

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

- В. М. Тараян и Л. А. Эмизян*—Исследование реакции образования пирофосфатов церия . . . . . 243  
*Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, В. Д. Галстян*—О взаимодействии сернистой меди с аммиаком в водной среде . . . . . 249

**Органическая химия**

- С. А. Вартамян и А. О. Тосунян*—Химия винилацетилен. Сообщение XI. Синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 . . . . . 263  
*А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян и А. А. Дохилян*—Исследование в области аминов и их производных. Сообщение I. Получение некоторых л-алкоксибензилалкиламинов . . . . . 273  
*А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и Г. Л. Папаян*—Исследование в области аминов и их производных. Сообщение II. Синтез некоторых вторичных аминов на базе 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот . . . . . 281

**Критика и библиография**

- В. Д. Азатян*—Русско-армянский политехнический словарь . . . . . 287

**ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ**

Վ. Գ. Ազատյան (գեղ. ըմբռնող), Ա. Հ. Ալյուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագր), Հ. Հ. Չալիբիկյան, 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. Манавлян, А. Л. Мнджоян* (ответ. редактор), *В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян* (зам. редактора), *О. А. Чалтыкян.*

ВФ 07128                      Заказ № 319                      Изд. № 1584                      Тираж 650

Сдано в набор 18/VII 1958 г., подписано к печати 17/IX 1958 г.  
 7,5 печ. л.

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

В. П. Петросян

## Влияние концентрации окислов двухвалентных металлов на электрические свойства фосфатных стекол

Ранее нами было показано [1, 2], что угол диэлектрических потерь в двухкомпонентных фосфатных стеклах, содержащих 40 и 50 мол %  $MgO$  и  $BaO$ , при частотах внешнего поля  $10^3$  и  $3 \cdot 10^3$  гц и температурах выше комнатной, а также электропроводность этих стекол увеличивается с уменьшением концентрации  $MeO$ . Этот факт имеет определенную связь с данными, полученными Кордесом с сотрудниками [3] и Гладковым [4] по физико-химическим свойствам и определению скорости ультразвука в фосфатных стеклах.

Гладковым было установлено, что скорость ультразвука в фосфатных стеклах с различной концентрацией окиси цинка обладает наименьшим значением в стеклах, отвечающих составу метафосфата цинка, что объяснялось автором изменением координационного числа иона цинка с 6 на 4.

Исследуя физико-химические свойства (плотность, показатель преломления, дисперсию). Кордес пришел к выводу, что все фосфатные стекла следует разделить на две группы. К первой группе относились все те фосфатные стекла, свойства которых непрерывно изменяются при постепенном увеличении содержания окислов щелочноземельных металлов. Так как такое непрерывное изменение свойств обнаруживается и в случае силикатных стекол, то стекла, отнесенные к первой группе, были названы нормальными фосфатными стеклами. К ним относились двухкомпонентные фосфатные стекла, содержащие ионы  $Pb$ ,  $Ba$ ,  $Ca$  и  $Cd$ .

При постепенном увеличении в фосфатных стеклах содержания таких ионов, как  $Be$ ,  $Zn$  и  $Mg$  на кривых свойство-состав указанных стекол наблюдаются изломы в точках, отвечающих составу 50 мол %  $MeO$  и 50 мол %  $P_2O_5$ . Эти стекла названы аномальными фосфатными стеклами.

Для нас представлялось интересным исследование электрических свойств как нормальных, так и аномальных стекол с целью установления вопроса влияния природы иона-модификатора на электрические свойства фосфатных стекол.

## Экспериментальная часть

Методика изготовления образцов и измерения электрических характеристик фосфатных стекол описаны нами ранее [1, 5]. В табл. 1 приводится состав исследованных нами стекол\*.

Таблица 1

№ стекла	Состав двухкомпонентных стекол (по синтезу)	№ стекла	Состав стекол в мол. единицах (по синтезу)
1	40 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> MgO	11	2 BaO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2	50 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> MgO	12	3 BaO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3	40 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> BaO	13	4 BaO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
4	50 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> BaO	14	5 BaO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5	30 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CaO	15	1 ZnO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6	40 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CaO	16	2 ZnO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
7	50 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CaO	17	3 ZnO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
8	55 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CaO	18	4 ZnO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
9	50 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> PbO	19	5 ZnO 0,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
10	66,6 мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> PbO		

Данные по измерению угла диэлектрических потерь ( $\lg \delta$ ) и электропроводности ( $\gamma$ ) стекол №№ 1—4 опубликованы ранее [1, 2]. Здесь мы отметим только, что результаты опытов оказались неожиданными  $\lg \delta$  в области высоких температур и при частотах  $10^3$  и  $3 \cdot 10^3$  гц, а также  $\lg \gamma$  возрастали как с уменьшением концентрации MgO (в стеклах №№ 1 и 2), так и с уменьшением концентрации BaO (в стеклах №№ 3 и 4).

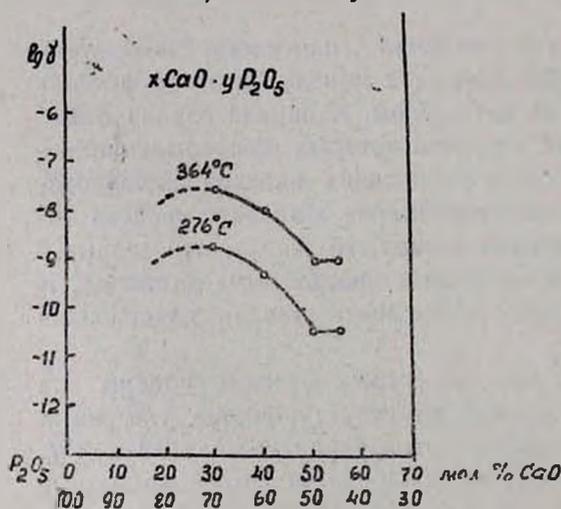


Рис. 1.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости  $\lg \gamma$  от концентрации CaO в стеклах №№ 5—8 при 364 и 276°C. Измерение электропроводности этих стекол при соответствующей температуре производилось после часовой выдержки образца при постоянной температуре. Как видно из обеих кривых рисунка 1 электропроводность стекол убывает с увеличением содержания CaO в двухкомпонентных фосфатных стеклах вплоть

\* Стекла №№ 11—19 были любезно предоставлены автору для исследования сотрудником ВНИИС З. М. Сырицкой, за что автор выражает ей свою глубокую благодарность.

до состава  $\text{CaP}_2\text{O}_6$ . При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{CaO}$   $\lg \gamma$  стекол почти не изменяется. Такой же результат был получен для стекол №№ 9 и 10, содержащих соответственно 50 и 66,6%  $\text{PbO}$ . Эти стекла при температуре  $194^\circ\text{C}$  обладали одинаковой проводимостью ( $\lg \gamma = -8,5$ ), а при температуре  $260^\circ\text{C}$  электропроводность стекла № 9 ( $\lg \gamma = -7,2$ ) оказалась меньше электропроводности стекла № 10 ( $\lg \gamma = -6,9$ ). Таким образом, стеклообразные метафосфаты обладают наименьшей электропроводностью по сравнению с электропроводностью фосфатных стекол с иной концентрацией  $\text{MeO}$ .

Как известно [5], введение глинозема в фосфатное стекло приводит к укреплению его структуры, сетка стекла полимеризуется, а структура алюмофосфатных стекол становится подобной структуре силикатных стекол. Укрепление сетки стекла, по-видимому, приводит к некоторым отличиям в поведении различных двухвалентных ионов в алюмофосфатных и в двухкомпонентных фосфатных стеклах.

На рисунке 2 приводятся кривые зависимости  $\lg \gamma$  от концентрации  $\text{BaO}$  и  $\text{ZnO}$  в алюмофосфатных стеклах при температуре  $330^\circ\text{C}$ . Для определения значения  $\gamma$  при какой-либо температуре снимались зависимости  $\lg \gamma$  от  $\frac{1}{T}$  для стекол №№ 11—19, причем так же, как и при измерениях  $\gamma$  стекол предыдущих составов, измерение электропроводности стекол №№ 11—19 производилось после часовой выдержки образца при постоянной температуре.

В таблице 2 приводятся значения  $\lg \gamma$  стекол №№ 11—19 при различных температурах.

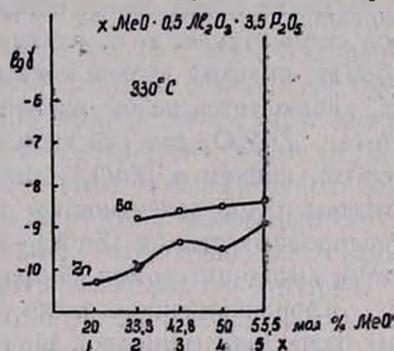


Рис. 2.

Таблица 2

№ стекла	$T_1^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_1$	$T_2^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_2$	$T_3^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_3$	$T^\circ\text{C}$	$\lg \gamma$
11	296	-9,2	332	-8,8	—	—	330	-8,8
12	296	-9,2	332	-8,6	—	—	330	-8,6
13	292	-9,3	342	-8,3	—	—	330	-8,5
14	292	-9,2	342	-8,1	—	—	330	-8,4
15	318	-10,4	402	-9,3	—	—	330	-10,3
16	270	-11,2	318	-10,2	402	-8,8	330	-10
17	270	-10,7	356	-8,6	416	-7,8	330	-9,3
18	284	-10,3	332	-9,5	366	-8,8	330	-9,5
19	310	-9,2	340	-8,8	416	-7,4	330	-8,9

Из рисунка 2 видно, что увеличение концентрации  $\text{BaO}$  в алюмофосфатных стеклах не приводит к заметному изменению электропроводности стекол. Электропроводность цинковых алюмофосфатных стекол с увеличением содержания  $\text{ZnO}$  сначала возрастает, но с при-

ближением к составу стекла, содержащего 50 мол %  $ZnO$  убывает. При дальнейшем же увеличении содержания  $ZnO$  электропроводность стекло вновь начинает возрастать. Таким образом, изменение электропроводности алюмофосфатных стекол в зависимости от концентрации  $M_2O$  определяется сортом иона-модификатора, вводимого в стекло.

### Обсуждение результатов

Свойства аномальных фосфатных стекол Кордес объясняет изменением координационного числа катионов  $Zn$  и  $Mg$ . При увеличении содержания  $ZnO$  в стекле свыше 50 мол%, для ионов  $Zn$  теряется возможность построения  $[ZnO_4]$ —тетраэдров. В стекле появляется все большее и большее количество ионов цинка, занимающих положения с координационным числом более 4. Такие ионы цинка приобретают шестерную координацию по отношению к атомам кислорода. С другой стороны при малых концентрациях  $ZnO$  в фосфатных стеклах некоторые из ионов цинка попадают в большие промежутки структурной сетки стекла, т. е. оказываются в окружении шести анионов кислорода; поэтому вблизи состава, соответствующего метафосфату цинка, наблюдается излом кривой свойство-состав стекол. По Кордесу в стекле  $ZnP_2O_6$  каждый атом цинка окружен четырьмя атомами кислорода, причем в  $[ZnO_4]$ —тетраэдрах только два атома кислорода связаны одной валентностью с цинком; две валентности двух других кислородных атомов  $[ZnO_4]$ —тетраэдра взаимодействуют с валентностями соседних атомов фосфора.

Координационное число для цинка, равное 4, встречается во многих веществах (цинковой шпинели, цинковых минералах,  $ZnO$ ); поэтому допущение Кордеса вполне правдоподобно. Однако его утверждение, что стекло  $ZnP_2O_6$  обладает структурой, подобной структуре стеклообразного кремнезема, встречает некоторое возражение. Тарасов [4] считает, что изоморфизм структур  $ZnP_2O_6$  и  $SiO_2$  является псевдоизоморфизмом. Действительно, метафосфат цинка обладает кислородным числом, равным кислородному числу  $SiO_2$ , но в структурной сетке  $ZnP_2O_6$  будут находиться атомы кислорода, связывающиеся двойной связью с катионом стеклообразователя, тогда как в  $SiO_2$  таких атома кислорода не существует.

Сквозной ток через вещество может быть обусловлен либо движением электронов, либо движением ионов в веществе. Поскольку исследуемое нами вещество является диэлектриком с относительно высоким удельным объемным сопротивлением, допущение существования электронной проводимости стекол маловероятно, хотя какая-то доля проводимости может носить электронный характер. Однако доля эта, по сравнению с общей проводимостью стекла, будет, очевидно, незначительной и ею можно пренебречь.

Возможно, что в стекле перемещаются как примесные ионы, имеющиеся во всяком стекле, так и ионы модификаторы. Увеличение

содержания окислов щелочно-земельных металлов в стекле затрудняет процесс перемещения примесных ионов. Об этом можно судить хотя бы по тем экспериментальным данным, которые имеются в литературе. В опытах Фульда [6] определялось удельное объемное сопротивление стекол, в которых за основу брался состав  $0,18 \text{ Na}_2\text{O}$   $0,82 \text{ SiO}_2$  и постепенно  $\text{SiO}_2$  замещался  $\text{MeO}$ , где  $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}$  и  $\text{Mg}$ . Почти во всех случаях удельное объемное сопротивление стекол при этом возрастало. Результаты химического анализа стекол №№ 4 и 7, проведенные с точностью до  $0,1\%$ , не показали наличия в стеклах каких-либо посторонних примесных ионов. Возможно, что количество примесных ионов в исследованных нами стеклах настолько мало, что они не могут существенно влиять на проводимость стекол. Таким образом, мы предполагаем, что переносчиками электрического заряда в исследованных нами стеклах являются ионы-модификаторы.

Уменьшение проводимости стекол при увеличении содержания  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  может быть объяснено тем, что ионы  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  могут принимать участие в образовании структурного каркаса стекла, как полагает Кордес. Однако нужно учесть, что участие ионов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  в образовании трехмерной сетки стекла носит совершенно иной характер по сравнению с участием в том же процессе таких катионов, как  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$  или  $\text{Ca}$ . По-видимому, для ионов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  в фосфатных стеклах осуществляется возможность занимать по отношению к атомам кислорода положения с координационным числом, равном четырем.

Отсутствие перегибов кривых свойство-состав фосфатных стекол (по Кордесу), содержащих ионы  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Ca}$ , говорит о том, что эти ионы ведут себя несколько иначе, чем ионы  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$ . Отличие в поведении указанных двух сортов ионов в фосфатных стеклах на наш взгляд состоит в том, что в силу геометрических размеров ионы  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  обладают возможностью входить в четверную координацию по отношению к атомам кислорода, образуя при этом наиболее плотно упакованную структуру, тогда как ионы  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Ca}$  не обладают такой возможностью.

Однако, полученные нами экспериментальные данные по электрическим свойствам фосфатных стекол, содержащих ионы  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Ca}$ , могут быть понятны, если допустить, что такие ионы также могут занимать положения, соответствующие наименьшей координации этих ионов по отношению к атомам кислорода. Известно [7], что ион  $\text{Ba}$  может входить в шестерную координацию в окиси бария. Большинство ионов  $\text{Ba}$  занимает такое положение в фосфатном стекле при  $50 \text{ мол } \%$  содержании  $\text{BaO}$ , а в стеклах с меньшим или большим содержанием  $\text{BaO}$  координация иона  $\text{Ba}$  переходит от 6 к 8. Аналогичная картина, по-видимому, наблюдается и с ионом  $\text{Ca}$  в кальциевых фосфатных стеклах. Стремление ионов щелочно-земельных металлов окружать себя минимальным числом атомов кислорода в фосфатных стеклах осуществляется благодаря расслабленной структурной сетки

стекла из-за наличия двойных связей атомов кислорода с атомом фосфора, в отличие от структурной сетки силикатного стекла.

Слабое изменение электропроводности алюмосфатных стекол №№ 11—14 (см. рис. 2), обусловлено взаимной компенсацией двух противоположных факторов. С одной стороны, с увеличением концентрации ионов Ва в стекле увеличивается число носителей зарядов. Однако, при этом увеличивается и число ионов Ва, занимающих положения с координационным числом, равным 6. Второй фактор, по-видимому, в двухкомпонентных фосфатных стеклах №№ 3 и 4 преобладает над первым, так как сетка стекла при этом сильно деполимеризована. При введении глинозема сетка фосфатного стекла укрепляется и увеличение концентрации ионов Ва, обладающих большим ионным радиусом, может привести к искажению сетки, т. е. к увеличению числа слабо связанных ионов бария.

Таким образом, при исследовании электрических свойств фосфатных стекол обнаружено, что угол диэлектрических потерь и электропроводность стекол уменьшается с увеличением концентрации MeO (где Me = Pb, Ba, Ca, Zn, Mg) в стекле вплоть до состава, соответствующего метафосфатам металлов, а при дальнейшем увеличении концентрации MeO электропроводность стекол почти не изменяется.

Основным выводом настоящей работы является следующее: полученные экспериментальные факты объясняются изменением координационного числа ионов щелочно-земельных металлов в стеклах с различной концентрацией ионов двухвалентных металлов.

В заключение отметим, что ионы Pb, Ba и Ca обладают большим значением как атомного веса, так и поляризуемости электронного смещения; возможно, поэтому, с увеличением концентрации ионов Pb, Ba и Ca плотности и показатели преломления фосфатных стекол непрерывно возрастали (по Кордесу) несмотря на то, что сами ионы могли при этом занимать положения с различным координационным числом.

Армянский педагогический институт  
им. Х. Абовяна

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило 21 I 1958

Վ. Պ. Պետրոսյան

ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կորդեսը և Գլադկովը ցույց են տվել, որ Zn, Mg և Be-ի իոններ պարունակող երկկոմպոնենտ ֆոսֆատային ապակիներում հող-ալյալալիական մետաղների իոնները չարող են մտնել ապակու կառուցվածքային ցանցի մեջ:

Հետաքրքիր էր հետազոտել ոչ միայն Be, Zn և Mg-ի, այլև Pb, Ba և Ca-ի իոններ պարունակող ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները:

Ինչպես ցույց տվեցին ապակիների (աղյուսակ 1) փորձնական հետազոտությունների արդյունքները, ֆոսֆատային ապակիների դիէլեկտրական կորուստների անկումը և էլեկտրահաղորդականությունը փոքրանում են երկվալենտ մետաղների օքսիդների կոնցենտրացիան մեծանալու հետ՝ ընդհուպ մինչև  $MeP_2O_6$  բաղադրությունը:

Այս փորձնական տվյալները կարելի է բացատրել ոչ թե ապակու կառուցվածքային ցանցի մեջ մտնելու առանձին իոնների ընդունակությամբ (ըստ Կորդեսի), այլ նրանով, որ իրականանում է ֆոսֆատային ապակու ապապոլիմերացված ցանցի առկայության շնորհիվ թթվածնի ատոմների նկատմամբ իրենց նվազագույն կորրոզիացիայի մեջ մտնելու հող-ալկալիական իոնների ձգտումը:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 315 (1957).
2. В. П. Петросян, Информационный бюллетень ВНИИС 4, (1957)
3. E. Kordes, W. Vogel, R. Teterowsky, Z., Elektrochem., 57, 282 (1953):
4. В. В. Тарасов, ЖТФ, 27, 1521 (1947).
5. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 247 (1957).
6. D. W. Morey, The Properties of Glass. New-York, 1954.
7. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, Москва—Ленинград, 1950, стр. 49.

