюдается заметное повышение вязкости по сравнению с контролем. Данные, полученные в отношении хлопкового масла и рыбьего жира, показывают, что хлоропрен оказывает неодинаковое окисляющее действие на масла, имеющие различное происхождение и что рыбий жир окисляется под действием хлоропрена значительно интенсивнее, чем хлопковое масло. Такое отношение хлоропрена к различным по происхождению жирам мы склон-

Таблица 2

Взятые вещества	Иодное число через					Перекисное число через					Кислотное число через				
	6	14	20	27	35	6	14	20	27	35	6	14	20	27	35
	дней					дней					дней				
Хлопковое масло	87,12	86,5	86,18	82,76	81,88	2,93	3,59	4,51	4,72	5,36	0,176	0,20	0,23	0,34	0,46
+ 0,2 мл хлоропр.	86,56	86,82	85,72	81,39	80,76	2,91	3,79	4,23	5,31	5,57	0,177	0,170	0,25	0,34	0,46
+ 0,5 мл	85,54	82,9	81,49	80,1	77,20	3,06	4,82	4,88	4,99	5,89	0,180	0,180	0,270	0,280	0,42
+ 1 мл	84,58	83,42	85,31	82,92	82,23	3,08	3,96	4,24	5,23	5,45	0,22	0,25	0,29	0,29	0,46
+ 2 мл . . . + 1 мг Си .	84,09	83,09	82,6	79,28	78,08	3,02	4,12	4,71	4,74	6,28	0,210	0,235	0,380	0,385	0,61
+ 0,2 мл . . . + 1 мг Си .	87,47	85,3	87,1	82,3	81,03	3,84	7,54	8,73	10,12	11,60	0,190	0,250	0,320	0,330	0,59
+ 0,5 мл . . . + 1 мг Си .	84,33	85,5	86,3	82,92	80,50	3,64	7,72	8,00	10,02	10,60	0,170	0,180	0,275	0,340	0,63
+ 1 мл . . . + 1 мг Си .	84,89	84,17	80,04	74,40	65,80	3,88	9,39	23,69	32,73	36,12	0,210	0,230	0,470	1,190	2,55
+ 2 мл . . . + 1 мг Си .	85,19	81,07	78,75	76,18	65,20	4,07	19,31	27,29	36,51	37,31	0,260	0,460	0,79	1,530	2,21
+ 1 мг Си	86,24	86,16	82,27	81,58	80,00	4,33	7,15	7,41	10,12	10,61	0,170	0,210	0,460	0,34	0,73

Примечание: Хлопковое масло из Масложиркомбината имело следующие константы;
 иодное число = 87,47; перекисное число = 2,61;
 кислотное число = 0,176; $n_D^{20} = 1,4725,$

Таблица 3

Взятые вещества	Иодное число через					Перекисное число через					Кислотное число через				
	9	16	24	42	75	9	16	24	42	75	9	16	24	42	75
	дней					дней					дней				
Вазелиновое масло	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,33	0,42	0,34	0,37	0,37
• + 0,2 мл хлоропрена .	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,36	0,42	0,38	0,41	0,39
• + 0,5 мл	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,33	0,38	0,41	0,34	0,38
• + 1,0 мл	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,32	0,43	0,38	0,44	0,37
• + 0,5 мл ХП+1 мг Си	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,44	0,57	0,43	0,42	0,38
• + 0,5 мл ХП+1 мг Си	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,37	0,42	0,36	0,49	0,34
• + 1,0 мл ХП+1 мг Си	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,37	0,39	0,46	0,33	0,35
• + 1 мг Си	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	0,37	0,43	0,44	0,45	0,39

Примечание: Константы вазелинового масла: иодное число = 0; перекисное число = 0; кислотное число 0,33.

ны приписать физико-химическим свойствам того жира или масла, с которым он сочетается. Не исключалось, что в определенных жирах или маслах хлоропрен, легко образуя свои перекиси, в дальнейшем уже сам индуцирует окисление тех жиров или масел, которые богаты ненасыщенными жирными кислотами, являясь тем самым пусковым механизмом в цепной реакции, которая имеет место при самоокислении жиров или масел. С этой целью были поставлены дополнительные опыты с вазелиновым маслом, которое имеет минеральное происхождение и не содержит двойных связей. Постановка опытов была такой же, как с рыбьим жиром и хлопковым маслом.

Как видно из таблицы 3, в вазелиновом масле из хлоропрена если даже и образуются перекиси, то они бывают в столь незначительных количествах и так они быстро разлагаются, что их определение становится невозможным той методикой, которой мы пользовались для их определения. Эти данные говорят о том, что накопление перекисей в жирах происходит за счет ненасыщенных жирных кислот.

Учитывая, что первоначальным этапом при высыхании масел является интенсивный процесс окисления ненасыщенных жирных кислот, а также и то, что под действием хлоропрена этот процесс значительно ускоряется, можно полагать, что хлоропрен в малых количествах найдет применение для приготовления доброкачественной олифы из хлопкового масла. Поставленные в этом направлении предварительные опыты показали, что хлопковое масло в присутствии хлоропрена и, особенно, в сочетании его с медью, высыхает значительно быстрее, чем в их отсутствии. Этот факт безусловно имеет важное значение при изготовлении доброкачественной олифы из полувсыхающих масел [10, 11], однако, помимо этого, необходимо изучить и целый ряд других свойств образующейся пленки, для чего необходимы специальные исследования, к которым мы уже приступили.

В ы в о д ы

1. Хлоропрен *in vitro* оказывает прооксидантное действие на процесс окисления жиров. Его сочетание с ионами меди еще больше сокращает индукционный период окисления жиров и приводит к заметному нарастанию количества перекисей.

2. Хлоропрен оказывает на масла различного происхождения неодинаковое прооксидантное действие. Рыбий жир окисляется значительно быстрее, чем хлопковое масло.

3. Хлоропрен, и особенно его сочетание с ионами меди, приводит к увеличению вязкости хлопкового масла и рыбьего жира по сравнению с контролем.

4. Под действием хлоропрена заметно уменьшается количество каротиноидов и витамина „А“.

5. Хлопковое масло после хранения в течение 30—35 дней в присутствии хлоропрена и, особенно, в комбинации его с медью, высыхает значительно быстрее, чем без хлоропрена.

Ереванский медицинский
институт

Поступило 16 II 1958

Վ. Գ. Մխիթարյան

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՃԱՐՊԵՐԻ ԻՆՔՆՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ճարպերի օքսիդացման վրա քլորոպրենը ցուցաբերում է համօքսիդանտային ազդեցություն, որն ավելի է ուժեղանում, երբ նրան համակցում են պղնձի իոնի հետ: Վերջին դեպքում կրճատվում է ճարպերի օքսիդացման ինդեքսի շրջանը և տեղի է ունենում պերօքսիդների կուտակում:

Ճարբեր ծագում ունեցող ճարպերի վրա քլորոպրենը տարբեր համօքսիդանտային ազդեցություն է ցուցաբերում. այսպես, օրինակ, ձկան յուղն ավելի արագ է օքսիդանում, քան բամբակի ձեթը: Քլորոպրենի ազդեցության տակ, մանավանդ երբ այն համակցվում է պղնձի իոնների հետ, մեծանում է թե՛ ձկան յուղի և թե՛ բամբակի ձեթի մածուցիկությունը:

Քլորոպրենի ազդեցության տակ զգալի կերպով պակասում է ձկան յուղի մեջ եղած A վիտամինի քանակը: Բամբակի ձեթը 30—35 օրվա ընթացքում քլորոպրենի ներկայությամբ, մանավանդ պղնձի հետ համակցված լինելու դեպքում, չորանում է շատ ավելի մեծ արագությամբ, քան առանց նրանց:

ЛИТЕРАТУРА

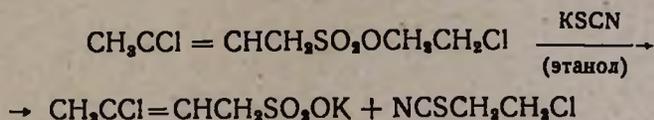
1. В. Г. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, биол. н., 10, № 6, 11 (1957); Материалы XVI выездной научной сессии, посвященной 40-ой годовщине Вел. Окт. соц. рев. Ереван, 1957.
2. В. Г. Мхитарян, Тезисы докладов Второго Закавказск. съезда физиологов, биохим. и фармакологов. Тбилиси, 1956.
3. В. Г. Мхитарян, Тезисы докладов выездной научной сессии Ермединститута. Ереван, 1957.
4. W. Kern, H. Iockusch, A. Wolfram, Makromol. Chem. 3, 223 (1949); 4, 213 (1950); [С. А. 44, 2269f, 8150 (1950)].
5. E. Farmer, J. Chem.: Soc. 125, 541 (1943).
6. A. E. Nystrom, Acta Medica Scand., Supp. 219, 1948.
7. Г. Х. Бунятыян, Фосфатиды как про- и антиоксиданты при самоокислении жиров, витамина „А“ и каротиноидов. Мединститут АрмССР, Ереван, 1937.
8. А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер, Л. В. Аветисова, ЖПХ 27, 684 (1954).
9. Л. Старикова, Мясная индустрия СССР, 2, 72 (1953).
10. А. Я. Дринберг, Искусственные олифы. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1947; А. Я. Дринберг, В. С. Варламов, Жиры и масла как пленкообразователи. Пищепромиздат, Москва—Ленинград, 1949.
11. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1948; В. С. Киселев, Олифа и лаки. Химлитература, Москва—Ленинград, 1940.

Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение III. О расщеплении эфиров сульфокислот под действием роданистых солей

По аналогии с тиоцианоалкиловыми эфирами карбоновых кислот, среди которых имеются активные инсектициды, представляло интерес синтезировать тиоцианоалкиловые эфиры сульфокислот. При попытке получить соединение этого ряда взаимодействием ранее синтезированного β-хлорэтилового эфира γ-хлоркротилсульфокислоты [1] с роданистым калием в этаноле нами было наблюдеено расщепление исходного эфира на соль сульфокислоты и соответствующий тиоцианат:



Подобное расщепление было ранее отмечено рядом авторов в случае взаимодействия аллил-, холестерил- и некоторых алкил-*n*-толуолсульфонатов с роданистым калием в водной среде [2].

Эти наблюдения побудили нас ближе исследовать реакцию расщепления сульфэфиров под действием роданистых солей и установить связь между строением эфиров и их способностью к расщеплению. С этой целью был получен ряд хлоралкиловых, алкиловых, аралкиловых и ариловых эфиров *n*-бутан-, бензол- и γ-хлоркротилсульфокислот. Синтез этих соединений, часть которых ранее была описана, осуществлен обычным способом—взаимодействием сульфохлоридов с соответствующими гидроксилсодержащими соединениями в присутствии щелочей.

Изучение реакции этих эфиров с роданистым калием в этаноле показало, что алкиловые, хлоралкиловые и аралкиловые эфиры сульфокислот легко расщепляются, между тем как ариловые эфиры расщеплению не подвергаются. Кислотный радикал не оказывает заметного влияния на способность эфиров к расщеплению.

На примере ряда алкиловых и хлоралкиловых эфиров было показано, что расщепление сульфэфиров имеет место и в присутствии других роданистых солей—роданистого натрия и аммония, в среде других растворителей—ацетона, а также в отсутствии влаги—в среде абсолютного спирта.

Экспериментальная часть

Синтез эфиров сульфокислот

Для синтеза сульфозэфиров известными способами были приготовлены γ -хлоркротилсульфохлорид [3] и *n*-бутансульфохлорид, а из исходных гидроксилсодержащих соединений—4-хлорбутанол-1 [4, 5].

Взаимодействие сульфохлоридов с гидроксилсодержащими соединениями проводилось в присутствии различных связывающих хлористый водород средств—поташ, водный едкий натр, сухое едкое кали и пиридин, причем в зависимости от строения эфира лучший выход давало применение того или другого щелочного реагента.

Опыты в присутствии поташа велись в растворе ацетона в условиях, описанных для 4-метил-7-кумариловых сульфозэфиров [6], в присутствии водного раствора едкого натра—по одному из имеющихся в литературе способов [7]—в присутствии пиридина, или едкого кали (в случае фенолов)—в условиях, описанных для эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты [1]. В таблице 1 приведены выходы, полученные в оптимальных опытах, и характеристика эфиров, полученных впервые или синтезированных способом, отличным от описанного в литературе. По известным прописям получены: фениловые эфиры бензол- [8] и γ -хлоркротил сульфокислот [1], этиловый [9] и бензиловый [10] эфиры бензолсульфокислоты, *n*-хлорфениловый, β -нафтиловый, β -хлорэтиловый эфиры γ -хлоркротилсульфокислоты [1], 4-метил-7-кумариловые эфиры бензол-, *n*-бутан- и γ -хлоркротилсульфокислот [6], *O*-(γ -хлоркротилсульфо)-8-оксихинолин и *O*,*O*-ди-(γ -хлоркротилсульфо)-гидрохинон [1].

Взаимодействие сульфозэфиров с роданистыми солями. Смесь эквимолекулярных количеств сульфозэфира и роданистой соли в растворителе кипятилась на водяной бане в течение 4—5 часов. В случае расщепления эфира, после охлаждения реакционной смеси выпадал объемистый, растворимый в воде кристаллический осадок—соль соответствующей сульфокислоты, которая идентифицировалась превращением в продукты бромирования [3] в случае γ -хлоркротилсульфоната и в продукты присоединения с *S*-бензилизотиомочевинной [11] в случае бензол- и *n*-бутансульфонатов*. На примере β -хлорэтилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты был идентифицирован второй продукт расщепления—тиоцианат, путем его превращения в дитиоцианопроизводные [12]. Отсутствие осадка в реакционной смеси указывало на то, что расщепление не имело места. Данные по действию роданистых солей на эфиры сульфокислот помещены в таблице 2.