Л. Е. Тер-Минасян

## Электросинтез *o*-фенилендиаминa

Сообщение III. Влияние температуры на электровосстановление *o*-нитроанилина

В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что материал катода и катодная плотность тока оказывают значительное влияние на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина; особенно заметно влияние материала катода. Важным фактором в реакциях электровосстановления органических соединений является также температура; ее повышение понижает перенапряжение водорода, но увеличивает скорость вторичных процессов и диффузии деполяризатора к катоду. Фактически наблюдаемое влияние температуры на электрохимическое восстановление является результатом суммарного действия ее во всех трех перечисленных направлениях. Для процессов, не требующих высокого перенапряжения водорода, повышение температуры благоприятствует выходу. Если же процесс восстановления требует высокого отрицательного потенциала, который может быть достигнут применением, например, свинцового или ртутного катода при низких температурах, в этих случаях повышение температуры естественно, приводит к уменьшению выхода по току. Если при более низком катодном потенциале может образоваться какой-либо промежуточный продукт, то при повышении температуры будет образовываться почти исключительно именно этот продукт. Таким образом, изменение температуры является одним из методов, позволяющим изменять катодный потенциал данного электрода с целью повлиять на направление процесса восстановления. Необходимо помнить при этом, что нередко положительное влияние повышения температуры на увеличение скорости реакции перекрывается отрицательным влиянием, сказывающимся в снижении перенапряжения водорода.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры 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; катодит—этиловый спирт (400,0 мл) + 4%-ный раствор едкого натра (400,0 мл); концентрация *o*-нитроанилина в катодите—0,4 моль/л = 44,20 г; анод—медная спираль; анолит—2%-ный раствор едкого натра; катодная плотность тока—10 а/дм<sup>2</sup>; температура 10, 40, 70°C. Методика эксперимента описана нами ранее [1].

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза и в этом ряду опытов определялись как извлечением из католита кристаллического *o*-фенилендиамина, так и диазотированием. Диазотирование производилось по способу, описанному нами ранее [1а]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние температуры на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу\*

Материал катода	Температура в °С	Выходы <i>o</i> -фенилендиамина в %			
		методом выделения кристаллического вещества		методом диазотирования	
		по току	по веществу	по току	по веществу
Cu	10	57,7	68,9	61,8	73,0
	40	74,5	86,6	78,5	90,7
	70	75,4	88,1	79,7	92,2
Zn	10	50,1	57,2	54,2	61,5
	40	66,5	72,4	70,5	76,3
	70	67,7	73,3	71,5	77,8
Hg	10	61,2	69,8	65,8	73,8
	40	79,8	86,3	83,6	90,7
	70	80,8	87,0	85,0	91,3
Al	10	37,3	45,7	41,2	49,8
	40	46,0	57,2	50,2	61,4
	70	48,1	58,2	52,8	62,5
Графит	10	49,5	56,5	53,5	60,2
	40	64,2	70,9	68,3	74,6
	70	65,6	72,1	70,2	76,0
Sn	10	52,6	59,3	56,7	63,3
	40	68,1	74,1	72,0	78,2
	70	69,0	74,8	73,2	79,0
Pb	10	61,1	69,7	65,8	73,8
	40	83,0	89,9	86,7	94,0
	70	83,9	90,6	87,3	94,5
Fe	10	43,7	51,2	48,0	54,8
	40	58,4	67,6	62,5	71,4
	70	59,9	68,4	63,8	72,5
Ni	10	50,6	58,5	54,5	62,5
	40	62,0	68,7	66,3	72,9
	70	62,4	69,8	66,7	73,8
Pt	10	46,2	56,3	50,7	60,2
	40	55,5	67,8	59,6	71,7
	70	56,3	68,9	60,2	73,0

\* Данные, относящиеся к температуре 40 °С, взяты из сообщения I [1].

Сопоставление данных таблицы показывает, что выходы *o*-фенилендиамин, определенные для одного и того же опыта двумя различными методами—взвешиванием выделенных количеств *o*-фенилендиамин и методом титрования католита, и в этой серии опытов значительно отличаются друг от друга; выходы, полученные методом диазотирования, во всех случаях на 3,4—4,7% больше выходов, полученных методом выделения кристаллического *o*-фенилендиамин, что, очевидно, можно объяснить неизбежностью потерь при извлечении из католита кристаллического продукта.

Повторные опыты по изучению влияния температуры на процесс электровосстановления *o*-нитроанилин 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 на упомянутых выше катодах показали, что в интервале температур от 10 до 70° выходы *o*-фенилендиамин по току и по веществу с повышением температуры растут, а оптимальной температурой является 70°. Однако этот рост выходов с повышением температуры выше 40° заметно задерживается, вследствие чего разница в выходах при 40 и 70° практически незначительна и находится в пределах ошибки опыта. Поэтому, вероятно, целесообразнее электровосстановление вести при 40°, так как при этом понизится количество испаряемого спирта. Кроме того, при более высоких температурах увеличиваются потери конечного продукта, по-видимому, за счет его окисления кислородом воздуха.

Наблюдаемое торможение роста выходов *o*-фенилендиамин по току и по веществу с повышением температуры свыше 40° наглядно видно на рисунках 1 и 2, на которых изображены кривые зависимости выходов по току и по веществу от температуры на катодах из десяти различных металлов. На участке температур от 10 до 40° наклон этих кривых, а следовательно и рост выходов *o*-фенилендиамин по току и по веществу заметно больше, чем на участке температур от 40 до 70°.

Увеличение выходов *o*-фенилендиамин с ростом температуры можно объяснить, по-видимому, тем, что при этом имеет место улучшение условий растворения деполяризатора в католите и значительный рост скорости диффузии деполяризатора к катоду.

Повышение выхода продукта восстановления по току, однако, неразрывно связано с поведением побочных процессов. Если бы при повышении температуры скорость побочного процесса повысилась в большей степени, нежели скорость основного процесса, то несмотря на значительное увеличение растворимости *o*-нитроанилин в католите и диффузии его к катоду, возможно, что выход основного продукта несколько снизился бы. Полученные нами данные, таким образом, показывают лишь, что хотя и не исключено, что повышение температуры ускоряет как основной процесс, так и побочный, но оно значи-

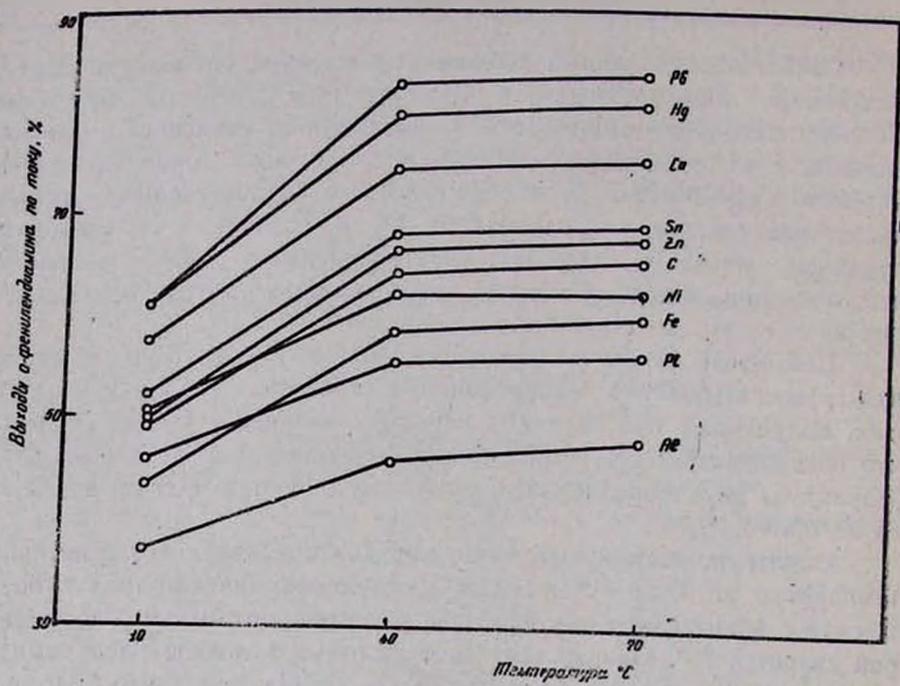


Рис. 1.

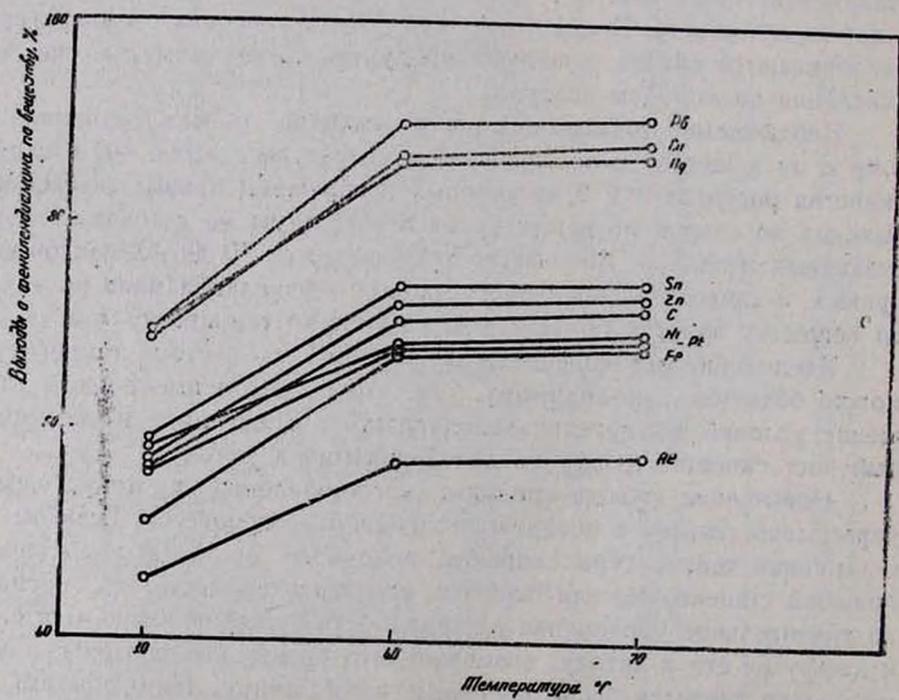


Рис. 2.

тельно больше влияет на скорость основного процесса. Как при температурах 10 и 40, так и при 70° наибольшие выходы *o*-фенилендиамина наблюдаются на свинцовом и ртутном катодах.

Одновременно с изучением влияния температуры химическими методами, нами было изучено также влияние температуры на катодный процесс восстановления *o*-нитроанилина методом поляризационных кривых, что дало возможность изучить кинетику этого процесса в водно-спиртовом растворе едкого натра на свинцовом катоде.

Зависимость между логарифмом плотности тока и температурой при постоянном потенциале электрода может быть представлена уравнением прямой [2]:

$$\lg I \text{ Const} - \frac{A}{2,303 RT}, \quad (1)$$

где  $I$  — плотность тока,  $A$  — энергия активации.

Экспериментальное подтверждение логарифмической зависимости плотности тока от температуры для различных процессов электролиза (анодный процесс выделения хлора и катодное электроосаждение меди) имеется в работах Горбачева и Жука [3], Горбачева и Измаилова [4]. В этих же работах подтверждается возможность определения эффективной энергии активации процесса. Жук установил также плавную нелинейную зависимость экспериментальной энергии активации от потенциала анода.

По кинетике катодного восстановления и анодного окисления органических соединений имеется лишь незначительное число работ. Так, в работах Хомутова [5] исследована кинетика анодного окисления анилина. В работах Горбачева и Вабеля [6] изучена кинетика электрохимического окисления нафталина,  $\alpha$ -нафтохинона и его смесей с нафталином.

Наши исследования проводились в основном с применением 0,0125-молярного раствора *o*-нитроанилина в этиловом спирте. В качестве электролита служил разбавленный раствор едкого натра, прибавленный к раствору *o*-нитроанилина в таком количестве, чтобы общая концентрация равнялась 0,5 н. по NaOH.

Измерение напряжения проводилось при помощи точного вольтметра (класс 0,2), а силы поляризующего тока точным миллиамперметром (класс 0,2). Определение потенциала катода проводилось компенсационным методом на потенциометре ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод с термостатирующей рубашкой. Раствор *o*-нитроанилина находился в U-образном электролизере, помещенном в водяной термостат. Анодом служила медная пластинка с видимой поверхностью 4,0 см<sup>2</sup>, катодом — свинцовая пластинка с видимой поверхностью 4,0 см<sup>2</sup>. Температура в электролизере и в насыщенном каломельном электроде сравнения поддерживалась одна и та же. Перед каждым опытом электроды тщательно промывались этиловым спиртом и большим количеством дистиллированной воды.

t °C	T	$\frac{1}{T} \times 10^4$	1,90 в		1,85 в		1,80 в	
			i	lg i	i	lg i	i	lg i
10	283,2	35,3	28,0	1,447	24,0	1,380	19,7	1,294
20	293,2	34,1	37,2	1,570	32,1	1,506	26,6	1,425
30	303,2	33,0	48,2	1,683	41,9	1,622	35,2	1,547
40	313,2	32,0	61,5	1,789	53,6	1,729	45,7	1,660
50	323,2	31,0	76,2	1,882	66,5	1,823	56,8	1,754
60	333,2	30,0	94,0	1,973	82,2	1,915	70,6	1,849
70	343,2	29,2	111,4	2,047	97,7	1,990	84,1	1,925

Опыты проводились следующим образом. В электролизер наливалось 100 мл исследуемого раствора, погружались электроды, электролитический ключ и устанавливался нужный температурный режим. После этого на электродах постепенно повышалось напряжение. Измерения делались через каждые 0,2 вольта, причем интервал времени от установления напряжения на электродах до измерения силы тока и потенциала катода был равен приблизительно 3 минутам. При каждом измерении выжидали в течение 5 минут. За это время потенциал катода обычно становился постоянным. Соблюдение вышеуказанных условий при измерениях обеспечивало получение достаточно воспроизводимых опытных данных.

Измерения для получения поляризационных кривых проводились в интервале 10—70°. Полученные поляризационные кривые изображены на рисунке 3. Как видно из поляризационных кривых, влияние температуры на поляризацию значительно; с повышением температуры поляризация заметно снижается. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличиваются число активных молекул в электролите и скорость диффузии молекул *o*-нитроанилина к электроду. Эти факторы значительно снижают поляризацию. Изучение влияния температуры на скорость электролиза позволяет сделать некоторые предположения относительно механизма электролиза.

На основании уравнения (1) может быть графически определена энергия активации. Если откладывать величины  $\lg i$  по оси ординат, а по оси абсцисс величины  $1/T$ , то наклон прямой даст величину  $A/2,303R$ , откуда легко могут быть вычислены значения энергии активации.

По данным поляризационных кривых, изображенных на рисунке 3, нами была составлена таблица 2 для получения изопотенциальных кривых зависимости логарифма плотности тока от  $1/T$ . На рисунке 4 приведены изопотенциальные кривые зависимости логарифма плотности тока от  $1/T$  при катодном процессе восстановления *o*-нитроанилина. Как видно из рисунка, эта зависимость графически изображается в виде ломанных прямых. Одна из этих прямых соответствует процессу, протекающему в интервале температур от 10 до 40°C, а другая — процессу, протекающему в интервале от 40 до 70°.

Таблица 2

1,75 в		1,70 в		1,65 в		1,60 в		1,55 в	
I	lgI								
15,4	1,188	11,8	1,072	8,1	0,908	4,5	0,653	2,2	0,342
21,3	1,328	16,5	1,217	11,7	1,068	6,7	0,826	3,5	0,544
28,4	1,453	22,5	1,352	16,1	1,207	9,7	0,987	5,5	0,740
37,5	1,574	30,1	1,479	21,9	1,340	13,5	1,130	8,3	0,919
46,8	1,670	38,2	1,582	28,1	1,449	17,8	1,250	11,4	1,057
58,6	1,768	48,5	1,686	36,1	1,558	23,4	1,369	15,7	1,196
70,5	1,848	58,8	1,769	44,4	1,647	29,2	1,465	20,4	1,310

Наличие электрического поля у поляризованного электрода называется на энергии активации; поэтому влияние температуры на скорость электрохимического процесса необходимо проследить при условии равенства поляризации. Отметим, что при электрохимическом восстановлении *o*-нитроанилина между величинами логарифма плотности тока и обратной температуры в координатах  $lgI, 1/T$  при постоянном потенциале ( $\Delta\varepsilon = \text{Const.}$ ) в довольно широком интервале потенциалов наблюдается определенная линейная зависимость.

По методу, изложенному выше, нами были определены энергии активации. Для этого из рисунка 4 определялись величины наклона прямых ( $tg\varphi$ ). Полученные нами данные приведены в таблице 3.

На основании данных таблицы 3 и формулы (2)

$$A = -2,303R \cdot tg\varphi$$

где:  $R = 1,986 \text{ кал. град}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

$$A = -4,574 \cdot tg\varphi \tag{2}$$

вычисляются энергии активации. Данные, полученные нами относительно энергий активации, приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что энергии активации для процессов I (протекающих при 10—40°) и II (протекающих при 40—70°) при низких потенциалах катода (—1,55 вольт) заметно различаются; разница

Таблица 3

Потенциал катода вольт	Наклон прямой ( $tg\varphi$ )	
	I (10—40 °С)	II (40—70 °С)
1,90	—0,829	—0,736
1,85	—0,844	—0,743
1,80	—0,884	—0,757
1,75	—0,933	—0,783
1,70	—0,984	—0,829
1,65	—1,043	—0,879
1,60	—1,145	—0,964
1,55	—1,390	—1,122

Таблица 4

Потенциал катода вольт	Энергия активации (A), ккал/моль	
	I (10—40 °С)	II (40—70 °С)
1,90	37,9	33,7
1,85	38,6	34,0
1,80	40,4	34,6
1,75	42,7	35,8
1,70	45,0	37,9
1,65	47,7	40,2
1,60	52,4	44,1
1,55	63,6	54,3

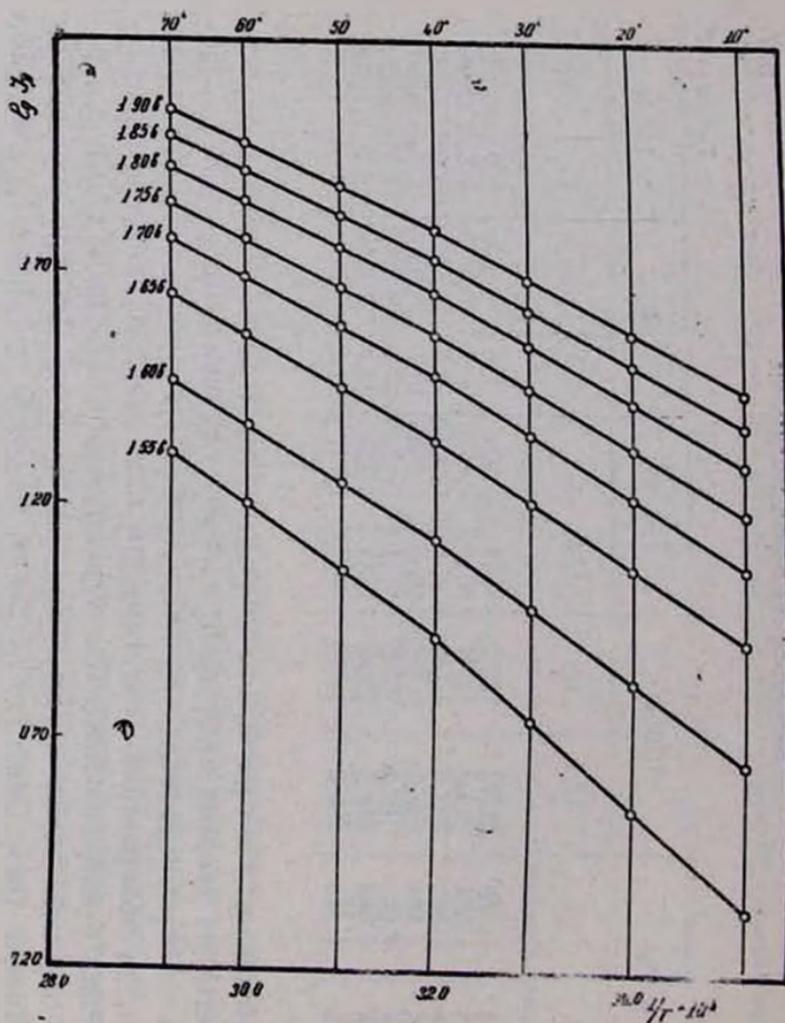


Рис. 4.

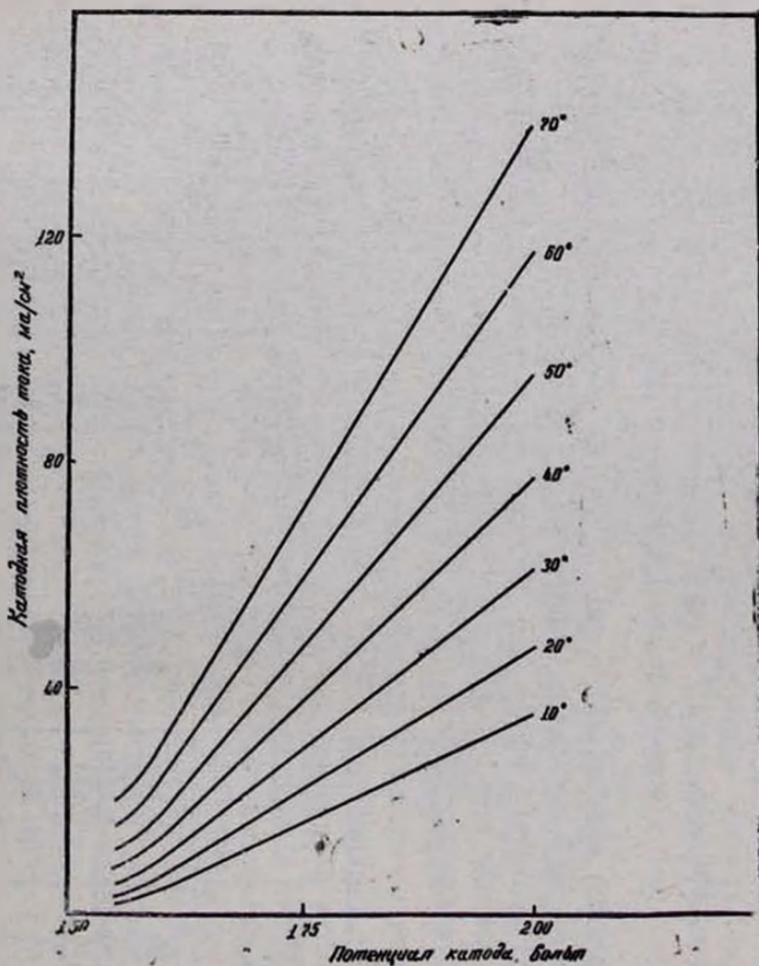


Рис. 3.

достигает величины 9,3 ккал. С повышением потенциала катода эта разница для процессов I и II постепенно снижается и при потенциале катода, равном—1,90 вольт, она становится равной всего 4,2 ккал.

Зависимость энергий активации обоих процессов (I, протекающего при температурах 10—40° и II, протекающего при температурах 40—70°) от потенциала свинцового катода приведена графически на рисунке 5. С увеличением потенциала катода энергия активации для процесса I плавно снижается от 63,6 до 37,9 ккал, для процесса II от 54,3 до 33,7 ккал.

На основании этой зависимости и величины энергии активации катодного восстановления *o*-нитроанилина можно сделать важные выводы, характеризующие природу электродных процессов.

Плавное понижение энергии активации процессов I и II при катодном восстановлении *o*-нитроанилина означает, что электрическое поле в прикатодном слое сообщает молекулам *o*-нитроанилина дополнительную энергию. В результате этого энергетический барьер реакции преодолевается легче, что равносильно снижению эффективной

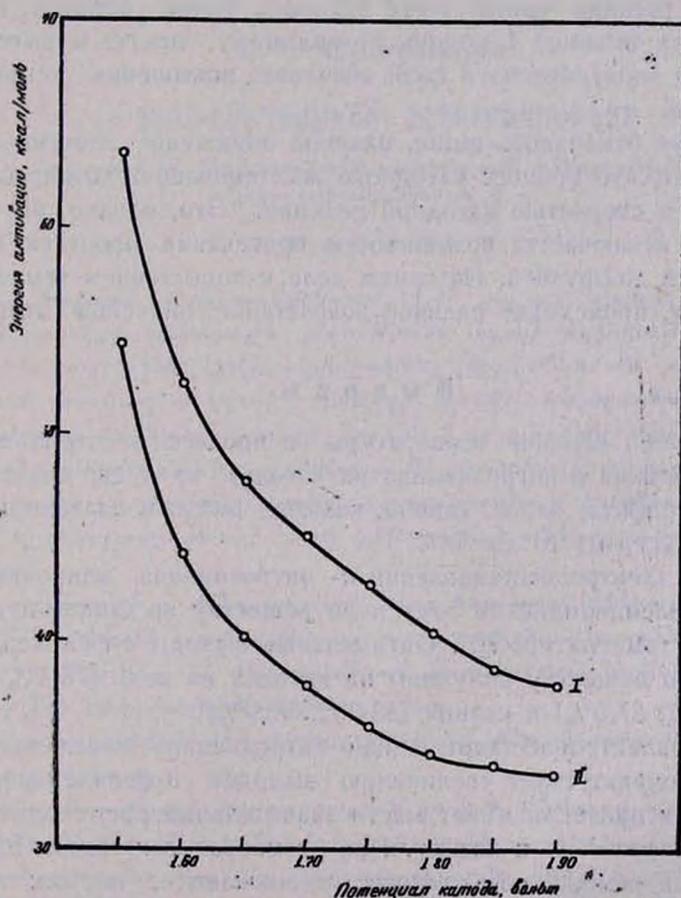


Рис. 5.

энергии активации. Отсюда следует, что решающей стадией в этих процессах является проникновение молекул *o*-нитроанилина к катоду и их взаимодействие с катодом. На основании этого мы вправе заключить, что восстановление *o*-нитроанилина в интервале температур от 10 до 70° протекает как первичный процесс электролиза.

Любопытно отметить, что при более низких температурах (в интервале температур 10—40°), для одних и тех же потенциалов катода энергия активации заметно больше, чем при более высоких температурах (в интервале 40—70°). Это явление, вероятно, можно объяснить тем, что при высоких температурах молекулы *o*-нитроанилина уже сами по себе получают некоторое дополнительное количество тепловой энергии, независимо от той, которую сообщает молекулам *o*-нитроанилина электрическое поле в прикатодном слое. Наше предположение подтверждается также тем, что в случае низких потенциалов катода (—1,55 вольт), когда электрическое поле проявляет себя слабее, разница между энергиями активации для процессов I и II значительно больше (9,3 ккал), чем в случае высоких потенциалов катода (—1,90 вольт), когда эта разница равна всего 4,2 ккал. Таким образом, на основании данных таблицы 4 можно, по-видимому, прийти к выводу, что с усилением электрического поля значение повышения температуры уменьшается.

Как уже отмечалось выше, плавное понижение энергии активации означает, что процесс катодного восстановления *o*-нитроанилина лимитируется скоростью катодной реакции. Это, однако, не значит, что вообще исключается возможность протекания процесса, который лимитируется диффузией. На самом деле, с повышением температуры, по-видимому, происходит плавное возрастание значения этого процесса.

### В ы в о д ы

1. Изучено влияние температуры на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина на катодах из меди, цинка, ртути, алюминия, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины в интервале температур от 10 до 70°C.

2. При электровосстановлении *o*-нитроанилина наибольшие выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу на данном катоде получены при температуре 70°. Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу получены на катодах из меди (75,4%; 88,1%), ртути (80,8%; 87,0%) и свинца (83,9%; 90,6%).

3. При электровосстановлении *o*-нитроанилина повышение температуры благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току, так как при этом имеет место значительный рост скорости диффузии деполяризатора к катоду. При температурах выше 70° выходы *o*-фенилендиамина, по-видимому, уменьшаются, так как при этом увеличиваются потери конечного продукта за счет его окисления кислородом воздуха.

4. Исследована электрохимическая кинетика восстановления о-нитроанилина методом поляризационных кривых в широком интервале температур (10—70°).

5. На основе анализа зависимости логарифма силы тока от обратной температуры можно сделать вывод, что восстановление о-нитроанилина на катоде лимитируется непосредственным взаимодействием молекулы о-нитроанилина с Pb—катодом.

6. При более низких температурах для одних и тех же потенциалов катода энергии активации заметно больше, чем при более высоких температурах. Это вероятно можно объяснить тем, что при высоких температурах молекулы о-нитроанилина уже сами по себе получают некоторое дополнительное количество тепловой энергии, независимо от той энергии, которую сообщает молекулам о-нитроанилина электрическое поле в прикатодном слое.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 27 II 1958

### Լ. Ե. Տեր-Մինասյան

## Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԹԵԶԸ

Հաղորդում III: Ջերմաստիճանի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում [1,2] ցույց է տրված, որ կաթոդի նյութը և հոսանքի կաթոդային խտությունն զգալի ազդեցություն են գործում օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա, ըստ որում հատկապես զգալի է կաթոդի նյութի ազդեցությունը: Սակայն ջերմաստիճանը նույնպես կարևոր գործոն է օրգանական միացությունների էլեկտրավերականգնման ուսումնասիրման: Ջերմաստիճանի բարձրացումն իջեցնում է ջրածնի գերլարվածությունը, բայց մեծացնում է երկրորդային պրոցեսների և դեպոլարիզատորի դեպի կաթոդ տեղի ունեցող դիֆուզիայի արագությունը:

Այս աշխատանքը մենք կատարել ենք նպատակ ունենալով ուսումնասիրել ջերմաստիճանի ազդեցությունը տասը ստորբեր մետաղներից (Cu, Zn, Hg, Al, Sn, Pb, Fe, Ni, Pt, գրաֆիտ) պատրաստած կաթոդների վրա օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են մեր կատարած հետազոտության արդյունքները:

Այս աշխատանքում պոլարիզացիոն կորերի մեթոդով ուսումնասիրված է օ-նիտրոանիլինի վերականգնման կաթոդային պրոցեսի վրա ջերմաստիճանի ազդեցությունը, որը մեզ հնարավորություն տվեց ուսումնասիրել այդ պրոցեսի կինետիկական նատրիումի հիդրօքսիդի ջրա-սպլերտային լուծույթում կապարից պատրաստված կաթոդի վրա:

կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ  
 կզրակացութունները:

1. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման ժամանակ օ-ֆենիլենդիամինի  
 ամենամեծ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի տվյալ կաթոդի վրա  
 ստացվում են 70°-ի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլենդիամինի օպտիմալ ելքե-  
 րըն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից (75,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 88,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), սըն-  
 դիկից (80,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 87,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) և կապարից (83,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 90,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) պատրաստված կաթոդ-  
 ների վրա:

2. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման ժամանակ շերմաստիճանի  
 բարձրացումը նպաստում է օ-ֆենիլենդիամինի ըստ հոսանքի ելքերի մեծաց-  
 մանը, որովհետև այդ դեպքում տեղի ունի դեպոլյարիզատորի դեպի կաթոդ  
 կատարվող դիֆուզիայի արագության զգալի աճ: 70-ից բարձր շերմաստի-  
 ճանների դեպքում օ-ֆենիլենդիամինի ելքերն, ըստ երևույթին, փոքրանում  
 են, որովհետև այդ դեպքում մեծանում են վերջնական պրոդուկտի կորուստ-  
 ները օդի թթվածնով նրա օքսիդանալու հետևանքով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. Л. Е. Тер-Минасян, а) Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 173 (1957); б) Изв. АН АрмССР, СХН 11, 75 (1958).
2. С. В. Горбачев, ЖФХ 24, 888 (1950).
3. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, ЖФХ 25, 841 (1951).
4. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ 25, 1384 (1951); 26, 296, 399 (1952).
5. С. В. Горбачев, Н. Е. Хомутов, ЖФХ 24, 1101 (1950); Н. Е. Хомутов, ЖФХ 25, 607 (1951).
6. С. В. Горбачев, Я. И. Вабель, ЖФХ 29, 15, 23 (1955).

Я. И. Сатин и А. П. Меликсетян

## Новый метод фазового анализа продуктов низкотемпературного обжига трехсернистой сурьмы

Фазовый анализ минералов сурьмы и продуктов обжига трехсернистой сурьмы разработан недостаточно. Солнцец и Дубовицкая [1] сделали обзор существующих методов фазового анализа соединений сурьмы. Указав на то, что результаты анализов по различным методам значительно отличаются друг от друга, они предложили видоизмененную схему фазового анализа продуктов обжига трехсернистой сурьмы и пыли сурьмяного производства. Методика указанных авторов заключается в избирательном растворении соединений сурьмы. Однако полная селективность не достигается: пятиокись сурьмы, которая не должна растворяться растворителями в процессе извлечения из навески других соединений сурьмы, все же растворяется в общей сложности на 20% и ускользает от определения в виде пятиокси; четырехокись растворяется на 4,5%.

Общепринято, что продукт низкотемпературного (до 500—600°) обжига трехсернистой сурьмы может содержать непрореагировавшую трехсернистую сурьму— $Sb_2S_3$ , трехокись— $Sb_2O_3$  и четырехокись сурьмы— $Sb_2O_4$ . Пятиокись сурьмы— $Sb_2O_5$ , при окислении трехсернистой сурьмы воздухом или кислородом, не образуется. Но Солнцец и Дубовицкая нашли пятиокись в пылях сурьмяного производства. Учитывая нелетучесть пятиокси, можно ожидать при некоторых условиях обжига, что продукт будет содержать кроме указанных соединений еще и пятиокись сурьмы.

Нами разработан метод фазового анализа соединений сурьмы в продуктах низкотемпературного обжига трехсернистой сурьмы. В основе метода лежит избирательное растворение трехокси сурьмы, определение трехсернистой сурьмы по сероводороду и определение высших окислов сурьмы—пятиокси и четырехокси по пятивалентной и общей сурьме.

### 1. Извлечение и определение трехокси сурьмы

Трехокись сурьмы обычно извлекается раствором винной кислоты; процесс извлечения довольно длительный и требует расхода дорогого реактива.

Известно, что хлориды щелочных металлов и аммония при достаточной концентрации предотвращают гидролиз солей сурьмы и повышают их растворимость в разбавленных растворах соляной кислоты. Но количественных данных, характеризующих влияние, напри-

мер, хлористого натрия на растворимость трехоксида сурьмы в соляной кислоте, в литературе мало. Некоторые данные найдены у Коса [2]. Он определял растворимость трехоксида сурьмы в растворах соляной кислоты, содержащих 5, 10, 15, 20, 25 и 30% HCl и в тех же растворах, но насыщенных хлористым натрием. В то время как в 100 г чистой 5% соляной кислоты растворяется 0,023 г  $Sb_2O_3$ , тот же раствор, насыщенный хлористым натрием при комнатной температуре растворяет 2,333 г трехоксида.

Интересно было определить растворимость трехоксида сурьмы в чистых растворах хлористого натрия (в литературе подобных данных нет) и его влияние на растворимость  $Sb_2O_3$  в более разбавленной соляной кислоте.

Методика определения заключалась в следующем. В стеклянную ампулу помещалась трехокись сурьмы и наливался растворитель с таким расчетом, чтобы все время иметь в избытке твердую фазу. Ампула запаивалась и встряхивалась в термостате до наступления равновесия между твердой и жидкой фазами\*. После достижения равновесия ампула вскрывалась, содержимое фильтровалось при температуре опыта через стеклянный фильтр с отсосом во взвешенную пробирку. Фильтрат анализировался на содержание сурьмы. Большие количества сурьмы определялись броматометрически с метиловым оранжевым, малые количества — колориметрически. Из колориметрических методов нами избран наиболее простой — сульфидный [3], довольно чувствительный. Растворы, окрашенные сульфидом сурьмы, подчиняются закону Ламберта-Бееера. С фиолетовым светофильтром (с длиной волны 420 мμ) можно колориметрировать растворы, содержащие до  $3 \cdot 10^{-5}$  г/мл сурьмы, применяя защитный коллоид — раствор желатина.

В таблице 1 приведены данные по растворимости трехоксида сурьмы в воде, в разбавленных растворах соляной кислоты и в растворах этой же кислоты, содержащих хлористый натрий. Данные таблицы 1 сравнимы с данными литературы, полученными при тех же условиях растворения трехоксида сурьмы [4], что говорит о приемлемости методики.