* Продукт присоединения *n*-бутансульфоната с *S*-бензилизотиомочевинной не описан в литературе; он был синтезирован нами из заведомого образца *n*-бутансульфоната натрия.

Таблица 1

Эфиры сульфокислот

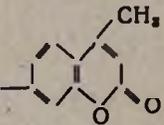
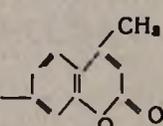
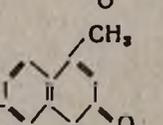
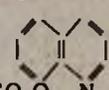
Строение эфира	Способ получения	Выход в %	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% S	
							найдено	вычисл.	найдено	вычисл.
$C_6H_5SO_2OCH_2CH_2Cl$	K_2CO_3 +ацетон	65,9*	175—176 (8 мм)	—	—	—	—	—	—	—
$n-C_4H_9SO_2OCH_2CH_2Cl$	"	35,5	135 (5 мм)	—	1,4550	1,2212	44,52	44,47	15,75	15,96
$n-C_4H_9SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	$NaOH$ + H_2O	21,6	158 (7 мм)	—	1,4635	1,1436	55,08	53,71	13,79	14,0
$CH_2=CHCH_2SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	"	30,3	160—165 (3 мм)	—	1,4875	1,2815	58,63	58,11	12,39	12,26
$C_6H_5SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	"	67,6	184—185 (5 мм)	—	1,5200	1,2730	59,34	58,74	12,61	12,88
$CH_2=CHCH_2SO_2OCH_2C_6H_5$	"	26,5	—	52	—	—	—	—	11,92	12,28
$C_6H_5SO_2OC_4H_9$	"	42,1**	136—140 (3 мм)	—	1,4998	1,1698	53,79	54,48	—	—
$n-C_4H_9SO_2OC_8H_{17}$ ***	"	12,0	150—152 (3 мм)	—	1,4430	0,9626	68,85	67,32	—	—
$CH_2=CHCH_2SO_2OC_8H_{17}$	"	31,4	200—203 (17 мм)	—	1,4650	1,0711	72,91	71,71	10,85	11,32
$C_6H_5SO_2OC_8H_{17}$	"	34,0	175—176 (3 мм)	—	1,4910	1,0604	73,73	72,97	12,03	11,85
$n-C_4H_9SO_2OC_8H_{17}NO_2$	KOH +бензол	50,0	189—190 (5 мм)	—	1,5250	1,2815	61,94	60,68	12,52	12,36

* В присутствии водного раствора $NaOH$ получен с выходом 68% [13].

** В пиридине получен с лучшим выходом — 65% [14].

*** Вещество быстро изменяется при стоянии (темнеет).

Действие роданистых солей на эфиры сульфокислот

Строение эфира	Растворитель	Роданистая соль	Результаты действия роданистой соли
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	этанол	KSCN	Эфиры расщепляются
$\text{н-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	"	"	
"	"	NaSCN	
"	ацетон	KSCN	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	этанол	"	
"	"	NH_4SCN	
"	"	NaSCN	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	"	KSCN	
$\text{н-C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	"	"	
"	абс. спирт	" *	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	этанол	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"	"	
"	ацетон	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	этанол	"	
"	абс. спирт	" *	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$	этанол	"	
$\text{н-C}_6\text{H}_9\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$	"	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	"	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	"	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"	"	Эфиры не расщепляются
$\text{н-C}_6\text{H}_9\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-\alpha$	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{п}$	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{OC}_{10}\text{H}_7-\beta$	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{O}$ 	"	"	
$\text{н-C}_6\text{H}_9\text{SO}_2\text{O}$ 	"	"	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}$ 	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{O}$ 	"	"	
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{O}$ 	"	"	

* В случае применения абсолютного спирта роданистая соль была тщательно высушена.

В качестве примеров приводим более подробное описание опытов взаимодействия роданистого калия с тремя хлоралкиловыми эфирами (γ -хлоркротил-, бензол-, н-бутансульфокислот), подвергшимися рещеплению, и с одним ариловым эфиром, который не расщеплялся.

β -Хлорэтиловый эфир γ -хлоркротилсульфокислоты. 11,7 г эфира и 6 г роданистого калия в 80 мл этанола. Выпавший объемистый осадок бесцветных кристаллов отфильтрован, промыт небольшим количеством этанола и высушен на воздухе; вес 8,2 г; % S 15,12; 15,36. Вычислено для калиевой соли γ -хлоркротилсульфокислоты $C_4H_6ClSO_2K$ %S 15,34.

Продукт бромирования в водной среде имел т. пл. 135—136° (из этанола), что соответствует т. пл. бромида, полученного из γ -хлоркротилсульфоната [3]. Проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

При разбавлении спиртового фильтрата водой выделилось масло с характерным запахом тиоцианатов. Смесь сырого тиоцианата и большого избытка роданистого калия в этаноле нагревалась на водяной бане в течение 12 часов. После рвзбавления водой выпали игольчатые кристаллы с т. пл. 85—86° (из водного этанола), что соответствует т. пл. 1,2-дитиоцианоэтана [12].

β -Хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты. 5,5 г эфира и 2,2 г роданистого калия в 50 мл этанола. Соль сульфокислоты выделена как указывалось выше. Вес 4 г; % S 16,98. Вычислено для калиевой соли бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2K$ % S 16,33.

Смесь растворов 1 г соли в 4 мл воды и 1 г хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины в 4 мл этанола нагревалась несколько минут на водяной бане. После охлаждения выпали кристаллы, которые были отфильтрованы, промыты небольшим количеством воды и высушены на воздухе. Т. пл. 144°, что соответствует литературным данным [11].

δ -Хлорбутиловый эфир бутансульфокислоты. Аналогично из 3,5 г эфира и 1,5 г роданистого калия в 75 мл этанола получено 2,5 г соли. При смешении водного раствора соли со спиртовым раствором хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины сразу выпали кристаллы с т. пл. 118°. Продукт присоединения н-бутансульфоната натрия (синтезированного взаимодействием бромистого бутила), полученный в аналогичных условиях, имел ту же т. пл.—118°.

4-Метил-7-кумарилловый эфир γ -хлоркротилсульфокислоты. 1 г эфира и 0,5 г роданистого калия в этаноле. Смесь после кипячения оставлена на ночь. Осадка соли не образовалось. После разбавления водой выпали бесцветные кристаллы с т. пл. 130° (из водного ацетона); т. пл. исходного эфира 129—130° [6]. Проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

Аналогично проведены опыты и с остальными сульфозэфирами.

В ы в о д ы

Изучено взаимодействие роданистых солей с алкиловыми, хлоралкиловыми, аралкиловыми и ариловыми эфирами бензол-, н-бутан- и γ -хлоркротилсульфокислот в среде этанола, ацетона и в отсутствии влаги—в абсолютном спирте. Показано, что при этом сульфозефир с алифатической эфирной группой (включая аралкильную) расщепляется с образованием соли сульфокислоты и соответствующего тиоцианата. Сульфозефир с ароматической эфирной группой в тех же условиях расщеплению не подвергаются.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 I 1958

2. 8. Մասյան և Ա. Գ. Վարդանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՈՒՄ

Հաղորդում III. Ռոդանաթթվի աղերի ազդեցությամբ սուլֆոթթուների էսթերների ճեղքման մասին

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ պ-տոլուոլսուլֆոթթվի ալիլային, խոլեստերիլային և մի շարք ալիլային էսթերները կալիումի ռոդանատի ազդեցությամբ ջրային միջավայրում ենթարկվում են ճեղքման, տալով պ-տոլուոլսուլֆոթթվի կալիումական աղը և համապատասխան թիոցիանատը: Նույնանման ճեղքում մենք նկատել էինք γ -քլորիլրոտիլսուլֆոթթվի β -քլորէթիլային էսթերի դեպքում, սպիրտային միջավայրում:

Ցանկանալով պարզել սուլֆոէսթերների կառուցվածքի և նրանց ճեղքման ենթարկվելու ընդունակության միջև եղած կապը, ստացել ենք մի շարք սուլֆոթթուների ալիլային, քլորալիլային, բենզիլային և արիլային էսթերներ (ալիլ միացությունների մի մասը նկարագրվում են առաջին անգամ) և ուսումնասիրել ենք նրանց վրա կալիումի ռոդանատի ազդեցությունը սպիրտային միջավայրում: Այդ փորձերը ցույց տվին, որ անկախ թթվային մնացորդից, ալիֆատիկ էսթերային խումբ ունեցող սուլֆոթթուները (ներառյալ բենզիլային էսթերները) ենթարկվում են վերահիշյալ ճեղքման, մինչդեռ արոմատիկ էսթերային խումբ ունեցող սուլֆոէսթերները նույն պայմաններում չեն ճեղքվում:

Մի շարք ալիլային քլորալիլային սուլֆոէսթերների օրինակով ցույց ենք տվել, որ ալիլ էսթերների ճեղքումը տեղի է ունենում և ռոդանաթթվի ուրիշ աղերի (NaSCN , NH_4SCN) ազդեցությամբ, ուրիշ լուծիչների ներկալությամբ (ացետոն), ինչպես և ջրազուրկ սպիրտում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
2. W. M. Radonov, Bull. Soc. Chim. 45, 109 (1929); W. Müller, E. Batyka, Ber. 74 B, 705 (1941); F. Drahowsad, D. Klamman, Monatsh, 82, 970 (1951) [С. А. 46, 8037 (1952)].
3. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 6, № 5—6, 107 (1953).
4. J. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
5. W. B. Kirner, H. Richter, J. Am. Chem. Soc. 51, 2503 (1929).
6. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 353 (1957).
7. Синтезы органич. препаратов. Сб. 1, 149. Госхимиздат, Москва, 1949.
8. R. Otto, Ber. 19, 1832 (1886).
9. F. Kaft, A. Ross, Ber. 25, 2257 (1892).
10. Földl, Ber. 60 B, 656 (1927).
11. J. J. Donlaavy, J. Am. Chem. Soc. 58, 1004 (1936).
12. А. Г. Косцова, Л. С. Швецова, И. И. Колган, ЖОХ 24, 1337 (1954).
13. Földl, Ber. 53 B, 1836 (1920).
14. B. L. Emling, J. Am. Chem. Soc. 74, 4702 (1952).

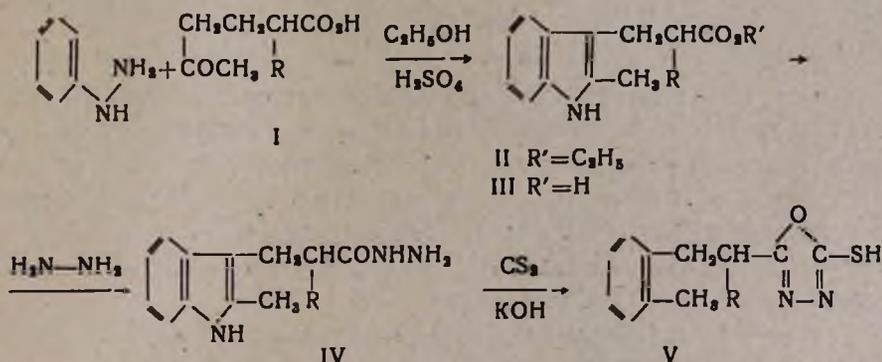
А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян и С. П. Экмекджян

Исследования в области производных индола

Сообщение II. 2-[α -Алкил- β -(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4

Исследования данного ряда имеют своей задачей синтез и изучение производных индола, содержащих структурные фрагменты и функции, обычно входящие в состав синтетических и природных биологически активных соединений. С этой точки зрения представляет интерес изучение ряда 2-[α -алкил- β -(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазолов-1,3,4 (V), в молекулах которых, наряду с индолным ядром и сульфгидрильной группой, содержится оксадиазоловое кольцо, поведение и роль которого в общей структуре молекулы органического вещества мало изучены в химическом и, особенно, в биологическом отношении.

Соединения (V) были синтезированы по следующей схеме:

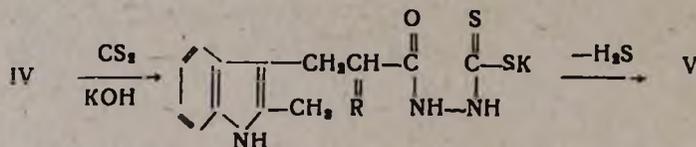


В сообщении I [1] было показано, что в условиях реакции Фишера незамещенная γ -ацетилмасляная кислота (I R=H) конденсируется с ароматическим ядром за счет соседней с карбонилем метиленовой (а не метильной) группы, образуя эфир β -(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты. По аналогии и продуктам конденсации фенилгидразина с замещенными в α -положении γ -ацетилмасляными кислотами (I), образующимся с выходами в 55,4—83,0%, следует приписать строение II. Эта аналогия основана на том допущении, что заместитель, занимающий β -положение по отношению к конденсирующейся с ядром метиленовой группе, не оказывает пространственно-затрудняющего влияния на реакцию; в противном случае имела бы место конденсация за счет метильной группы и продуктами реакции оказались бы изомерные α -алкил- γ -(индолил-2)-масляные кислоты.