Из таблицы видно, что лучшим растворителем в данных пределах концентраций HCl и NaCl, является 1 н. раствор HCl, насыщенный хлористым натрием, в аналитической практике называемый хлоридной смесью. Растворимость трехоксида сурьмы с повышением температуры увеличивается, но и при комнатной температуре раствор может содержать количество сурьмы, достаточное для применения растворителя в фазовом анализе.

Значительное растворение в хлоридной смеси  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2O_3$ , могущих присутствовать в продукте обжига трехсернистой сурьмы, внесет ошибку в определение  $Sb_2O_3$ . Определению трехоксида в искус-

\* Время, необходимое для достижения равновесия для каждой температуры определялось предварительно.

Растворимость  $Sb_2O_3$  (в вес %,  $Sb$ )

Таблица 1

Растворитель		Температура в °С				
концентр. HCl (норм.)	конц. NaCl в г/л	20	30	40	60	*0
0	0		0,0012		0,0018	0,0048
0,1	—		0,0021		0,0046	0,0080
0,49	—		0,0033		0,0065	0,018
1,0	—		0,021		0,027	0,125
0	200		0,0012		0,0031	0,0083
0	250		0,0014		0,0035	0,0096
0	300		0,0016		0,0040	0,0107
0,12	200	0,026	0,037	0,05	0,075	0,13
0,12	250	0,096	0,14	0,15	0,18	0,22
0,12	300		0,18	0,21	0,28	0,38
0,25	200		0,15	0,20		0,40
0,25	250	0,28	0,34	0,38	0,50	0,59
0,25	300		0,59	0,65		0,78
0,5	200	0,40	0,44	0,57	0,77	1,0
0,5	250	0,79	0,93	1,0	1,25	1,46
0,5	280*		1,21	1,31	1,47	1,60
0,72	200	0,77	0,87	1,02	1,22	1,45
0,72	250	1,32	1,45	1,68	1,87	2,13
0,72	265*		1,74	—	2,13	2,30
1,0	200	1,20	1,39	1,60	1,88	2,20
1,0	250	1,91	2,13	2,28	2,74	3,0
1,0	255*		2,52	2,76	2,96	3,22

\* Насыщенные растворы NaCl.

ственной смеси, составленной из сульфида и окислов сурьмы, может помешать так же трехвалентная сурьма, являющаяся обычной примесью реактивной пятиокиси.

Нами определялось влияние продолжительности обработки и концентрации соляной кислоты в хлоридной смеси на растворение  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2O_4$  и  $Sb_2O_5$ \* и влияние высших окислов и сульфида на растворение  $Sb_2O_3$ .

Методика определения: в закрытой колбе механически вытряхивалось 50 мл растворителя с навеской сульфида, окислов или их смеси. Сурьма в фильтрате определялась бромометрически.

Данные испытаний представлены в таблицах 2, 3 и 4.

При обработке 0,5 г  $Sb_2O_3$

Таблица  
Влияние концентрации HCl на растворимость 0,5 г  $Sb_2S_3$  в хлоридной смеси за 2 часа

Концентрация HCl (нормальн.) в хлоридной смеси	Расход 0,1 н. р-ра $KBrO_3$ в мл	Растворилось $Sb_2S_3$ в %
0,103	0,35	0,6
0,261	0,4	0,7
0,507	0,4	0,7
0,720	0,4	0,7
0,944	0,4	0,7

\*  $Sb_2S_3$ —тщательно отобранный под бинокулярным микроскопом и измельченный минерал с содержанием 99,5%  $Sb_2S_3$ ;  $Sb_2O_4$  готовилась термическим разложением реактивной пятиокиси при 900°;  $Sb_2O_5$ —реактивная пятиокись с содержанием 3—4%  $Sb_2O_3$ .

хлоридной смесью в течение 2 часов и более, в фильтрат переходит незначительное количество трехвалентной сурьмы: на ее титрование расходуется 0,05 мл 0,1 н. раствора  $\text{KBrO}_3$ , что немногим превышает необходимое для разрушения индикатора количество бромата.

Таблица 3

Растворимость четырехокси и сульфида сурьмы в хлоридной смеси (0,1 н.  $\text{HCl}$ , насыщенный  $\text{NaCl}$ )

Навеска в г	Растворитель	Продолжительность обработки в часах	Расход 0,1 н. р-ра $\text{KBrO}_3$ в мл	Растворилось $\text{Sb}_2\text{S}_3$ или $\text{Sb}_2\text{S}_4$ в %
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	Хлоридная смесь	1	0,45	0,77
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	" "	2	0,55	0,93
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	" "	3	0,5	0,85
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	" "	4	0,6	1,02
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	" "	5	0,5	0,85
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	" "	17	0,55	0,93
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	1,5 н. р-р $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$	4	0,5	0,85
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	Хлоридная смесь	4	0,0	0,0
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	" "	4	0,0	0,0
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	" "	17	0,0	0,0
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	" "	30	0,0	0,0
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	1,5 н. р-р $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$	4	0,0	0,0

Таблица 4

Растворимость смеси окислов и трехсернистой сурьмы в хлоридной смеси (1 н.  $\text{HCl}$  насыщенный  $\text{NaCl}$ )

Состав навески в г	Должно пойти мл $\text{KBrO}_3$ по фазам	Пошло мл 0,1 н. $\text{KBrO}_3$
0,1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	13,7	13,7
0,1 $\text{Sb}_2\text{O}_5$	13,7	
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	0,5	13,95
	<u>14,2</u>	
0,1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	13,7	
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_5$	0,05	13,4
	<u>13,75</u>	
0,1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	13,7	
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_5$	0,05	14,3
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	0,5	
	<u>14,25</u>	
0,1 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	13,7	
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_5$	0,05	14,20
0,5 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	0,5	
0,5 $\text{Sb}_2\text{O}_4$	0,0	
	<u>14,25</u>	

Примечание: Расход 0,10 н. раствора  $\text{KBrO}_3$  во второй колонке таблицы составлен по данным таблиц 2 и 3

Из таблиц 2 и 3 видно, что 1) хлоридная смесь, 1 н. по соляной кислоте, как было показано, хорошо растворяющая трехокись, в незначительной степени растворяет сульфид сурьмы, в такой же степени как и обычно применяемый для извлечения трехокси 1,5 н. раствор винной кислоты; 2) четырехокись практически нерастворима в хлоридной смеси; 3) равновесие между твердой и жидкой фазами наступает в течение 1—2 часов. Некоторые расхождения в определении сурьмы в фильтрате являются ошибкой определения, свойственной объемному методу при малых содержаниях сурьмы.

Таблица 4 показывает, что при обработке смеси окислов и трехсернистой сурьмы хлоридной смесью влияния

соединений сурьмы на растворение трехокси нет—трехокси сурьмы извлекается из смеси ее соединений с достаточной для фазового анализа полнотой.

## 2. Определение трехсернистой сурьмы

Одним из удобных методов определения трехсернистой сурьмы является иодометрический. В данной схеме фазового анализа мы воспользовались методикой и аппаратурой, описанной Стукаловой [5].

## 3. Раздельное определение четырех- и пятиокси сурьмы

С аналитической точки зрения четырехокись сурьмы можно рассматривать, как химическое соединение окислов трех- и пентавалентной сурьмы:  $2\text{Sb}_2\text{O}_4 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5^*$ .

Раствор четырехокси сурьмы содержит одинаковые количества трех- и пентавалентной сурьмы [6]. Смесь высших окислов будет представлять собой  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ .

При анализе этой смеси нужно различать: 1) общую сурьму навески; 2) пентавалентную сурьму пятиокси; 3) общую сурьму четырехокси; 4) пентавалентную сурьму четырехокси, 5) трехвалентную сурьму четырехокси; 5) общую пентавалентную сурьму.

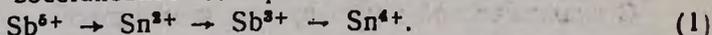
Если смесь высших окислов перевести в раствор и в нем определить пентавалентную и общую сурьму окислов, то легко рассчитать сурьму четырехокси и пятиокси, а именно: разность между общей сурьмой навески и общей пентавалентной сурьмой даст трехвалентную сурьму четырехокси, удвоение этой величины даст общую сурьму четырехокси. Сурьма пятиокси найдется по разности между общей сурьмой навески и общей сурьмой четырехокси.

По такому принципу анализировали продукты обжига трехсернистой сурьмы Шахов и Слободской [7]: они растворяли навеску в смеси соляной и винной кислот и в растворе определяли пентавалентную и общую сурьму.

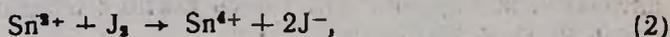
Однако, с одной стороны, растворение высших окислов (особенно четырехокси) в растворах соляной и винной кислот идет чрезвычайно медленно. Соблюдая пропись Шахова и Слободского мы не смогли высшие окислы сурьмы полностью перевести в раствор. С другой стороны, как показали наши опыты, обработка смеси высших окислов и сульфида сурьмы соляной кислотой приводит к восстановлению пентавалентной сурьмы выделяющимся сероводородом и вносит значительные ошибки в результаты анализов. Разложение высших окислов должно сопровождаться восстановлением. По расходу восстановителя можно определить количество пентавалентной сурьмы. Одним

\* Четырехокись сурьмы обычно считают сурьмяной солью ортосурьмяной кислоты  $\text{Sb}(\text{SbO}_4)$ .

из восстановителей является двухвалентное олово, иодометрическое определение которого даже в сильно кислых растворах не представляет трудностей. В свое время раствор  $\text{SnCl}_2$  был предложен для объемного определения двухвалентной меди и пятивалентной сурьмы [8], но это предложение не внедрилось в аналитическую практику вероятно потому, что трудно иметь растворы  $\text{SnCl}_2$  постоянного состава\*. Эту трудность можно избежать, если употреблять для восстановления пятивалентной сурьмы не раствор  $\text{SnCl}_2$ , а вместе с навеской испытуемого образца высших окислов сурьмы брать навеску сравнительно устойчивой  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в которой точно известно количество  $\text{Sn}^{2+}$ . В инертной атмосфере, в присутствии растворителя ( $\text{HCl}$  1:1), пятивалентная сурьма восстановится до трехвалентного состояния:



Растворение высших окислов сурьмы будет идти до конца при наличии некоторого избытка  $\text{Sn}^{2+}$ , который можно окислить раствором иода:



а избыток последнего оттитровать тиосульфатом. При данной концентрации кислоты сурьма не окисляется иодом [10]. По израсходованному количеству тиосульфата и иода определяется количество олова, пошедшего на восстановление пятивалентной сурьмы, а по соотношению (1)—само количество пятивалентной сурьмы.

Общую сурьму навески удобно определить в том же растворе, окислов сурьму азотной кислотой и выпарив раствор с серной кислотой. Сурьма при выпаривании с серной кислотой восстанавливается до трехвалентного состояния, а олово остается четырехвалентным и не мешает объемному определению сурьмы броматом. Как показали наши опыты, при такой обработке не происходит потерь сурьмы.

Сравнительная устойчивость кристаллической соли  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нами проверялась. Препарат квалификации чда, находясь в банке, из которой соль ежедневно отбиралась для работы, не менял своего состава в течение месяцев и оставался однородным по всей толще препарата.

*Ход анализа.* В реакционную колбу аппарата для определения сульфидной серы [5], в котором говорилось выше, помещается навеска смеси окислов сурьмы, содержащая 0,1—0,15 г  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$  и около 0,2 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В шариковый поглотитель, играющий роль клапана, наливается вода. Собранный аппарат промывается чистым углекислым газом в течение 20—30 минут. Через капельную воронку в реакционную колбу вводится 25 мл 50%-ной  $\text{HCl}$  она постепенно доводится до кипения. Пятиокись в течение 15—20 минут, четырехокись в течение 3 часов переходят в раствор. После растворения колба охлаждается в токе  $\text{CO}_2$  до комнатной температуры.

\* Раствор двухвалентного олова применяется для защиты сероводорода от окисления трехвалентным железом при определении сульфидной серы [9].

Через капельную воронку вводится 25 мл 0.1 н. раствора иода, аппарат разбирается и избыток иода оттитровывается тиосульфатом натрия\*. Раствор окисляется 15 мл азотной кислоты и выпаривается с 10 мл серной кислоты вначале медленно, а к концу на сильном огне, до обильного выделения  $\text{SO}_3$ . Для полного удаления азотной кислоты в раствор надо бросать кусочек (1—2 см<sup>2</sup>) беззольной фильтровальной бумаги. После охлаждения раствора сурьма определяется броматометрически.

В таблице 5 представлены результаты анализов смеси высших окислов сурьмы.

Таблица 5

Результаты анализа окислов сурьмы\*\*

Вещество	Взято в г			Найдено в г			
	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sb общ.	Sb <sup>5+</sup>	относ. ошибка в %	Sb общ.	относ. ошибка в %
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03951	0,03951	0,07902	0,03935	-0,4	0,07903	+0,01
	0,02766	0,2766	0,05531	0,02722	-1,6	0,05541	+0,2
	0,01976	0,01976	0,03951	0,01959	-1,8	0,03988	+0,9
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,08337	0,08337	0,08385	+0,6	0,08343	+0,07
		0,06669	0,06669	0,06602	-1,0	0,06669	0,0
		0,05002	0,05002	0,0504	+0,7	0,05024	+0,4
		0,04169	0,04169	0,04161	-0,2	0,04176	+0,2
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01976	0,06145	0,08121	0,06155	+0,1	0,08115	-0,08
	0,02766	0,06935	0,09701	0,06940	+0,07	0,09708	+0,08

#### 4. Раздельное определение окислов и сульфида сурьмы

Если в анализируемом образце наряду с окислами будет присутствовать сульфидная сурьма, то при описанном разложении навески восстановление пятивалентной сурьмы может протекать как за счет окисления Sn<sup>2+</sup>, так и за счет окисления сероводорода, т. к. их окислительно-восстановительные потенциалы близки [12].

Для того, чтобы восстановление пятивалентной сурьмы шло за счет окисления двухвалентного олова, необходимо резко снизить концентрацию H<sub>2</sub>S. Это достигается применением более разбавленной соляной кислоты при разложении навески. Как показали опыты, в разбавленной HCl (1:3) при кипячении выделение сероводорода настолько медленное, что восстановление Sb<sup>5+</sup> идет только за счет окисления Sn<sup>2+</sup> ионов.

*Ход анализа.* Из первой навески трехокись сурьмы извлекается

\* Титр иода должен быть установлен по металлическому олову, а тиосульфата—по иоду.

\*\* В связи с непостоянством состава реактивной пятиокиси [11], пятивалентная сурьма готовилась в реакционной колбе аппарата из навески трехокиси обработкой ее HCl и медленным, но тщательным выпариванием с HNO<sub>3</sub>.

Таблица 6

## Результаты анализов смеси окислов и сульфида сурьмы

Вещество	В з я т о в з				Н а й д е н о* в з					
	Sb сульф.	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sb общ.	Sb сульф.	Отн. ошиб. %	Sb <sup>5+</sup>	Отн. ошиб. %	Sb общ.	Отн. ошиб. %
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04337	0,04169		0,08506	0,04347	+0,25			0,08495	-0,1
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,04128	0,01976	0,01976	0,0808	0,04115	-0,3	0,01982	+0,3	0,0812	+0,5
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03962		0,04263	0,08255	0,03950	-0,3	0,04275	+0,3	0,0821	-0,2
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0422	0,01976	0,05189	0,11385	0,04236	+0,4	0,05165	-0,5	0,11373	-0,1

\* В графе „найдено“ не показано количество Sb<sub>окисл.</sub><sup>3+</sup>, определяемое не аналитически, а расчетно.

хлоридной смесью и определяется броматом.

Вторая навеска с добавлением  $\text{SnCl}_2$  разлагается, как и смесь высших окислов, с тем отличием, что для разложения навески берется 25 мл  $\text{HCl}$  1:3. В шариковый поглотитель нализуется 25 мл 0,1 н. раствора иода и около 75 мл воды. К концу разложения в реакционную колбу добавляется 25 мл.  $\text{HCl}$  (3:1) с тем, чтобы конечный раствор представлял собой разбавленную (1:1) соляную кислоту. После охлаждения аппарата содержимое шарикового поглотителя титруется тиосульфатом для определения сероводорода (сульфидной сурьмы), а в реакционной колбе определяется пентавалентная, а затем и общая сурьма. По этой методике анализировались продукты обжига трехсернистой сурьмы.

В таблице 6 представлены данные по анализу смеси окислов и сульфида сурьмы.

### В ы в о д ы

1. Разработан новый метод фазового анализа продуктов низкотемпературного обжига трехсернистой сурьмы, позволяющий с удовлетворительной точностью определять сурьму трехокси, четырехокси, пятиокси и сульфидную.

2. Для извлечения трехокси предложена хлоридная смесь (1 н. раствор  $\text{HCl}$ , насыщенный  $\text{NaCl}$ ). Показана зависимость растворимости трехокси сурьмы в воде, в растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl} + \text{NaCl}$  от температуры и концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$ .

3. Для разложения четырехокси и пятиокси сурьмы предложена твердая  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с последующим добавлением  $\text{HCl}$  в инертной атмосфере.

Научно-исследовательский горно-металлургический институт Совнархоза АрмССР

Поступило 1 III 1958

Յա. Ի. Սատին և Ա. Պ. Մելիքսեթյան

## ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԵՌՍՈՒԼՖԻԴԻ ՑԱԾՐԱՍՏԻՃԱՆ ԲՈՎՍԱՆ ՊՐՈԴՊՈՒԿՏԻ ՖԱԶԱՑԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՆՈՐ ՄԵԹՈԴ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Անտիմոնի ապառների և եռսուլֆիդի բովվածքի ֆազային անալիզը լիակատար ուսումնասիրված չէ: Տվյալ աշխատանքում առաջարկված է անտիմոնի եռսուլֆիդի ցածրատեմպերատուրայի ( $500^\circ$ ) բովվածքի ֆազային անալիզի նոր մեթոդ:

Այդ շերտաստիճանում ստացված բովվածքը կարող է պարունակել ռեակցիայի մեջ չմտած անտիմոնի եռսուլֆիդ ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), անտիմոնի եռօքսիդ ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), քառօքսիդ ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) և բովման որոշ պայմաններում նաև հնգօքսիդ ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ).