Снятый Хажакяном и Мушегяном спектр комбинационного рассеяния кислоты (III R=C₆H₅CH₂), имеющей наибольший по объему заместитель—радикал бензил, показал наличие характерных для метильной группы полос поглощения при частотах 2969 см⁻¹ (асимметричные колебания группы CH₃; по литературным данным [2]—2962±10 см⁻¹) и 2856 см⁻¹ (симметричные колебания группы CH₃; по литературным данным [2]—2872±10 см⁻¹). Тем самым была подтверждена правильность формул II и III.

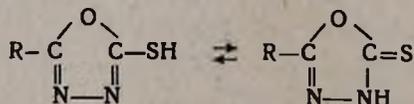
Кислоты (III), образующиеся с выходами в 82,3—90,9% при гидролизе соответствующих эфиров, представляют интерес в связи с их структурной близостью к гетероауксину и его аналогам; как сообщалось ранее [1], незамещенная кислота (III R=H) обладает свойствами стимулятора роста растений.

Взаимодействием эфиров (II) с избытком гидрата гидразина в спиртовой среде с выходами в 66,3—95,5% получены гидразиды (IV). Замыкание оксадиазолового кольца производилось путем перевода гидразидов (IV) в калиевые соли замещенных дитиокарбазиновых кислот и их последующего термического дегидросульфирования



Этот метод построения оксадиазолового кольца, открытый в 1952 г. Хоггартом [3], до последнего времени не находил синтетического применения; лишь недавно была показана возможность его успешного применения к гидразидам кислот различного строения и, в частности, к гидразидам некоторых кислот гетеродиклического ряда [4а, б]. Замещенные меркаптооксадиазолы (V) получены с выходами, колеблющимися в пределах 80,3—93,9%.

Эйнсворт [4а] показал, что в равновесии таутомерных форм замещенных меркаптооксадиазолов этого типа



преобладающей является оксадиазолиновая или тионная форма. Поскольку аналогичное положение было установлено одним из нас совместно с Африкян и Дохилян [5] и для замещенных меркаптоотриазолов-1,2,4, следует полагать, что преобладание тионной формы является общим свойством меркапто-азолов.

Способность соединений (V) метилироваться при действии диметилсульфата в щелочной среде показана на примере двух из них (V R=H, C₆H₅CH₂).

Элементарные анализы выполнены в аналитической лаборатории нашего Института Тонаканыя и Мегроян.

Результаты биологического исследования синтезированных соединений будут опубликованы позже.

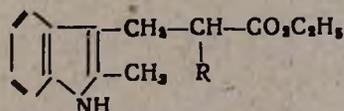
Экспериментальная часть

Исходные α -алкил- γ -ацетилмасляные кислоты (I) синтезировались по разработанному ранее [6] способу.

Этиловые эфиры α -алкил- β -(2-метилиндолил-3)-пропионовых кислот (II). Смесь 0,4 моля α -алкил- γ -ацетилмасляной кислоты, 58 г (0,4 моля) солянокислого фенилгидразина, 30 мл концентрированной серной кислоты и 300 мл безводного спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 4—5 часов. После охлаждения раствор отфильтровывался от выпавшей соли и осадок на фильтре промывался небольшим количеством спирта. Темнокрасный фильтрат сливался на 1 л холодной воды. Маслянистый продукт реакции отделялся от водного слоя и последний дважды экстрагировался эфиром, который присоединялся к основному продукту. Эфирный раствор промывался разбавленной щелочью, затем водой и сушился над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Эфиры (II), за исключением одного из них ($R=CH_3$), представлявшего собой густое масло, после перегонки закристаллизовывались; перекристаллизация производилась из метилового и этилового спиртов или из петролейного эфира.

Выходы и свойства эфиров (II) приведены в таблице 1.

Таблица 1

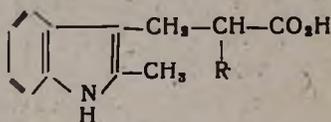


R=	Выход в %	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	Анализ в %					
				найдено			вычислено		
				С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	72,6	205—8/4 мм	—	73,39	7,99	6,04	73,57	7,75	5,71
C ₂ H ₅	83,0	238—41/13 мм	68	73,89	8,34	5,62	74,13	8,11	5,40
C ₃ H ₇	60,5	197—200/3 мм	66—7	74,83	8,41	5,73	74,72	8,48	5,19
C ₄ H ₉	65,4	201—3/3 мм	80—1	75,43	8,79	4,85	75,26	8,74	4,88
C ₆ H ₅	79,0	222—3/3 мм	95—6	78,17	6,84	4,42	78,17	6,98	4,56
C ₈ H ₅ CH ₂	55,4	248—9/8 мм	64	78,71	7,30	4,35	78,50	7,16	4,36

α-Алкил-β-(2-метилиндолил-β)-пропионовые кислоты (III). Раствор 0,05 моля эфира (II) в 40 мл 10%-ного раствора едкого кали в метиловом спирте кипятится с обратным холодильником в течение 3 часов, после чего в колбу вливалось 50 мл воды и метиловый спирт полностью отгонялся. Щелочной раствор после охлаждения промывался эфиром и подкислялся разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Кислоты (III) выделялись в кристаллическом виде или в виде масел, при стоянии кристаллизующихся. Сырые кислоты перекристаллизовывались из воды или разбавленного спирта; в некоторых случаях окрашенные продукты гидролиза очищались кипячением их спиртовых растворов с углем.

Выходы и свойства кислот (III) указаны в таблице 2

Таблица 2

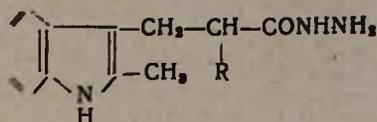


R=	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
			найдено			вычислено		
			С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	89,1	149—50	72,08	6,96	6,75	71,89	6,91	6,45
C ₂ H ₅	88,3	124	72,61	7,84	6,20	72,72	7,36	6,06
C ₃ H ₇	88,5	115	73,28	7,95	5,59	73,47	7,75	5,71
C ₄ H ₉	90,9	114—15	74,11	8,09	5,42	74,13	8,11	5,40
C ₆ H ₅	94,5	105	77,66	5,78	5,02	77,41	6,09	5,01
C ₆ H ₅ CH ₂	86,7	151	77,85	6,70	4,88	77,82	6,48	4,78

Гидразиды *α*-алкил-β-(2-метилиндолил-β)-пропионовых кислот (IV). Раствор 0,2 моля эфира (II) и 70 г 85%-ного гидрата гидразина в 200 мл этилового спирта кипятится с обратным холодильником в течение 35—40 часов, после чего отгонялась большая часть спирта (около 120—130 мл). Остаток в горячем состоянии сливался на 0,5 л холодной воды. Гидразиды (IV) выделялись в кристаллическом виде или в виде тяжелых масел, которые при стоянии и растирании стеклянной палочкой кристаллизовались; сырые продукты очищались кипячением их спиртовых растворов с углем и последующим осаждением гидразидов водой из отфильтрованных растворов.

Выходы и свойства гидразидов (IV) указаны в таблице 3.

Таблица 3

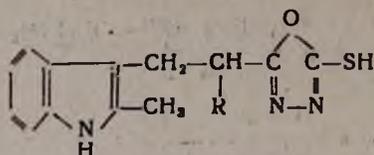


R=	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
			найдено			вычислено		
			С	Н	Н	С	Н	Н
CH ₃	76,3	128—9	67,53	7,29	17,94	67,53	7,36	18,18
C ₂ H ₅	76,8	133—4	68,43	8,05	16,60	68,57	7,75	17,14
C ₃ H ₇	70,3	142—3	69,55	7,91	16,02	69,50	8,11	16,21
C ₄ H ₉	66,3	137—8	70,35	8,94	15,26	70,33	9,16	15,38
C ₆ H ₅	95,5	167—8	73,79	6,48	14,49	73,72	6,48	14,33
C ₆ H ₅ CH ₃	75,0	140—1	74,27	6,99	13,38	74,27	6,84	13,68

2-[α -Алкил- β -(2'-метилиндолил-3')] -этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4 (V). Смесь 0,025 моля гидразида (IV), 1,4 г (0,025 моля) едкого кали, 10 мл сероуглерода и 20 мл этилового спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 32—35 часов. Кристаллическое вещество, выделяющееся в первые часы нагревания, к концу указанного срока исчезало, а выделение сероводорода ослабевало. Избыток сероуглерода и растворитель отгонялись и оставшееся кристаллическое вещество (при R=H) или густое масло (при R \neq H) растворялось в 40 мл воды. Раствор отфильтровывался и подкислялся соляной кислотой; выделялось тяжелое масло, кристаллизующееся при растирании стеклянной палочкой. Замещенные меркаптооксадиазолы очищались перекристаллизацией из разбавленного спирта (кипячение с углем).

Соединения (V) растворимы в спирте и эфире, трудно растворимы в бензоле и нерастворимы в петролейном эфире и воде; их выходы и свойства указаны в таблице 4.

2-[β -(2'-Метилиндолил-3')] -этил-5-метилмеркаптооксадиазол-1,3,4. К раствору 6,5 г (0,025 моля) замещенного меркаптооксадиазола (V R=H) и 1,2 г (0,03 моля) едкого натра в 20 мл воды при перемешивании по каплям прибавлено 3,2 г (0,025 моля) диметилсульфата; разогревшаяся смесь с выделившимся маслообразным продуктом метилирования оставлена на ночь. Закристаллизовавшийся при стоянии осадок отфильтрован и трижды промыт водой. После перекристаллизации из разбавленного метилового спирта получено 5,5 г (80,3% теоретического количества) бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 59—60°.



R=	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %							
			найдено				вычислено			
			С	Н	Н	С	С	Н	Н	С
H	84,6	123—4	60,62	4,99	16,09	12,70	60,62	5,02	16,21	12,36
CH ₃	93,9	75	61,33	5,78	15,31	11,50	61,54	5,49	15,38	11,72
C ₂ H ₅	80,3	52—3	62,79	6,10	14,25	10,50	62,71	5,92	14,63	11,15
C ₃ H ₇	98,5	132—3	63,66	6,27	13,58	10,82	63,79	6,31	13,95	10,63
C ₄ H ₉	44,8	129—31	64,43	6,64	13,69	9,99	64,76	6,66	13,33	10,16
C ₆ H ₅	90,4	52—3	67,81	5,12	12,56	9,26	68,05	5,07	12,54	9,55
C ₆ H ₅ CH ₂	75,7	167	68,90	5,40	12,35	9,31	68,77	5,44	12,03	9,17

Найдено %: С 61,34; Н 5,55; N 12,59

C₁₄H₁₅ON₃S. Вычислено %: С 61,54; Н 5,49; N 12,76.

При хранении вещество окрашивается в светло-желтый цвет.

Тем же путем из 6,4 г 2-[α-бензил-β-(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазола-1,3,4 (V R = C₆H₅CH₂) получено 5,8 г (87,2% теоретического количества) продукта метилирования, плавящегося при 57—58°.

Найдено %: С 69,39; Н 5,63; N 11,57; S 8,98

C₂₁H₂₁ON₃S. Вычислено %: С 69,61; Н 5,78; N 11,57; S 8,82.

Выводы

1. Синтезирован ряд 2-[α-алкил-β-(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазолов-1,3,4.

2. В качестве промежуточных продуктов получены и описаны некоторые α-алкил-β-(2-метилиндолил-3)-пропионовые кислоты, а также их этиловые эфиры и гидразиды.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 II 1958

Ս. Լ. Մեջոյան, Գ. Ց. Թադեվոսյան, Ս. Գ. Թերզյան և Ս. Պ. Էքմեքժյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II. 2-[α -ալկիլ- β -(2'-մեթիլինդոլիլ-3')]-էթիլ-5-մերկապտոօքսադիազոլին-1-3,4.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Բիոլոգիապես ակտիվ նոր նյութեր ստանալու նպատակով կատարվել է մի շարք 2-[α -ալկիլ- β -(2'-մեթիլինդոլիլ-3')]-էթիլ-5-մերկապտոօքսադիազոլին-1,3,4-ի սինթեզը: Որպես նլանյութեր օգտագործվել են α -դիրքում տեղակալված γ -ացետիլկարազաթթուներ: Պարզվել է, որ ֆենիլհիդրազինի հետ ալդեթթուների կոնդենսումը տեղի է ունենում ի հաշիվ կարբոնիլային խմբի հարևան մեթիլենային (և ոչ թե մեթիլային) խմբի: Կոնդենսման պրոդուկտների հիդրոլիզով ստացված են α -ալկիլ- β -(2'-մեթիլինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթուներ, որոնք հանդիսանում են բույսերի աճման հորմոն՝ հետերոաուքսինի հոմոլոգներ:

Ծծմբածխածնի և կծու կալիումի հետ α -ալկիլ- β -(2'-մեթիլինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթուների հիդրազիդների փոխազդեցությունը ստացված են տեղակալված դիթիոկարբազինաթթուների կալիումական աղեր, որոնց թերմիկ դեհիդրոսուլֆացումը հանդեցնում է օքսադիազոլային օղակի փակման:

Ցուլց է տրված, որ սինթեզված 2-[α -ալկիլ- β -(2'-մեթիլինդոլիլ-3')]-էթիլ-5-մերկապտոօքսադիազոլինները դիմեթիլսուլֆատի ազդեցությամբ հիմնային միջավայրում ննթարկվում են մեթիլման:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 291 (1957).
2. Л. Белами, Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, Москва, 1957, стр. 17.
3. E. Hoggarth, J. Chem. Soc. 1952, 4811.
4. а) С. Ainsworth, J. Am. Chem. Soc. 78, 4475 (1956); б) А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР 25, 207 (1957).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 357 (1957).
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).