Ցույց է տրված, որ բովվածքից  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ի անջատումը քլորիդային խառնուրդով (1 ն.  $\text{HCl}$ -ի լուծույթ՝ հազիցված  $\text{NaCl}$ -ով) տվելի արագ է կատարվում, քան մինչ այժմ 1,5 ն. գինեթթվի լուծույթ օգտագործելիս:

$Sb_2S_3$ -ը որոշվում է լողաչափական մեթոդով:  $Sb_2O_4$ -ի և  $Sb_2O_5$ -ի քանակները դուրս են բերվում որոշված ընդհանուր և հնգարժեք անալիմնի քանակություններից: Բարձրարժեք օքսիդների քայքայման և  $Sb^{5+}$ -ի որոշման համար առաջարկվում է օգտագործել բավականին կալուն բյուրեղալին  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ -ը ինքնա միջավայրում:  $SnCl_2$ -ի ավելցուկը օքսիդացվում է լողով, իսկ վերջինիս ավելցուկը՝ ախորվում  $Na_2S_2O_3$ -ի լուծույթով,  $Na_2S_2O_3$ -ի,  $J_2$ -ի և  $Sn^{2+}$ -ի ծախսերից հաշվվում է  $Sb^{5+}$ -ի քանակը:

$Sb$ -ի ընդհանուր քանակությունը որոշվում է նույն լուծույթից, բրոմատաչափական մեթոդով՝ նախօրոք նրան օքսիդացնելով  $HNO_3$ -ով և  $H_2SO_4$ -ի ներկայությամբ գոլորշիացնելով մինչև  $SO_3$ -ի բուռն անջատումը:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Солнцева, Э. И. Дубовицкая, Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. Сб. Металлургиядат, Москва, 1956, стр. 24.
2. M. H. Coussse, Compt. Rend., 113, 1042 (1892).
3. Е. Д. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949, стр. 468.
4. K. H. Gayer, A. V. Garrett, J. Am. Chem. Soc. 74, 2353 (1952); A. R. Tourky, A. A. Mousa, J. Chem. Soc. 1948, 759; Schphulze, J. Prak. Chem, 27, 320 (1883).
5. Анализ минерального сырья. Под ред. Б. Г. Карпова. Госхимиздат, Ленинград, 1936, стр. 99.
6. N. Koprlk, J. Zwiauer, Monatsh. 83, 189 (1952).
7. Г. А. Шахов, Сурьма. Цветметиздат. Москва, 1932; Г. А. Шахов, Я. Я. Слободской, Цвет. мет. 10. (1930).
8. F. Weil, Z. anal. Chem. 9, 297 (1870); 17, 438 (1878); A. Weller, Z. anal. Chem. 22, 252 (1883); G. Knorre. Z. angew. Chem. 1, 155 (1888).
9. С. Ф. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, Москва, 1953, стр. 781.
10. И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II. Практикум объемного анализа. Госхимиздат, Ленинград, 1932, стр. 407.
11. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауера. ИЛ, Москва, 1956, стр. 300.
12. С. Глестон, Введение в электрохимию. ИЛ, Москва, 1951, стр. 738.

В. М. Тараян и Л. А. Элизаян

## Исследование реакции образования пирофосфатов церия

Известно, что пирофосфаты щелочных металлов реагируют с цери- и цероинами с образованием труднорастворимых осадков и комплексных соединений. Однако процесс образования указанных соединений достаточно детально не изучался, и в литературе описаны только препаративные методы их получения. Так, добавлением избытка пирофосфата натрия к церосоли была выделена  $Ce_2(P_2O_7)_2 \cdot 12H_2O$  [1], насыщением раствора пирофосфорной кислоты карбонатом церия (III) получен гидропирофосфат церия  $CeHP_2O_7$  [2], растворением окиси церия (III) в расплавленном метафосфате натрия выделена соль  $CeNaP_2O_7$  [3].

Образование церипирофосфата описано у ряда авторов [1,4], которые для этой цели нагревали церопирофосфат с соляной кислотой, содержащей бром.

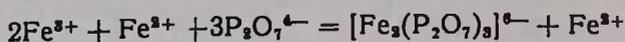
Для целей химического анализа необходимо исследование процесса образования указанных соединений в испытуемом растворе, без предварительного выделения, что, как известно, осуществимо методами физико-химического анализа. Подобных данных в литературе обнаружить нам не удалось. В связи с этим возникла необходимость определить состав соединений, образующихся при взаимодействии пирофосфата с цери- и цероинами.

Задачей настоящей работы является определение состава трудно-растворимых цери- и церопирофосфатов. Исследование проводилось методами потенциометрического и амперометрического титрования.

### 1. Изучение реакции образования церопирофосфата

Для этого исследования применялся раствор хлорида церия (III), титр которого устанавливался оксидиметрически, перманганатом [5]. Раствор пирофосфата натрия был приготовлен из дважды перекристаллизованной соли, и титр его определялся весовым методом, в виде пирофосфата магния. Титрование раствора хлорида церия (III) пирофосфатом осуществлялось компенсационным методом, на обычной потенциометрической установке, с измерительной линейкой и стрелочным гальванометром. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка поверхностью в  $1\frac{1}{2}$  см<sup>2</sup>, электродом сравнения — каломельный электрод.

Ввиду отсутствия потенциалобразующей пары, была использована индицирующая реакция

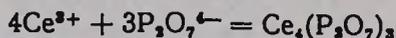


т. е. потенциалобразующей служила  $\sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  система. С этой целью к исследуемому раствору прибавлялась одна капля насыщенного на холоду раствора соли Мора.

При низких значениях pH осадок церопирофосфата заметно растворим, поэтому титрование проводилось в интервале значений pH 4–6.

Кривая титрования приведена на рисунке 1, а результаты сведены в таблице 1.

Из приведенных данных следует, что скачок потенциала наступает в момент завершения реакции:



В интересах большей убедительности полученных данных, для определения состава церопирофосфата, был применен также и метод

гидролитического осаждения, сущность которого [6] заключается в том, что осаждаемый катион титруют анионом очень слабой кислоты, добавляя ее в виде щелочной соли. При этом образуется малорастворимая или слабо диссоциирующая соль. Конец титрования

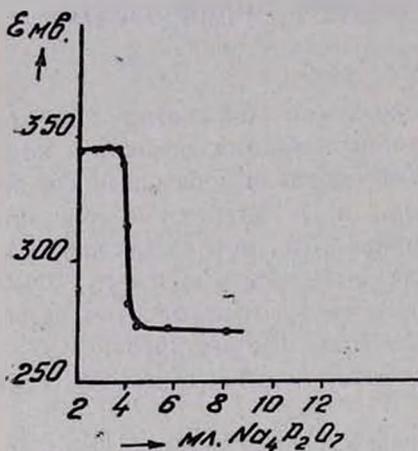


Рис. 1.

Таблица

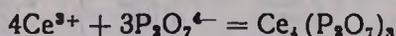
Результаты титрования хлорида церия (III) перофосфатом натрия

Взято $\text{CeCl}_3$			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{CeCl}_3}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М $\text{CeCl}_3$	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33

определяется по резкому снижению концентрации ионов водорода. Пока идет осаждение, раствор не содержит избытка аниона слабой кислоты и  $[\text{H}^+]$  мало изменяется. Когда же осаждение заканчивается в растворе оказывается избыток ионов слабой кислоты, они гидролизуются с образованием  $\text{OH}^-$  ионов и, следовательно, концентрация водородных ионов сильно уменьшается. В описываемом нами случае

раствор хлорида церия (III) титровался раствором пирофосфата натрия. Одновременно регистрировалось изменение рН\* на протяжении всего процесса титрования. Соответствующая кривая титрования приведена на рисунке 2, а результаты собраны в таблице 2.

Перегиб на этой кривой отмечает конец количественно протекающей реакции:



т. к. резкое изменение рН наблюдается при соотношении затраченных объемов  $\approx 1,30$ . Тем самым подтверждаются результаты, полученные ранее ферри-ферроэлектродом.

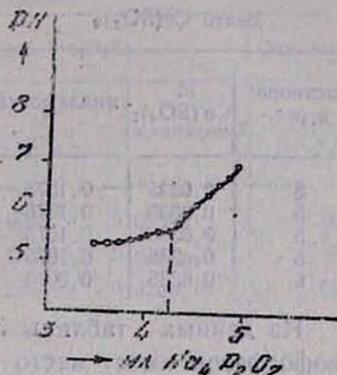


Рис. 2.

Таблица 2  
Результаты титрования хлорида церия (III) пирофосфатом натрия

Взято $\text{CeCl}_3$			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{CeCl}_3}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33
5	0,0289	0,1445	4,4	0,0253	0,1113	1,29
6	0,0289	0,1734	5,25	0,0253	0,1328	1,30
6	0,0289	0,1734	5,25	0,0253	0,1328	1,30

## 2. Изучение реакции образования церипирофосфата

Для этой серии опытов был использован раствор сульфата церия (IV), содержащий в 1н. концентрации серную кислоту. Титр этого раствора устанавливался по оксалату натрия при нагревании. Само титрование проводилось потенциометрическим методом. В процессе титрования наблюдалось медленное падение потенциала, а конец реакции осаждения церипирофосфата отмечался хорошо выраженным скачком потенциала.

Испытуемый раствор содержал некоторое количество церо-иона. Последний образовывал потенциалобразующую пару с цери-ионом и при указанной выше кислотности не осаждался.

Кривая титрования приведена на рисунке 3, а результаты даны в таблице 3.

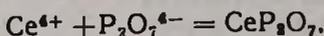
\* В качестве электрода с водородной функцией был использован хингидронный электрод.

Таблица 3

Результаты титрования сульфата церия (IV) пирофосфатом натрия

Взято $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0335	0,1675	6,6	0,0253	0,1669	1,00
5	0,0335	0,1675	6,55	0,0253	0,1657	1,01
5	0,0335	0,1675	6,70	0,0253	0,1695	0,99
5	0,0335	0,1675	6,50	0,0253	0,1644	1,01
6	0,0335	0,2010	7,80	0,0253	0,1973	1,01

Из данных таблицы 3 следует, что при осаждении  $\text{Ce}^{4+}$  иона пирофосфатом имеет место реакция



конец которой и отмечается скачком потенциала (рис. 3).

Достоверность этой реакции была подтверждена также и амперометрическим методом. В этом случае титрование проводилось на платиновом вращающемся электроде, при насыщенном каломельном электроде сравнения, по току восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  иона, и поэтому

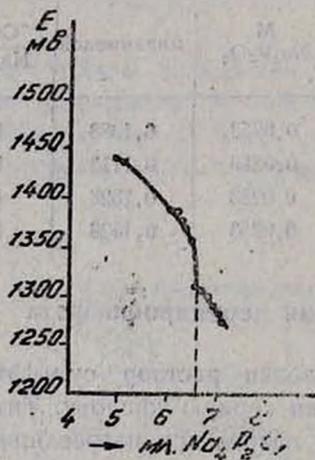


Рис. 3.

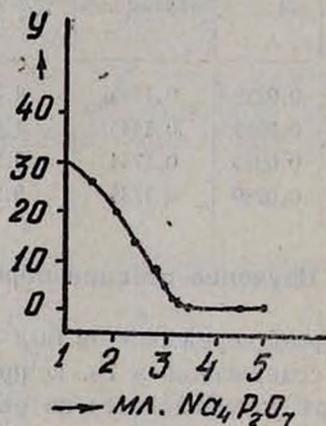


Рис. 4.

кривая титрования имеет форму типа б (см. рис. 4). Перелом на этой кривой соответствует количественному осаждению церипирофосфата.

Состав образующегося осадка определяется соотношением затраченных объемов раствора церисульфата и пирофосфата натрия (см. табл. 4).

Таким образом, как потенциометрическим, так и амперометрическим методами удалось показать, что при осаждении сульфата церия (IV) пирофосфатом реакция протекает согласно уравнению:

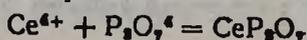


Таблица 4

Результаты амперометрического титрования сульфата окиси церия пирофосфатом натрия

Взято $Ce(SO_4)_2$			Затрачено $Na_4P_2O_7$			Отношение $\frac{Ce(SO_4)_2}{Na_4P_2O_7}$
раствора в мл	М $Ce(SO_4)_2$	миллимолей	раствора в мл	М $Na_4P_2O_7$	миллимолей	
2,5	0,0335	0,08375	3,3	0,0253	0,08349	1,00
2,5	$0,335 \cdot 10^{-3}$	$0,8375 \cdot 10^{-3}$	3,3	$0,253 \cdot 10^{-3}$	$0,8349 \cdot 10^{-3}$	1,00
2,5	$0,335 \cdot 10^{-3}$	$0,8375 \cdot 10^{-3}$	3,25	$0,253 \cdot 10^{-3}$	$0,8225 \cdot 10^{-3}$	1,00

Вопрос о составе пирофосфатных комплексов церия будет рассмотрен отдельно.

**В ы в о д ы**

1. Методом потенциометрического титрования, применением ферри-ферроэлектрода, изучен состав осадка церопирофосфата. Последний соответствует формуле:  $Ce_4(P_2O_7)_2$ .

Аналогичные результаты получены методом гидролитического осаждения.

2. Потенциометрическим и амперометрическим титрованием показано, что состав осадка церипирофосфата следует выражать формулой  $CeP_2O_7$ .

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1958

Վ. Մ. Թառայան և Հ. Ս. Էլիսաբյան

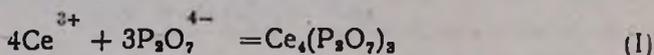
**ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՊԻՐՈՓՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

**Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ**

Ներկա աշխատանքի նպատակն է պարզաբանել ցերիումի (III) և (IV) աղերի հետ պիրոֆոսֆատի փոխազդեցության պրոդուկտների բաղադրությունը: Գրականության մեջ գտել ենք միայն մի ցուցում, որի համաձայն ցերիումի (III) պիրոֆոսֆատին վերագրվում է  $(CeHP_2O_7)_3 \cdot 3H_2O$  ֆորմուլան:

Ցերոպիրոֆոսֆատի առաջացման ուսումնասիրությունը կատարել ենք ցերիումի (III) քլորիդը պիրոֆոսֆատով պատենցիոմետրիկ եղանակով տիտրելու միջոցով,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  պատենցիալ գոյացնող սխտեմի ներկայությամբ, ինչպես նաև հիդրոլիտիկ նստեցման մեթոդով, խինհիդրոնային էլեկտրոդով գրանցելով pH-ի արժեքը: Որոշման երկու մեթոդների արդյունքները

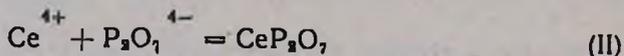
լավ համընկնում են և ցույց են տալիս, որ պոտենցիալի թռիչքը տեղի է ունենում I ռեակցիայի վերջանալու մոմենտին՝



Վերահիշյալից հետևում է, որ ցերոպիրոֆոսֆատի բաղադրութանը համապատասխանում է  $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ֆորմուլան:

Ցերիպիրոֆոսֆատի բաղադրութունը որոշել ենք ցերիումի (IV) սուլֆատը պիրոֆոսֆատով պոտենցիոմետրիկ և ամպերոմետրիկ եղանակով տիտրելու միջոցով:

Ցերիպիրոֆոսֆատի նստեցման վերջը, որին համապատասխանում է ցերիումի (IV) սուլֆատի և նատրիումի պիրոֆոսֆատի 1:1 հարաբերութունը, նշվում է լավ արտահայտված պոտենցիալի թռիչքով՝



(II) Ռեակցիայի ճշտութունը հաստատված է նաև ամպերոմետրիկ եղանակով, Ամպերոմետրիկ կորի վրա բեկումը համապատասխանում է ցերիպիրոֆոսֆատի նստեցմանը, որին կարելի է վերագրել  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  ֆորմուլան:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Rosenheim, T. Triantaphyllides, Ber. 48, 582 (1915).
2. S. Iolin, Bull. Soc. chim. Fr. (2) 21, 533 (1874).
3. A. Wallroth, Bull. Soc. chim. (2) 39, 316 (1883).
4. R. I. Carney, E. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 36, 1134 (1914).
5. G. Goffart, Analyt. Chim. Acta 2, 140 (1943).
6. И. М. Кольцов, В. А. Стенгер, Объемный анализ. Гостехиздат, Москва-Ленинград, 1950, т. 1, стр. 89.

Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян и В. Д. Галстян

## О взаимодействии сернокислой меди с аммиаком в водной среде

Изучению реакции между аммиаком и сернокислой медью посвящено большое количество работ, но систематического исследования растворимости  $\text{CuSO}_4$  в водно-аммиачных растворах во всем интервале концентраций аммиака не имеется.

Данные по растворимости сернокислой меди и сульфатов ряда цветных металлов (цинк, кадмий и др.) в водно-аммиачных растворах необходимы для создания рационального технологического процесса выщелачивания указанных металлов из окисленной массы сульфидных руд.

Как известно, из водно-аммиачных растворов пока выделено только соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а пропуская аммиак над безводным  $\text{CuSO}_4$  получено  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ .

Изучением свойств указанных двух соединений занимался ряд исследователей.

Буза [1] синтезировал  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  и определил его состав методом термической диссоциации. Он нашел, что переход пентамина в тетрамин совершается при  $141^\circ$ , а этот последний при температуре выше  $150^\circ$  переходит в диамин. Выше  $350^\circ$  аммиак из состава пентамина полностью удаляется.

Канн [2] нашел, что переход  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  в диамин совершается при  $149^\circ$ , но дальнейшие исследования Горна [3], Ефраима [4] и других не подтвердили этого (по Ефраиму переход  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  в диамин происходит при  $168^\circ$ . Определение температуры этого перехода производилось измерением давления аммиака над твердым аммиакатом).

Горн [3] синтезировал  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  и определил их термическую устойчивость, изучив также выветривание аммиака из  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  над концентрированной серной кислотой. По утверждению Горна за 192 часа из  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  удаляется 1,1, а в течение 2064 часов—1,42 молекулы аммиака. Изотермическим выпариванием 0,1 м аммиачного раствора  $\text{CuSO}_4$  над серной кислотой Горн выделил основной сульфат меди, содержащий аммиак.

Предводителев и Витт [5] определили скорость соединения газообразного аммиака с безводной сернокислой медью и нашли, что конечным продуктом их взаимодействия является  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ .

Даусон и Мак Крей [6] определили коэффициент распределения сернокислой меди между несмешивающимися жидкостями, (вода-хло-

раформ) и определяли состав аммиакатов; они утверждают, что в растворе образуется соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Довольно оригинальным методом количество аммиака, связанного с сернокислой медью, определил Матола [7]. Как известно, иодид серебра в воде не растворяется, но хорошо растворяется в аммиачных растворах, причем прямо пропорционально концентрации аммиака. Если внести в аммиачный раствор сернокислой меди в некотором избытке иодид серебра и определить количество серебра в равновесном растворе, то можно узнать сколько молекул аммиака участвует в комплексообразовании. Таким способом автор нашел, что сернокислая медь в водно-аммиачных растворах может присоединить от 1,9 до 3,5 молекул аммиака.

Бхаттачария и Дей [8] на основе данных электропроводности аммиачных растворов сернокислой меди заключили, что в водных растворах образуются аммиакаты, содержащие 2, 4, 5 и 6 молекул аммиака.