Третья объединенная научная сессия химических институтов АН трех Закавказских республик

С 20 по 24 ноября 1957 года в Ереване проходила Третья объединенная научная сессия институтов химии академий наук Армянской ССР, Азербайджанской ССР и Грузинской ССР.

Сессию открыл президент Академии наук Армянской ССР В. А. Амбарцумян отметивший важную роль объединенных научных сессий в деле дальнейшего развития химической науки.

В работе сессии приняли участие научные работники и представители химической промышленности республики.

Работа сессии проходила на пленарных и секционных заседаниях. Был заслушан и обсужден 31 доклад.

В своем докладе А. М. Гаспарян дал теоретический анализ стесненного падения частиц в суспензии и в развитии этих представлений изложил решение задачи химического непрерывного процесса.

В докладе А. К. Мискарян отмечалась возможность использования окисленных нефтяных продуктов, отходов хлопкоочистительных заводов и гранатовых отходов лимоннокислотного производства для получения защитных коллоидов для стабилизации глинистых систем, применяемых при бурении нефтяных скважин.

А. Ф. Мелик-Ахназарян доложил об исследованиях в области электроварки стекла, о разработанной в химическом институте АН АрмССР конструкции печи, изложил новые выражения, которые дают возможность вычислять переход материала электрода и огнеупора в стекломассу по коэффициенту износа.

В докладе М. В. Дарбиняна были приведены результаты исследований по выщелачиванию окисленных медно-молибденовых руд и молибденового концентрата под влиянием кислорода; при этом молибден, сера и рений переходят в жидкую фазу.

В докладе о влиянии окислительных и восстановительных процессов на ход плавки и перекристаллизации базальта А. В. Абрамян изложил свои исследования как с точки зрения образования естественных базальтов, так и возможности применения базальта в народном хозяйстве.

В докладе П. В. Гогорিশвили и Н. В. Каркарашвили были приведены данные по синтезу и изучению физико-химических свойств диаминовых сульфатных комплексных соединений кобальта.

В докладе М. В. Дарбиняна и А. С. Бурназяна была показана возможность получения кальция вакуумно-термическим способом, используя карбид алюминия как восстановитель.

И. Л. Бакбанлы и Т. Р. Мирзоева сообщили о разработанном ими объемно-потокометрическом методе определения микроколичеств цинка с применением комплексного соединения трехвалентного хрома.

Г. В. Цицишвили и Е. Д. Росебашвили, после обзора принципов магнитно-химических исследований, остановились на применении этого метода, в основном, при решении задачи типа химической связи и с этой точки зрения дали анализ полученных экспериментальных данных относительно двухвалентного и трехвалентного кобальта в различных комплексных соединениях.

В докладе „О зависимости скорости распространения ультразвука от структуры молекул органических жидкостей и от их физических констант“ Л. Г. Мелкоян дал анализ некоторых выведенных им формул, учитывающих зависимость скорости распространения ультразвука от физических констант органических жидкостей и от параметров молекулы.

Вопросу атомной структуры моносилкатов кальция и марганца был посвящен доклад Х. С. Мамедова, который изложил структурные особенности воллстонита и роданита и предложил вероятную структуру гиллебрандита.

Изучению окислительно-восстановительных процессов, вызываемых действием γ -излучения в коллоидальных растворах сульфидов галлия, индия и таллия был посвящен доклад Е. М. Нанобашвили и Л. В. Иваницкой. Отмечена была возможность применения явления растворения коллоидных растворов сульфидов галлия, индия и таллия γ -лучами в промышленности с целью извлечения некоторых редкоземельных металлов из сульфидных руд или концентратов.

О результатах исследований по установлению связи между химическим составом, условиями приготовления и физико-химическими свойствами алюмосиликатных и алюмомагнесицилатных катализаторов было сообщено в докладе З. Г. Зульфугарова „Влияние условий синтеза на активность крекирующих катализаторов“.

В докладе Т. В. Крмояна „Электропроводность концентрированных щелочных растворов“ на фоне современного состояния теории концентрированных растворов была сделана попытка объяснить особенности концентрированных щелочных растворов, учитывая прототропный механизм электропроводности и структурные превращения.

О выделении нормальных алканов с помощью карбамида из нефтяных фракций доложили Х. И. Арешидзе и Е. М. Бенашвили. Авторами показана возможность выделения нормальных алканов из сложной смеси углеводородов, в которой их содержание составляет 2,5%.

В докладе „Окисление парафинистого дистиллата и нормального гексадекана в присутствии хлора и двуокиси азота“ Б. К. Зейналов изложил результаты исследования влияния отдельных факторов на процесс окисления.

Ю. Г. Мамадалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов и А. З. Шихмамедбекова сообщили основные итоги работ по дегидрированию изопептан-изопентеновых углеводородов в изопрен.

В докладе Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкина и Т. С. Шакарашвили сообщалось о результатах изучения условий контактно-каталитических превращений индивидуальных нормальных алканов, входящих в керосино-газойлевую фракцию нефти, в более выгодные структурные формы углеводородов, улучшающих качество горючего.

Доклад А. М. Акопяна был посвящен синтезированному в его лаборатории новому мономеру „триена“, который, благодаря своим свойствам, представляет большой интерес в деле синтеза новых пластиков и пленкообразующих. Хлорированный „политриен“, согласно имеющимся данным, является весьма хорошим пленкообразующим для необрастающих в морской воде покрытий. Сополимер „триена“ с хлорпреном дает продукт, который по качеству значительно лучше наирита. Интересные и обещающие сополимеры синтезированы также с другими мономерами.

В. Д. Азатян изложил основные результаты исследований по синтезу и химическим превращениям циклооктатетраена. Получены данные о производных циклооктатриена, которые, вопреки литературным данным для самих циклов, говорят в пользу наличия в них или только кольца с двойными связями в положении 1,3,5, или же о значительном преобладании его над изомером с двойными связями в положении 1,3,6.

Ш. А. Мамедов, А. Мамедова и А. Рзаев доложили о своих исследованиях в области синтеза алкоксипроизводных метиловых эфиров многоатомных фенолов, а также по выяснению механизма процесса симметризации несимметричных метилегликолевых эфиров алифатического и жирноароматического ряда.

Доклад Ш. А. Мамедова, Р. Пашаева, И. Низкер и А. Рзаева был посвящен синтезу нового пластификатора АНАЗ-V—эфира этиленгликоля — на базе нефтяных кислот и дихлорэтана.

В докладе Р. М. Лагидзе были приведены новые исследования в области реакции конденсации уксуснокислых эфиров 1,3- и 1,4-бутандиолов и γ -ацетиленовых гликолей с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия.

Исследованиям по прямому и металлоорганическому синтезу кремнеорганических соединений с функциональными группами, а также изучению их химических свойств и полимеризации был посвящен доклад С. И. Садых-Заде.