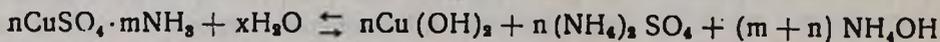
Из приведенного краткого обзора видно, что все исследования по изучению взаимодействия между аммиаком и сернокислой медью относятся к синтезу аммиакатов и к обнаружению комплексных аммиакатов в растворах.

### Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия аммиака с сернокислой медью в водной среде проводилось нами методом изотермической растворимости, описанным ранее [9—13].

### Область кристаллизации основных солей

При низких содержаниях аммиака в жидких фазах аммиакаты сернокислой меди полностью или частично гидролизуются. Суммарный процесс гидролиза аммиакатов сернокислой меди можно схематически выразить уравнением:



В дальнейшем как в жидкой, так и в твердой фазах происходит ряд сложных процессов, в результате которых кристаллизуются основные сульфаты меди.

Обычно реакцию между аммиаком и солями ряда двухвалентных металлов выражают уравнением  $\text{MeX}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{X}$ .

Необходимо указать, что возможность протекания такой реакции с сернокислой медью сильно ограничена; возможность осуществления ее по этому уравнению лежит в области разбавленных растворов ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л).

Область кристаллизации основных солей меди при 25° завершается в системе, содержащей 8,42 вес. % аммиака, 22,45 вес. % сернокислой меди и 2,48 вес. % сернокислого аммония в равновесной

жидкой фазе. Содержание сернокислой меди в равновесных жидких фазах прямо пропорционально концентрации аммиака в растворе, а коэффициент пропорциональности равен 2,66. Экспериментальные данные по растворимости сернокислой меди в водно-аммиачных растворах при 25° помещены в таблице 1 и на рисунке 1.

Из приведенных данных следует, что осадок основных солей из растворов сернокислой меди можно выделить аммиаком при отношениях  $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$ , не превышающих 2.

При рассмотрении данных, относящихся к составу жидких фаз видно, что по мере увеличения концентрации аммиака в растворе содержание сернокислого аммония в нем уменьшается. Для определения закономерности уменьшения обмена между аммиаком и сернокислой медью мы воспользовались зависимостью молекулярного отношения  $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  от концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе. На рисунке 2 представлена зависимость  $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  от концентрации  $\text{NH}_3$  в жидкой фазе, а цифровые данные помещены в

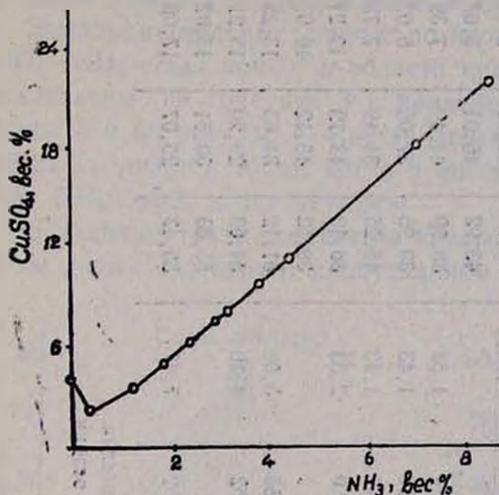


Рис. 1.

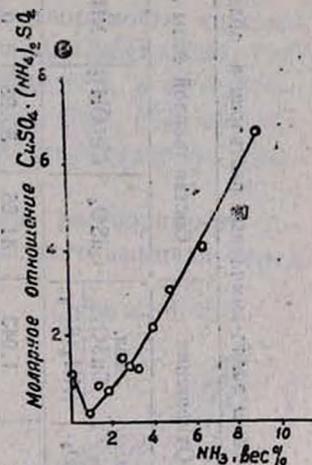


Рис. 2.

таблице 1, из которых видно, что уменьшение обмена между сернокислой медью и аммиаком в водной среде до концентрации 3,43%  $\text{NH}_3$  в жидкой фазе происходит прямо пропорционально содержанию  $\text{NH}_3$  в равновесном растворе. Прибавление аммиака выше указанной концентрации способствует резкому уменьшению обмена.

Молекулярное отношение  $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$  в равновесном растворе во всем интервале концентраций аммиака в жидкой фазе имеет постоянное значение, равное в среднем 3,5. Постоянство  $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$  указывает на то, что в области кристаллизации основных солей в жидкой фазе образуется соединение состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 3,5\text{NH}_3$ , что согласуется с данными Матола [7]. Обычно принято считать, что сернокислая медь в водно-аммиачных растворах присоединяет четыре молекулы

Таблица 1

Растворимость сернокислой меди в водно-аммиачных растворах в области кристаллизации основных солей при 25°

Состав жидкой фазы в вес. %				Отношение		Состав твердой фазы в вес. %				Валовой состав
CuSO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	мол. NH <sub>3</sub> CuSO <sub>4</sub>	мол. CuSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
4,21	3,34	—	92,45	—	1,043	41,66	55,93	0,66	1,85	CuSO <sub>4</sub> ·2,2 Cu(OH) <sub>2</sub> ·0,12 NH <sub>3</sub> ·0,39 H <sub>2</sub> O
2,40	9,09	0,86	87,65	3,40	0,22	39,53	59,20	1,27	—	CuSO <sub>4</sub> ·2,45 Cu(OH) <sub>2</sub> ·0,29 NH <sub>3</sub>
3,21	2,67	1,22	92,90	3,58	0,99	43,18	40,46	5,24	11,12	CuSO <sub>4</sub> ·1,53 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,14 NH <sub>3</sub> ·2,30 H <sub>2</sub> O
5,56	5,32	1,89	87,23	3,26	0,86	42,58	43,03	6,12	8,27	CuSO <sub>4</sub> ·1,65 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,35 NH <sub>3</sub> ·1,72 H <sub>2</sub> O
						43,92	45,01	5,07	6,00*	CuSH <sub>4</sub> ·1,63 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,08 NH <sub>3</sub> ·0,77 H <sub>2</sub> O
6,25	3,14	2,36	88,25	3,54	1,52	38,99	44,49	7,39	9,19	CuSO <sub>4</sub> ·1,8 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,79 NH <sub>3</sub> ·2,11 H <sub>2</sub> O
7,86	4,55	2,95	84,64	3,60	1,43	39,96	37,05	6,07	22,99*	CuSO <sub>4</sub> ·1,51 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,42 NH <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O
8,71	5,04	3,12	83,13	3,49	1,43	45,25	34,49	7,75	20,26*	CuSO <sub>4</sub> ·1,24 Cu(OH) <sub>2</sub> ·1,6 NH <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O
10,34	3,66	3,89	82,11	3,60	2,33	36,19	43,72	12,21	7,88	CuSO <sub>4</sub> ·2,06 Cu(OH) <sub>2</sub> ·3,17 NH <sub>3</sub> ·1,94 H <sub>2</sub> O
						38,52	45,12	10,01	2,89**	CuSO <sub>4</sub> ·1,91 Cu(OH) <sub>2</sub> ·2,43 NH <sub>3</sub> ·0,66 H <sub>2</sub> O
11,87	3,05	4,48	80,60	3,65	3,08	51,12	34,63	13,25	0,92	CuSO <sub>4</sub> ·1,14 Cu(OH) <sub>2</sub> ·2,43 NH <sub>3</sub> ·0,1 H <sub>2</sub> O
18,23	3,65	6,95	71,27	3,52	4,10	54,03	29,20	15,21	1,56	CuSO <sub>4</sub> ·0,88 Cu(OH) <sub>2</sub> ·2,64 NH <sub>3</sub> ·0,25 H <sub>2</sub> O
						55,33	30,51	13,02	0,39*	CuSO <sub>4</sub> ·0,90 Cu(OH) <sub>2</sub> ·2,20 NH <sub>3</sub> ·0,007 H <sub>2</sub> O
22,45	2,48	8,42	66,65	3,52	7,47	55,43	25,07	17,00	2,50	CuSO <sub>4</sub> ·0,74 Cu(OH) <sub>2</sub> ·2,88 NH <sub>3</sub> ·0,4 H <sub>2</sub> O

\* Анализировались мокрые отжатые осадки.

\*\* Анализировались промытые сухие осадки.

аммиака. Образование  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  происходит в довольно разбавленных растворах.

В данной работе жидкие фазы всегда находились в равновесии с твердыми фазами, следовательно они были насыщенными в отношении донной фазы.

### Область кристаллизации аммиаката

В области кристаллизации аммиаката в системе  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 0 и 25° кристаллизуется одно соединение—моновалентный медьсульфат. Его кристаллизация при 0° начинается тогда, когда в жидкой фазе имеется 4,68 вес. % аммиака и 11,32 вес. % сернокислой меди. При 25° оно начинает кристаллизоваться при наличии в жидкой фазе 9,66 вес. % аммиака и 18,30 вес. % сернокислой меди. Из этих данных следует, что при снижении температуры на 25° начало кристаллизации  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  смещается в сторону низких концентраций аммиака в жидкой фазе в два с лишним раза.

Экспериментальные данные по изотерме растворимости системы  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 0° в области кристаллизации  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлены на рисунке 3 и приведены в таблице 2, а при 25°—в таблице 3 и на рисунке 4. Кристаллизация  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  во всех случаях начинается тогда, когда в жидкой фазе молекулярное отношение  $\text{NH}_3/\text{CuSO}_4$  выше четырех.

Начальные точки состава на кривых изотерм растворимости получены двумя способами: пропусканием газообразного аммиака через

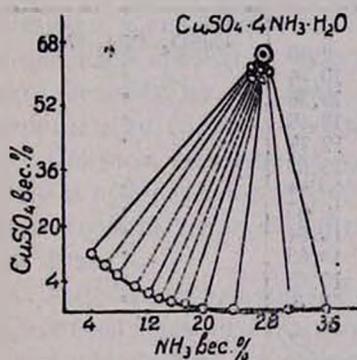


Рис. 3.

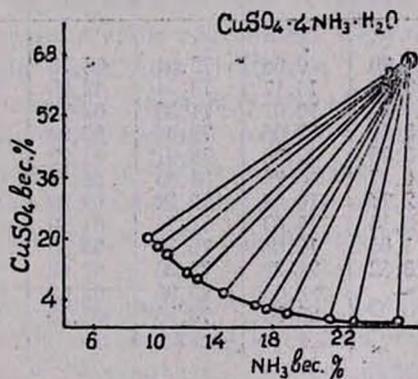


Рис. 4.

растворы сернокислой меди до появления первых кристаллов и растворением  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде при данных температурах. Кривые изотерм растворимости сернокислой меди в водно-аммиачных растворах (вернее  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) при 0 и 25° имеют одинаковый вид.

Увеличение концентрации аммиака в жидкой фазе производит высаливание сернокислой меди в виде  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; высаливание последнего соединения происходит равномерно, но не пропорциональ-

Таблица 2

Изотерма растворимости системы  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  при  $0^\circ$   
в области кристаллизации аммиаката

Состав жидкой фазы в вес. %			Состав твердой фазы в вес. %			Твердая фаза
$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
11,32	4,68	84,00	63,28	26,18	10,54	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,17	6,35	85,48	62,42	25,66	11,92	"
6,27	7,98	85,75	62,02	26,19	11,79	"
3,20	10,53	86,27	63,48	25,25	11,27	"
2,08	12,70	85,22	62,76	26,45	10,79	"
1,69	13,23	85,08	63,82	26,68	9,50	"
1,63	14,90	83,47	63,21	26,97	9,82	"
0,93	16,57	82,50	60,11	26,11	13,78	"
0,14	19,15	80,71	62,04	26,10	11,86	"
следы	23,80	76,20	63,70	27,30	9,00	"
—	31,80	68,20	64,46	27,35	7,19	"
—	36,05	63,95	63,05	28,00	7,95	"

Таблица 3

Изотерма растворимости системы  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$   
в области кристаллизации аммиаката

Состав жидкой фазы в вес. %			Состав твердой фазы в вес. %			Твердая фаза
$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
18,30	9,66	72,04	63,78	26,82	9,40	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
16,49	10,17	73,34	62,65	26,61	10,74	"
14,77	10,67	74,56	62,96	26,74	10,30	"
8,87	12,05	79,08	62,94	26,60	10,46	"
8,33	12,76	78,91	61,22	25,99	12,79	"
4,17	14,78	81,05	58,11	25,32	16,57	"
2,77	16,51	80,72	62,80	26,36	10,84	"
2,13	16,63	81,24	61,50	26,45	12,05	"
1,65	18,65	79,70	63,35	26,14	10,51	"
0,52	21,22	78,26	62,62	26,73	10,65	"
—	23,05	76,95	62,62	26,95	10,43	"
—	26,25	73,75	63,25	27,05	9,70	"

но концентрации аммиака в жидкой фазе. Полное высаливание сернокислой меди из ее растворов в виде  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $0$  и  $25^\circ$  завершается при атмосферном давлении при содержании в жидкой фазе около 23 вес. % аммиака.

В вышеуказанных условиях растворимость сернокислого цинка [13] составляет при  $0^\circ$  около 5 вес. % и при  $25^\circ$ —около 36 вес. %, а сернокислого кадмия [9] при  $25^\circ$ —15 вес. %.

Из приведенных данных следует, что используя разницы в растворимостях аммиакатов сульфатов меди, цинка и кадмия в водно-аммиачных растворах, можно отделить медь от цинка и кадмия.

### О твердых фазах

*Основные соли.* Все основные соли, кристаллизующиеся в системе  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ , почти без исключения содержат аммиак и имеют переменный состав, как это наблюдалось и с другими солями [10—14].

Общий состав аммиакосодержащих основных солей сернокислой меди можно выразить формулой  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где коэффициенты  $n$ ,  $s$  и  $x$  имеют различные значения. Составы твердых (сухих) остатков приведены в таблице 1.

Содержание аммиака в твердых фазах увеличивается с его концентрацией в соответствующих равновесных жидких фазах. Последняя зависимость является качественной, но не строго количественной закономерностью.

Для точного определения составов аммиакосодержащих основных солей и удобства дальнейших исследований их свойств было целесообразно иметь дело с воздушно-сухими остатками. Отжатые осадки содержали от 8 до 10% маточного раствора; следовательно в состав сухих остатков из маточного раствора могли переходить в виде примесей от 0,1 до 2,0 вес. % посторонних веществ.

Для более точного определения составов сухих остатков некоторые из них (отжатых осадков) промывались этиловым спиртом декантацией и анализировались в воздушно-сухом состоянии. Результаты анализов промытых сухих осадков приведены в таблице 1 и отмечены звездочками. Из этих данных видно, что между промытыми и непромытыми спиртом соответствующими осадками различие небольшое. Спиртом вымывается часть маточного раствора и аммиака. Поэтому в пределах некоторой допустимой ошибки результаты исследования свойств твердых остатков можно отнести к равновесным твердым фазам.

Аммиакосодержащие основные соли сернокислой меди являются мелкодисперсными осадками и, поэтому, оптическими методами невозможно определить их однородность и установить кристаллическую форму. В зависимости от содержания аммиака в солях они равномерно меняют свой цвет от светло-зеленого до темно-синего, но этот внешний признак не может являться достоверным доказательством однородности указанных осадков.

Для определения однородности выделенных осадков нами применялись методы термического и рентгено-фазового анализов. Результаты термического, а также кристаллооптического анализа не указывают на однородность этих осадков в силу их неопределенности в данном случае. Методика исследования термического поведения основных со-

лей сернокислой меди, а также кристаллооптических измерений описана нами ранее [12]. Снимались термограммы ряда осадков с разными химическими составами, из которых, ввиду их аналогичности, приводится только одна (рис. 5).

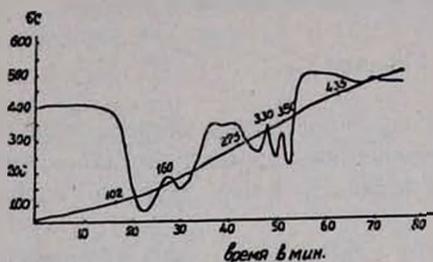
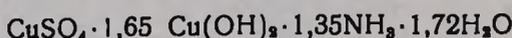


Рис. 5.

Химическим анализом расшифрована термограмма вещества:



Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом помещены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты расшифровки термических эффектов на термограмме вещества  $\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 1,72 \text{ H}_2\text{O}$  химическим анализом

Т. нагрева	Время нагревания в мин.	Потери веса в %	Состав остатка в вес. %				Валовой состав остатка
			$\text{CuSO}_4$	$\text{Cu(OH)}_2$ ( $\text{CuO}$ )	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
102	22	4,10	42,58	43,03	6,12	8,27	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \\ \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 1,12 \text{ H}_2\text{O}. \end{array} \right.$
160	30	8,89	44,44	44,80	6,39	4,36	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \\ \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \cdot 0,26 \text{ H}_2\text{O}. \end{array} \right.$
275	46	18,34	46,46	46,85	6,68	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \\ \cdot 1,35 \text{ NH}_3 \end{array} \right.$
330	50	22,32	51,84	42,62	5,52	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ CuO} \cdot \text{NH}_3$ .
350	53	29,34	54,84	45,11	—	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 1,65 \text{ CuO}$ .

Разложение основной соли

Из полученных данных видно, что существует аммиаксодержащая основная соль окисной формы и что удаление аммиака начинается одновременно с переходом основной соли из гидроокисной формы в окисную.

При 330° аммиак полностью удаляется из состава основной соли (из состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  аммиак удаляется при 355°).

При первых двух эффектах удаляется кристаллизационная вода; это показывает, что отдельные ее молекулы связаны с основной солью разной силой.

Переход из гидроокисной формы в окисную совершается при 275°, тогда как переход  $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CuO}$  совершается при 220°.

Это показывает, что в исследуемом веществе свободного  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  не существует.

В таблице 5 даны показатели преломления аммиакосодержащих основных солей сернистой меди и для сравнения приведены таковые для исходных веществ.

Таблица 5

Показатели преломления сернистой меди аммиакосодержащих основных солей

Вещество	Показатели преломления		
	$n_p$	$n_m$	$n_g$
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,702	—	1,708
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,41 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2,28 \text{ NH}_3 \cdot 0,48 \text{ H}_2\text{O}$	1,570	—	1,635
$\text{CuSO}_4 \cdot 1,51 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,42 \text{ NH}_3 \cdot 5,1 \text{ H}_2\text{O}$	1,570	—	1,635
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,45 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,29 \text{ NH}_3$	1,702	—	1,714
$\text{CuSO}_4 \cdot 2,2 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,21 \text{ NH}_3 \cdot 0,39 \text{ H}_2\text{O}$			
$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,510	1,534	1,547
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	1,513	1,537	1,543

По приведенным данным кристаллическая форма аммиакосодержащих основных солей отличается от таковых исходных веществ и, несмотря на различные химические составы, некоторые из основных солей имеют одинаковые показатели преломления.

В качестве третьего метода для определения однородности аммиакосодержащих основных солей сернистой меди использован метод рентгено-фазового анализа.

Рентгено-фазовый анализ заключался в снятии дебайегрмм веществ, указанных в таблице 5, на железном излучении, без фильтра вторых излучений.

На рис. 6 представлены результаты расчетов всех дифракционных линий на дебайеграммах без отсева линий в координатах интенсивность— $\sin^2\theta$ . Приведенный график показывает, что все взятые аммиакосодержащие основные соли сернистой меди имеют одинаковую дифракционную картину, причем отличную от исходных веществ, например,  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , а также от  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Совокупность приведенных данных, полученных различными методами, позволяет допустить, что аммиакосодержащие основные соли сернистой меди являются однородными веществами, а не механическими смесями из различных веществ и по этим данным их можно считать образованиями переменного состава.

Близость в свойствах аммиакосодержащих основных солей и постоянство их кристаллической решетки, несмотря на их различные

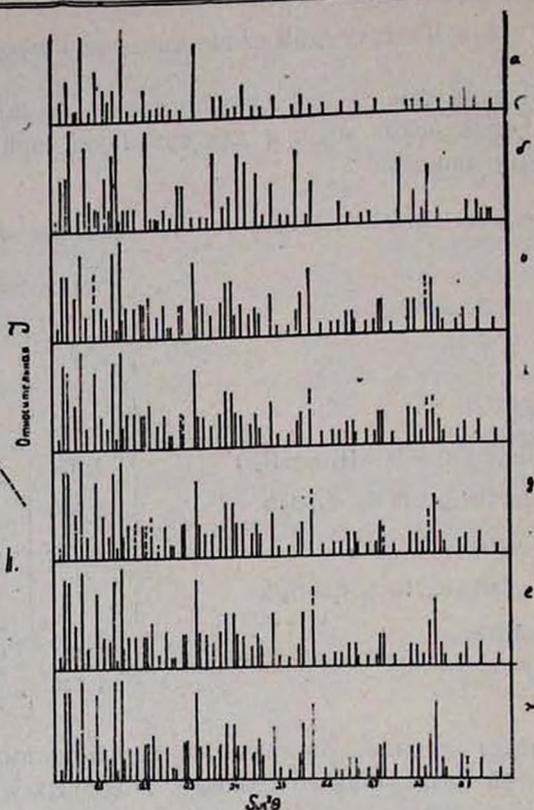


Рис. 6 а)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2,28\text{NH}_3 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{CuSO}_4 \cdot 1,14 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,42 \text{NH}_3 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{CuSO}_4 \cdot 1,53 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 1,14\text{NH}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ ; е)  $\text{CuSO}_4 \cdot 2,45 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,29\text{NH}_3$ ; ж)  $\text{CuSO}_4 \cdot 2,2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,12\text{NH}_3 \cdot 0,39\text{H}_2\text{O}$ .

химические составы, вероятно, связана с изоморфным замещением между собой групп, входящих в состав этих веществ. В данном случае могут изоморфно замещаться  $\text{NH}_3$  и  $\text{OH}$ , а также  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

### А м м и а к а т ы

Моноаквотетраминомедьсульфат является хорошо кристаллизующимся веществом, плохо растворяется в концентрированных водно-аммиачных растворах и очень легко высаливается спиртом.

Из свойств  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изучались его термическая устойчивость и выветриваемость на воздухе и над серной кислотой. Для определения термической устойчивости его, в отличие от других исследователей, мы пользовались записью кривой нагревания на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Для сравнения нами приводится термограмма  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7).

Процесс термического разложения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , как пример ступенчатой диссоциации, приводится почти во всех учебниках физической и общей химии. На термограмме  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  имеется пять эн-

дотермических эффектов, отвечающих ступенчатому удалению пяти молекул воды. Полная дегидратация происходит при 232°.

Термическое разложение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  также происходит ступенчато. На термограмме  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 8) имеется пять эндотермических эффектов, отвечающих удалению одной молекулы воды и четырех молекул аммиака, по одной молекуле при каждом эффекте. В таблице 6 помещены данные по расшифровке термических эффектов на термограмме  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  химическим анализом.

Из приведенных данных видно, что кристаллизационная вода удаляется полностью при 100°. Переход безводного  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  в  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  совершается при 150°, в  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  — при 182°. При 298—300°  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  переходит в  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$ , а аммиак полностью удаляется при 355°.

Полученные нами результаты по температурам перехода высших аммиакатов в низшие отличаются от литературных; например, даже по данными Ефраима (наиболее достоверным) переход  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  в  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , совершается при 168°, а в нашей работе температура перехода  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  в диамин равна 182°. В литературе мы не находим упоминания о существова-

вания

Таблица 6  
Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом

Т. нагрева в °С	Время нагрева	Потери веса в %	Состав в вес. %			Валовой состав остатка
			$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
20	—	—	64,98	27,68	7,32	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
100	0	7,21	70,12	29,88	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
150	13	11,10	75,78	24,32	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$
182	21	21,75	82,44	17,56	—	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
298	34	28,15	90,37	9,63	—	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$
355	42	35,00	100	—	—	$\text{CuSO}_4$

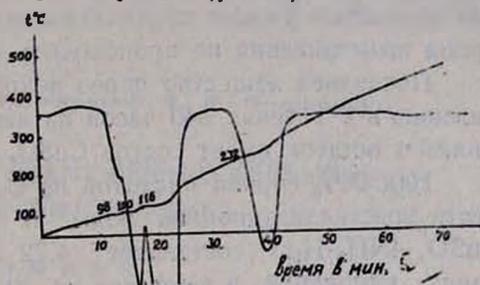


Рис. 7.

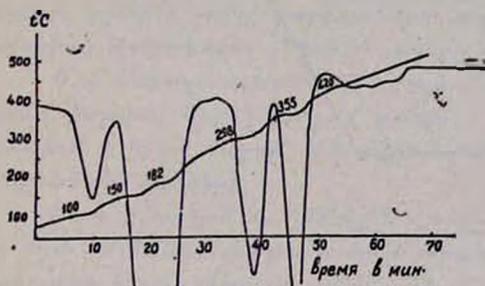


Рис. 8.

нии  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ . Оказывается, что разложение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  происходит через стадию образования  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ .

Определение скорости выветривания  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на воздухе и над 96% серной кислотой показало, что из него на воздухе за час полностью уходит кристаллизационная вода, после чего долгое время выветривания не происходит; остатком является  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Последнее вещество через некоторое время подвергается выветриванию и в течение 540 часов из него удаляется одна молекула аммиака и остаток имеет состав  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ .

Над 96% серной кислотой из  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  удаляется только часть кристаллизационной воды. В течение 1,5 часов потеря веса  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  составляет 4,72 вес. %, после чего почти никаких изменений в веществе не происходит. Остаток имеет состав  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ; результаты по определению выветриваемости  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлены на рисунке 9.

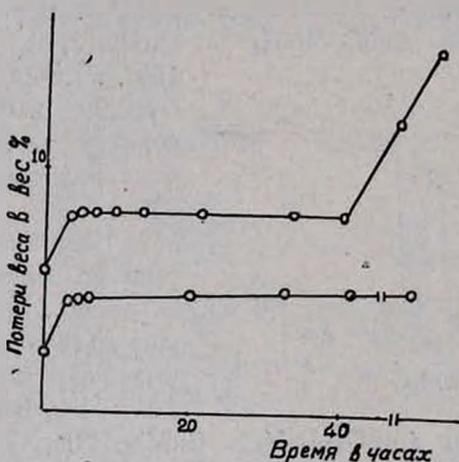


Рис. 9.

Таким образом, сернокислая медь по нашим данным образует следующие аммиакаты:  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . Из них новыми являются  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ .

### Выводы

1. Определена растворимость сернокислой меди в водно-аммиачных растворах при 0 и 25°; показано, что при содержании сернокислой меди до 8,42 вес. % в жидкой фазе при 25° в системе кристаллизуются аммиакосодержащие основные соли состава  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{SNH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

2. В системе  $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется одно соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которое не растворяется в водно-аммиачных растворах, содержащих более 23 вес. % аммиака.

3. Изучены термические, кристаллооптические и другие свойства продуктов взаимодействия между аммиаком и серноокислой медью в водной среде.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Поступило 17 V 1958

**Գ. Գ. Ուրազով, Ս. Կ. Կիրակոսյան, Վ. Դ. Գալստյան**

**ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՍՈՆԻԱԿԻ  
ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ**

**Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ**

Ջրում ամոնիակի հնարավոր կոնցենտրացիաների սահմաններում և տարբեր ջերմաստիճաններում պղնձի սուլֆատի լուծելիության սխեմատիկ ուսումնասիրությունն մինչև այժմ չի կատարված. այնինչ այդ աշխատանքը հնարավորություն կտա մի շարք երկարժեք մետաղների (պղնձի, կադմիումի, նիկելի, ցինկի և այլն) սուլֆատներն անջատել իրարից ամիակատների կամ ամոնիակ պարունակող հիմնային աղերի ձևով:

Մեր հետազոտությունները ցույց են տվել, որ  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  սխեմայում կախված հեղուկ ֆազում գտնվող ամոնիակի կոնցենտրացիայից, բաժանվում է երկու մարզի՝ հիմնային աղերի բյուրեղացման և ամիակատների անջատման մարզերի:

Ցույց է տրված որ հիմնային մարզում պղնձի սուլֆատի լուծելիությունը  $25^\circ$ -ում ամոնիակի ջրային լուծույթներում ուղիղ համեմատական է հավասարակշռված հեղուկ ֆազում ամոնիակի կոնցենտրացիային: Հիմնային մարզում հեղուկ ֆազը հավասարակշռության մեջ է գտնվում հիմնային աղերի հետ, որոնք իրենց բաղադրության մեջ պարունակում են ամոնիակ և ունեն հետևյալ ընդհանուր բաղադրությունը՝  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot l \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Այս հիմնային աղերը հանդիսանում են փոփոխական բաղադրության ֆազեր:

Պղնձի սուլֆատի ամոնիակատի բյուրեղացման մարզն ուսումնասիրված է 0 և  $25^\circ$  աստիճաններում: Այդ մարզում բացակայում է փոխանակման ռեակցիան: Այդ մարզն ուսումնասիրվել է որպես եռոմպոնենտ սխեմայում կազմված պղնձի սուլֆատից, ամոնիակից և ջրից: Այդտեղ բյուրեղանում է միայն մեկ ամիակատ՝  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ:

Ամոնիակատի բյուրեղացման սկզբի և փոխանակման ռեակցիայի վերջանալու միջև գոյություն ունի մի միջանկյալ մարզ, որտեղ բարձր լուծելիության պատճառով պինդ ֆազ չի բյուրեղանում. այդ մարզում սխեմայում կազմված է միայն հեղուկ ֆազից:

Ամոնիակատի բյուրեղացման մարզում պղնձի լուծելիությունը փոքրանում է ինչպես ջերմաստիճանն իջեցնելու, այնպես էլ հեղուկ ֆազում ամոնիակի կոնցենտրացիան մեծացնելու հետ:

Այդ եղանակով ամոնիակի օգնությամբ կարելի է լուծույթներից ամբողջությամբ արտաբերել պղնձի սուլֆատը:

Ուսումնասիրված են հիմնային աղերի թերմիկ, բյուրեղ-օպտիկական,

ուսնագեղնա-ֆազային հատկությունները: Ամոնիակատի թերմիկ ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ այն քայքայվում է աստիճանական ձևով, մինչև  $\text{CuSO}_4$ -ը: Նրա համեմատական կալունությունը ցույց տալու նպատակով ուսումնասիրված է նաև ամոնիակատի հողմահարումը ինչպես օդում, այնպես էլ խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

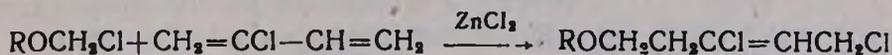
1. A. Bouzat, Ann. Chem. Phys. 29, 7, 356 (1903).
2. R. Kape, Ann. Chim. Phys. 72, 265 (1839).
3. D. W. Horn, Am. Chem. J. 32, 253 (1904); 38, 476 (1907).
4. F. Ephraim, Ber. 52, 940 (1919).
5. A. Predvoditslew, A. Wilt, Z. phys. Chem. 132, 47 (1928).
6. H. M. Dawson, McCras, J. Chem. Soc. 79, 496, 1072 (1901).
7. A. Mottola, Chimica (Milan), 4, 422 (1949).
8. A. K. Bhattacharya, A. K. Dey, Current Sci (India). 14, 69 (1945).
9. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Изв. СФХА 22, 255 (1953).
10. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Մ. Ն. Լյաշենկո, Изв. СФХА 27, 315 (1956).
11. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, ДАН СССР, 106, 289 (1956).
12. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Յ. Ը. Գալստյան, ЖНХ, 2, 1094, 1105 (1957).
13. Գ. Գ. Սրազով, Ք. Տ. Մխիտարյան, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 3 (1957).
14. Գ. Գ. Սրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան, Ք. Տ. Մխիտարյան, ДАН СССР, 114, (1957).

С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

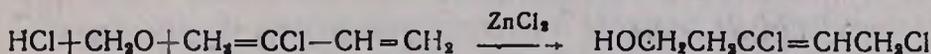
### Химия виналацетилену

#### Сообщение XI. Синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5

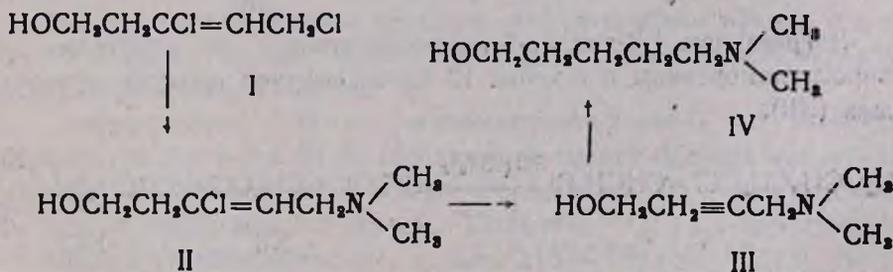
Ранее нами было показано [1], что хлорметиловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлор-бутадиену-1,3 в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира. При этом получен целый ряд новых простых эфиров 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 и изучены их некоторые превращения [1]



Развивая эти исследования, в настоящей статье мы описываем синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5. Последний легко получается путем перемешивания в формалине (насыщенном хлористым водородом) 2-хлорбутадиена-1,3 в присутствии хлористого цинка.

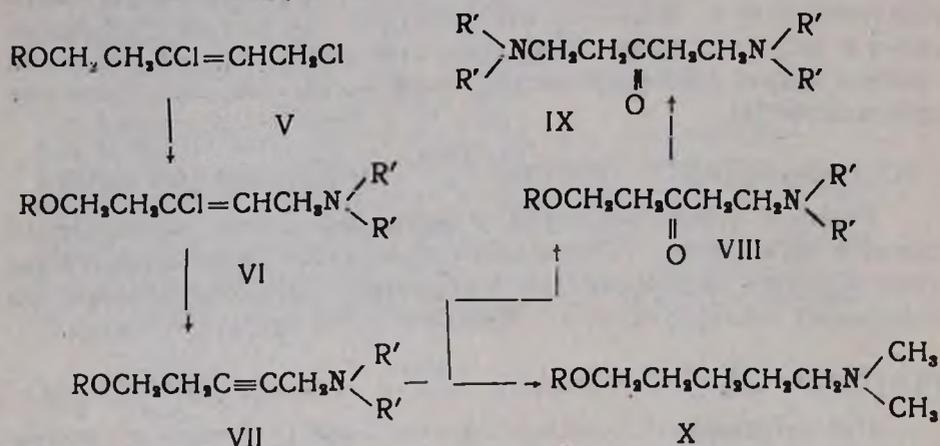


При нагревании 1,3-дихлор-2-пентен-5-ола (I) с водными растворами вторичных аминов первичный атом хлора вступает в реакцию и образуются 1-диалкиламино-3-хлорпентен-2-ола-5 (II). Отщеплением хлористого водорода от последних получают 1-диалкиламинопентин-2-ола-5 (III). При гидрировании последних в растворе спирта, в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглощаются две молекулы водорода и получают 1-диалкиламинопентанола-5 (IV).

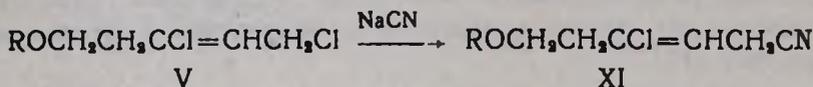


Для получения эфиров 1-диалкиламино-3-хлорпентан-2-ола-5 мы сначала синтезировали 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 (V) [1], а затем путем взаимодействия вторичных аминов с этими дихлоридами получали 1-диалкиламино-3-хлор-6-алкоксипентены-2 (VI). При нагревании последних в спиртном растворе едкого кали отщепляется хлористый водород и образуются простые эфиры-ацетиленовых аминокспиртов (VII). При гидратации последних в растворе соответствующего

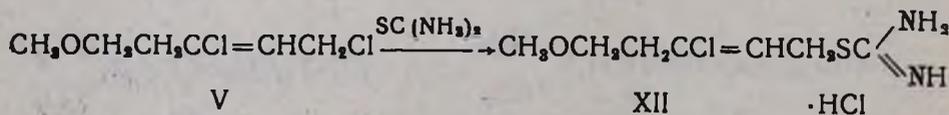
85—90%-ного спирта в присутствии сернокислой ртути вода присоединяется по тройной связи таким образом, что получается только  $\beta$ -кетопроизводное. Строение этих  $\beta$ -амино- $\beta'$ -алкоксикетонов (VIII) доказано на примере 1-диметиламино-5-метоксигексана-3 путем превращения его в ранее известный 1,5-бис-диметиламиногексанон-3 (IX). При нагревании 1-диметиламино-5-метоксигексана-3 с водным раствором диметиламина, в результате реакции аминолиза, получен 1,5-бис-диметиламиногексанон-3 (IX, R=CH<sub>3</sub>). Гидрированием 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 (VII) получен известный эфир 1-диметиламинопентанола-5 (X)



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 с цианистым натрием в водноацетоновом растворе получают соответствующие нитрилы (XI).



Нагреванием 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 со спиртовым раствором тиомочевины в течение 12 часов получен продукт присоединения (XII).



### Экспериментальная часть

**Хлорметилирование 2-хлорбутадиена-1,3.** 500 мл 45%-ного формалина было насыщено при охлаждении хлористым водородом, к ним добавлены 10 г хлористого цинка и 88,5 г 2-хлорбутадиена-1,3. Смесь интенсивно перемешивалась в течении 2-х часов при комнатной температуре. Нижний слой продукта реакции отделен, высушен

сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 98 г (выход 63,3%) 1,3-дихлорпентен-2-ола-5. Т. кип. 107—109° при 20 мм;  $n_D^{20}$  1,5030;  $d_4^{20}$  1,3401;  $MR_D$  вычислено 36,08, найдено 34,20.