О разработке способов получения разнообразных непредельных α -кетоспиртов, изучении их реакций присоединения, о циклизации непредельных α -кетоспиртов и α , β -кетодиолов в соответствующие тетрагидро-3-фураноны, о получении непредельных γ -лактонов, являющихся соединениями, родственными производным антибиотикам фуранового ряда, докладывал С. Г. Мацоян.

Влиянию характера азота и строения галоидсодержащего радикала на реакцию дегидрохлорирования галоидалкилсодержащих аминов и реакции дегидрохлорирования—расщепления их иодметилатов был посвящен доклад А. Т. Бабаян.

В докладе С. А. Вартамяна, В. Н. Жамагорцяна и Ш. О. Баданяна „Синтез и исследования аминокетиленовых и α -алкоксивинилацетиленовых спиртов“ особое внимание было уделено реакциям изомеризации, дегидратации и присоединения аминов к α -алкоксиацетиленовым спиртам, приводящим к алкоксивинилкетонам, дивинилкетонам и ацетиленовым аминоспиртам, соответственно.

Об изысканиях новых серусодержащих инсектицидов и акарицидов на основе использования продуктов местной химической промышленности доложил Г. Т. Есаян. Некоторые из полученных соединений обладают бактерицидной и фунгицидной активностью. Высокую бактерицидную активность показали синтезированные новые аналоги псевдоаллицина—эфир γ -хлоркротилсульфокислоты.

С. А. Вартамян, С. А. Пиренян и Г. К. Мусаханян докладывали о результатах исследования реакции полимеризации ацетилена в винилацетилен с целью выяснения механизма этой реакции и нахождения оптимальных условий, увеличивающих выход винилацетилена и конверсию ацетилена.

Третья объединенная научная сессия химических институтов академий наук трех братских республик Закавказья, подытожив свою работу, отметила, что научная работа во всех трех институтах развивается и расширяется; на Первой объединенной сессии (1953 г.) были заслушаны 10 докладов, на Второй сессии (начало 1956 г.)—19 докладов, а на нынешней—31 доклад. Помимо роста числа докладов, указывающего на повышение результативности работ, заслушанные доклады демонстрировали также расширение фронта науки в институтах: наряду с развитием органической и неорганической химии расширяются работы по физической и коллоидной химии, по кристаллохимии, по процессам и аппаратам химической промышленности.

Значительное число работ, доложенных на сессии, затрагивало современные теоретические проблемы химической науки и проводилось на высоком уровне. Подавляющее большинство разрабатываемых тем целеустремленно направлено на разрешение важных народнохозяйственных задач.

Истекшая сессия прошла в обстановке оживленного интереса к заслушиваемым докладам, который выразился в многочисленных вопросах докладчикам и в критических выступлениях.

А. Т. БАБАЯН, Т. В. КРМОЯН

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

էջ

ԸՅԳԵՄՆՈՒՐ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Կ. Ա. Կոստանյան — Հալված ալկալիական բորատների ($Li_2O-B_2O_3$, $Na_2O-B_2O_3$ և $K_2O-B_2O_3$ սխառմաներ) էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրությունը 65
- Լ. Ս. Տեր-Մինասյան — օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հաղորդում Ձ-բղ: Հոսանքի կաթոդային խառնության ազդեցությունն օ-նիտրոանալինի էլեկտրա-վերականգնման վրա 75

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՃԱԼԻՍԻԿ ԲԻՄԻՄ

- Խ. Հ. Գևորգյան և Պ. Ա. Թովմասյան — Կերամիկայում շորժայի սերպենտինիտի գործադրության մասին 83
- Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիազյան — Մերկուրոաղերի լուծույթներում սնդիկային էլեկտրոդի պոտենցիալի կախումը թթվությունից 95

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Ա. Հ. Վարդանյան և Վ. Ն. Ժամագործյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում Ց-բղ: Ե-Ալիօքսի խումբ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները 99
- Վ. Գ. Մխիթարյան — Գլորուպրենի ազդեցությունը ճարպերի օքսիդացման սլրոցիտի վրա 103
- Հ. Տ. Սասյան և Ա. Գ. Վարդանյան — Հետադոտություններ սուլֆոթթուների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում Ց-բղ: Ռոդանաթթվի աղերի ազդեցությամբ սուլֆոթթուների էսթերների ճեզքման մասին 119
- Ա. Լ. Մնջոյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան, Ա. Գ. Թևրգյան և Ս. Պ. Իքմեքչյան — Հետադոտություններ ինզոլի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում Ձ-բղ: Ձ-[Ե-Ալ-ԿԻ-Բ-(Ձ'-մեթիլիենդոլի-Ց')] էթիլ-Ց-մերկապտոօքսադիազոլիներ-1,3,4 127

Խ Ր Ո Յ Ի Կ Ա

- Անդրիովկասյան երեք ռեզուլտիկաների Գիտությունների ակադեմիաների քիմիական ինստիտուտների երրորդ միացյալ գիտական սեսիան 135

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Общая и физическая химия

Стр.

- К. А. Костанян — Исследование электропроводности расплавленных щелочных боратов (системы $Li_2O-B_2O_3$, $Na_2O-B_2O_3$ и $K_2O-B_2O_3$) 65
- Л. Е. Тер-Минасян — Электроснятез о-фенилендиаминя. Сообщение II. Влияние катодной плотности тока на электровосстановление о-нитроанилина 75

Неорганическая и аналитическая химия

- Х. О. Геворкян и П. А. Товмасын*—О применении шоржинского серпентинита в керамике
- В. М. Тараян и Л. А. Элиазян*—Влияние рН на потенциал ртутного электрода в растворе ртуросоли

Органическая химия

- С. А. Вартамян и В. Н. Жамагорцян*—Химия винилацетилена. Сообщение VIII. Синтез и превращения винилацетиленовых спиртов, содержащих α -алкоксильные группы
- В. Г. Мхитарян*—Действие 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) на процесс окисления жиров. Сообщение III
- Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян*—Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение III. О расщеплении эфиров сульфокислот под действием роданистых солей
- А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татвоян, А. Г. Терзян и С. П. Экмекджян*—Исследования в области производных индола. Сообщение II. 2-[α -Алкил- β -(2'-метилиндолил-3')]-этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4

Хроника

- А. Т. Бабалян и Т. В. Крмоян*—Третья объединенная научная сессия химических институтов АН трех Закавказских республик

ԿՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿԱԼԵԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քաաշյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեղոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. 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. Манавелян, А. Л. Мнджоян* (ответ. редактор), *В. М. Тараян, Г. Т. Татвоян* (зам. редактора), *О. А. Чалтыкян*.

ВФ 04478

Заказ № 169

Изд. № 1547

Тираж 65

Сдано в набор 8/IV 1958 г., подписано к печати 20/V 1958 г.
6,5 печ. л.

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