Найдено %: Cl 45,92; Cl 46,18  
 $C_5H_8OCl_2$ . Вычислено %: Cl 45,81.

*Синтез 1-диалкиламино-3-хлорпентанолов-5.* Смесь определенного количества 25%-ного водного раствора диметиламина и 1,3-дихлорпентенола-5 перемешивалась при комнатной температуре в течение 4—5 часов, подкислялась соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. Хлорамины из водного раствора высаливались поташем, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Реакция протекает аналогично реакции 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 [1] и 1,3-дихлор-5-алкоксигексенов-2 [2] как в водном, так и в эфирном растворе соответствующих аминов. Константы хлораминов (II, VI) приведены в таблице 1.

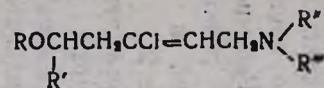
*Получение ацетиленовых аминоспиртов и эфиров.* В смесь едкого кали в абсолютном этиловом спирте было добавлено по каплям в течение 20—30 минут соответствующий хлорамин (II, VI). Реакционная смесь нагревалась на водяной бане 4—5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Полученные ацетиленовые амины приведены в таблице 2.

*Гидратация простых эфиров ацетиленовых аминоспиртов.* Смесь определенного количества 85%-ного метилового спирта, небольшого количества сернистой ртути и серной кислоты (реакционная среда должна быть кислой) и соответствующего ацетиленового амина кипятилась на водяной бане с обратным холодильником в течение 5—6 часов. После удаления метилового спирта в слабом вакууме смесь нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Константы синтезированных алкоксиаминокетонов приведены в таблице 3.

*Гидрирование 1-диметиламинопентин-2-ола-5.* 4 г 1-диметиламинопентин-2-ола-5 в 20 мл абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,5 л водорода вместо 1,43 л, требуемых по теории. Получено 1,2 г 1-диметиламинопентанола-5 (пентагомохолин) т. кип. 113—115° при 25 мм. Иодметилат, т. пл. 131—132°, что соответствует литературным данным [3].

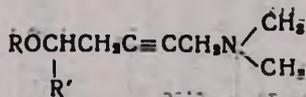
*Гидрирование 1-диметиламино-5-метоксипентина-2.* 8 г 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 в 35 мл абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглощено 2,65 л водорода вместо 2,75 л, требуемых по теории. Получено 4,5 г 1-диметиламино-5-метоксипентана с т. кип. 86—88° при 34 мм;  $n_D^{20}$  1,4350.

Таблица 1



R	R'	R''	R'''	Кол-во исх. веществ		Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Т. пл. пикрата в °C	Анализ на азот		Анализ пикр. на азот	
				амин 250%	дихл в 2						найдено	вычислено		найд. % N	выч. % N	найд. % N	выч. % N
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	250 мл	60	82,5	87—88	15	1,4570	0,9909	48,72	49,13	94—5	7,70 8,01	7,88	—	—
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30 з	30	81,1	109—110	15	1,4648	1,0102	56,97	58,37	58—9	6,62 6,77	6,81	13,09	12,88
CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33 з	30	75,7	160—162	3	1,5563	1,1254	64,32	63,99	—	6,25 6,41	6,21	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	17,5	73,7	103—104	16	1,4565	0,9737	52,90	53,75	68—9	6,79	7,36	13,56 13,95	13,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62	60	64,9	165—166	3	1,5461	1,0998	68,81	68,62	—	6,14 5,95	5,84	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	150	40	83,9	109—110	13	1,4560	0,9604	58,20	58,36	75—76	6,46 6,37	6,81	13,03 13,26	12,86
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	150	40	62,5	102—4	18	1,4860	1,0810	43,41	44,39	138—9	8,64 8,61	8,56	13,92 13,72	14,26
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	30	64,9	118—120	18	1,4840	0,9762	52,57	53,73	110—111	7,34 7,15	7,31	13,56 13,78	13,32
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	125	35	69,5	97—99	15	1,4570	0,9684	53,78	53,85	72—73	7,14 7,22	7,31	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50	5	67,1	105—107	16	1,4555	0,9541	58,36	58,36	—	6,92 6,76	6,81	—	—

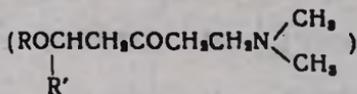
Таблица 2



R	R'	Колич. исх. вещ.			Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %	
		хлорамин в %	КОН в %	абс. спирт в мл						найдено	вычислено	найдено N	вычисл. N
CH <sub>3</sub>	H	15	12	25	71,4	66—67	7	1,4501	0,8886	42,53	42,73	10,11 9,97	9,92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	45	25	100	63,2	89—90	13	1,4520	0,8928	46,58	47,34	8,70 8,97	9,03
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	12	7	20	66	90—91	16	1,4512	0,8979	46,44	47,34	9,28 9,57	9,03
H	CH <sub>3</sub>	12	7,7	20	58,1	83—85	12	1,4810	0,9870	36,15	37,98	10,82	11,02

R	R'	Количество исходных веществ		
		адстагенод. амин в г	соот. 85% спирт в мл	HgO <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	H	10	40	1,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	7	30	1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	40	1

Таблица 3



Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Сем. пл. т. пл.	Анализ на N в %	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
62,8	84—85	13	1,4516	0,9505	44,99	44,74	247—48	8,92 9,01	8,81
60,3	96—98	13	1,4490	0,9404	49,30	49,36		8,05 7,81	8,09
61,8	92—94	13	1,4528	0,9462	49,37	49,36		8,20 7,95	8,09

Пикрат, т. пл. 77—78° (из спирта); проба смешения с известным образцом [4] не дает депрессии.

*Синтез 1-диметиламино-5-метоксигексанола-3.* Смесь 4 г 1-диметиламино-5-метоксигексанола-3 и 15 мл 25%-ного водного раствора диметиламина в закрытой ампуле нагревалась на водяной бане в пределах 60—65° в течение 4-х часов. После обычной обработки получено 1,8 г 1,5 бис-диметиламиногексанола-3; т. кип. 96—98° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4571; пикрат, т. пл.—144,5°. не дал депрессии с известным образцом [5].

*Получение 1-нитрило-3-хлор-5-метоксипентена-2.* Смесь 60 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 75 мл ацетона, 75 мл воды, 5 г иодистого натрия и 20 г цианистого натрия при непрерывном перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 50 часов. После охлаждения продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 33 г (выход 58%) 1-нитрило-3-хлор-5-метоксипентена-2; т. кип. 116—119° при 13 мм;  $n_D^{20}$  1,4702;  $d_4^{20}$  1,1314;  $MR_D$  39,34; вычислено 40,39.

Найдено %: Cl 22,25

$C_7H_{10}ClON$ . Вычислено %: Cl 22,25.

*Получение 1-нитрило-3-хлор-5-этоксипентена-2.* Из 50 г 1,3-дихлор-5-этоксипентена-2, 60 мл ацетона, 60 мл воды, 14 г цианистого натрия и 3 г иодистого натрия вышеописанным способом получено 27 г 1-нитрило-3-хлор-5-этоксипентена-2 (выход 57,2%); т. кип. 94—96° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  1,0750;  $MR_D$  найдено 44,86; вычислено 45,01.

Найдено %: Cl 20,33

$C_8H_{12}ClON$ . Вычислено %: Cl 20,46.

*Действие тиомочевины на 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2.* Смесь 18 г тиомочевины, 50 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 50 мл этилового спирта кипятились с обратным холодильником на водяной бане в течение 12 часов. На следующий день этиловый спирт и остаток дихлорида удалены в вакууме водоструйного насоса. Осталась густая, темная масса, которая при охлаждении закристаллизовалась. Кристаллы сначала были промыты эфиром, а затем перекристаллизованы из ацетона. Получено 42 г (выход 72,3%) хлоргидрата-S-(1-3-хлор-5-метоксипентен-2-ил)изотиомочевины; т. пл. кристаллов 79—80°.

Найдено %: Cl 28,68; S 14,42

$C_7H_{14}OCl_2N_2S$ . Вычислено %: Cl 28,98; S 15,10.

## В ы в о д ы

1. Показано, что 3-хлорбутадиеп-1,3 подвергается хлорметилированию с образованием 1,3-дихлорпентен-2-ола-5.

2. Установлено, что 1,3-дихлорпентен-2-ол-5 и его простые эфиры вступают в реакцию со вторичными аминами; при этом получают 1-диалкиламино-3-хлорпентенолы-2 и их простые эфиры, соответственно.

3. При отщеплении хлористого водорода от 1-диалкиламино-3-хлорпентенола-2 и его простых эфиров получают ацетиленовые аминоспирты и их простые эфиры.

4. 1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 вступают в реакцию с цианистым натрием и тиомочевинной и образуют соответствующие нитрилы и производные тиомочевины.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 15 IV 1958

## Ս. Ն. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XI: 1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլի սինթեզն ու քիմիական փոխարկումները

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում ցույց են տրված 1,3-դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլի (I) սինթեզը և նրա հետագա փոխարկումները: Ցույց է տրված նաև նախկինում մեր սինթեզած 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-3-պենտենների և 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-հեքսենների հետագա փոխարկումները:

1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլն ստացվում է քլորըրածնական թթվով հագեցած ֆորմալինի և 2-քլորբուտադիեն-1,3-ի փոխազդմամբ՝ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: 1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլը և 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները ունակցելի մեջ են մտնում երկրորդային ամինների չոր եթերային և ջրային լուծույթների հետ, առաջացնելով համապատասխան երրորդային ամիններ (II, VI): Դրանցից կծու կալիումի սպիրտային լուծույթում քլորըրածնական թթվի մեկ մոլեկուլ պոկելով ստացվում են ացետիլենային շարքի համապատասխան երրորդային ամիններ (III, VII): Այդ ամինների սուլֆատները 85% -անոց սպիրտի ջրային լուծույթում մոդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյանում են  $\beta$ -դիմեթիլամինա- $\beta'$ -ալկոքսիկետոններ (VIII): Սինթեզված նյութերի կառուցվածքային ֆորմուլները հաստատված են հետևյալ փոխարկությունների միջոցով.  $\beta$ -դիմեթիլամինա- $\beta'$ -ալկոքսիկետոնները դիմեթիլամինի ջրային լուծույթում տաքացնելիս ամինոլիզի հետևանքով առաջացնում են գրականության մեջ հայտնի 1,5-բիս-դիմեթիլամինահեքսան-3-ոններ (IX): 1-Դիմեթիլամինա-5-հիդրօքսիպենտինի (III): հիդրոլիզ ստացված է գրականության մեջ հայտնի 1-դիմեթիլամինա-5-հիդրօքսիպենտանը, իսկ 1-դիմեթիլամինա-5-մեթօքսի-2-պենտինի (VII) հիդրո-

մով նույնպես գրականության մեջ հայտնի 1-դիմեթիլամինա-5-մեթոքսի-պենտանը, 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները նատրիումի ցիանիդի հետ շրային ացետոնում նատրիումի լողիդի ներկայությամբ տաքացնելիս ստացվում են 1-ացինիտրիլ-3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (XI):

1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենը թիոմիզանլուծի սպիրտային լուծույթի հետ եռացնելիս գոյանում է S-(3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենիլ)իզոթիոմիզանլուծի քլորհիդրատը (XII):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 195 (1957).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН, 11, 177 (1958)
3. J. V. Braun, Ber. 49, 976 (1916).
4. Clarke, J. Chem. Soc., 103, 1695 (1913).
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 22, 1794 (1952).

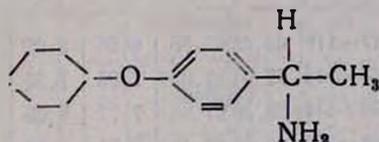


А. Л. Минджоян, Н. А. Бабян и А. А. Дохикян

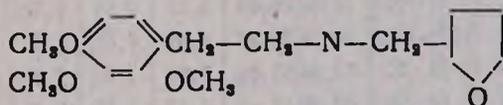
## Исследования в области аминов и их производных

### Сообщение I. Получение некоторых *n*-алкоксибензилалкиламинов

В числе физиологически активных соединений особое место занимают амины. Помимо известных симпатомиметических веществ из ряда арилалкиламинов, таких как адреналин, эфедрин, пропалдрин, поледрин и др., известны также амины с физиологическими свойствами. Так,  $\alpha$ -(*n*-циклогексилоксифенил)-этиламин

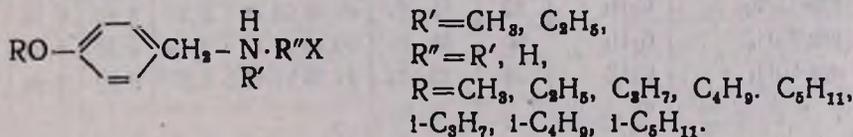


обладает морфиноподобным действием [1], *N*-2-(тетрагидрофурурил)- $\beta$ -(2,3,4-триметоксифенил)этиламин



является веществом, снимающим аритмию сердца [2].

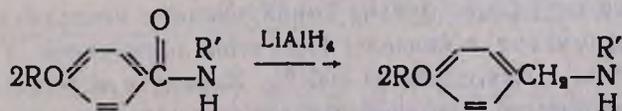
Настоящая работа посвящена синтезу *n*-алкоксибензилалкиламинов и их солей



с целью изучения их фармакологических свойств.

Из синтезированных соединений в литературе описаны *n*-метокси и *n*-этоксibenзилметил- и этиламины, полученные или восстановлением оснований Шиффа [3] или алкилированием [4] соответствующих первичных аминов.

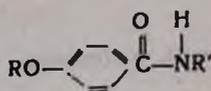
Алкоксибензилалкиламины нами получались восстановлением алкиламидов *n*-алкоксибензойных кислот алюмогидридом лития.



Исходные метил- и этиламыды *n*-алкоксибензойных кислот синтезировались из хлорангидридов *n*-алкоксибензойных кислот и первич-

ных аминов в среде абс. бензола. Данные характеризующие полученные амиды приведены в таблице 1.

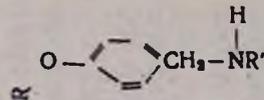
Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81	117—119	65,45	65,55	6,66	6,92	8,48	8,15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	96	143—145	67,04	67,026	7,26	7,25	7,82	7,65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	94	132—134	68,39	67,95	7,77	8,05	7,25	6,87
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	93	148—150	69,56	69,43	8,21	8,19	6,76	6,69
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	92	100—101	68,39	68,47	7,77	7,69	7,25	7,26
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	75	97—99	69,56	69,73	8,21	8,31	6,76	6,90
изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	87	73—76	70,58	70,40	8,59	8,64	6,33	6,51
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	88	134—135	70,58	70,73	8,59	8,66	6,33	6,56
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	71—72	67,04	65,25	7,26	7,47	7,82	7,62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94	94—96	68,39	68,40	7,77	7,69	7,25	7,34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86	104—106	69,56	69,24	8,21	7,96	6,76	6,46
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	109—110	70,59	70,92	8,59	8,81	6,33	6,67
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	107—109	71,39	71,20	8,99	8,65	5,94	6,07
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	85—87	69,56	69,89	8,21	8,44	6,76	6,49
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	91—92	70,59	70,61	8,59	8,92	6,33	6,60
изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	73—73	71,39	71,64	8,99	8,82	5,94	6,30

Так как синтезированные амиды являлись веществами, в большинстве случаев труднорастворимыми в эфире, восстановление их алюминидом лития производилось в аппарате Сокслета.

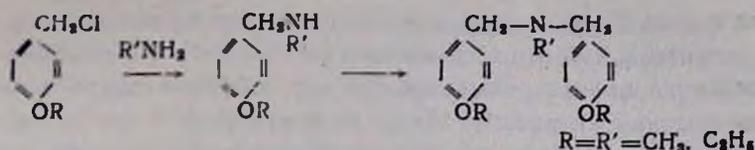
Проведенные опыты показали, что LiAlH<sub>4</sub> в данном случае является хорошим восстановителем, переводящим амиды в амины с выходами порядка в 70—90% (табл. 2). Параллельно осуществлено получение *n*-метокси и *n*-этоксibenзилметил- и *n*-этоксibenзилэтиламинов из *n*-алкоксibenзилхлоридов аминированием последних в автоклаве первичными аминами в бензоле. При этом образуются *n*-алкоксibenзилалкиламины с выходами 40—60%. Наряду с основным продуктом реакции имеет место дополнительное алкилирование, приводящее к образованию бис(*n*-алкоксibenзил)алкиламинов с 15—20% выходом, считая на исходный *n*-алкоксibenзилхлорид (табл. 3).



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Т. пл. в °С		
							вычислено	найдено	C		H		N		иодметилат	иодгидрог	хлоридрат
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66	92—94	2	1,5285	1,0234	45,744	45,530	71,42	70,92	8,66	8,81	9,24	9,44	105—106	130—131	165—166
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	104—106	3	1,5150	0,9799	50,364	50,847	72,62	72,46	9,15	9,09	8,48	8,15	112—114	137—139	154—155
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	90	134—135	4	1,5152	0,9789	54,980	55,218	73,72	73,43	9,56	9,38	7,82	8,10	109—110	129—130	188—189
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	73	139—142	4	1,5090	0,9600	59,598	60,110	74,50	74,41	9,90	9,94	7,24	7,20	112—113	144—145	192—184
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	67	179—180	6	1,5076	0,9559	63,896	64,605	75,24	75,00	10,21	9,95	6,75	6,98	101—102	139—140	178—179
изо-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	85	108—109	3	1,5215	0,9802	54,980	55,694	73,72	73,76	9,56	9,33	7,82	8,13	90—91	125—126	167—169
изо-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	72	120—121	3	1,5065	0,9542	59,598	60,231	74,50	74,54	9,88	9,75	7,24	7,54	127—128	181—182	190—191
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	91	147—148	4	1,5055	0,9458	64,216	65,054	75,24	75,55	10,20	9,84	6,75	6,44	119—120	160—161	172—173
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	117—118	4	1,5195	0,9903	50,364	50,682	72,62	72,52	9,15	9,06	8,48	8,35	112—113	120—121	177—178
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	131—132	4	1,5100	0,9737	54,980	55,044	73,72	73,36	9,56	9,64	7,82	7,50	116—117	124—125	182—183
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	127—128	2	1,5091	0,9611	59,598	60,047	74,50	74,41	9,90	9,96	7,24	7,15	111—112	126—127	199—200
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86	150—152	5	1,5050	0,9529	64,216	64,527	75,24	75,55	10,21	10,37	6,75	6,51	114—115	140—146	195—196
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	154—157	4	1,5060	0,9482	68,834	69,349	75,95	76,05	10,48	10,30	6,31	6,12		146—147	197—198
изо-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	135—136	4	1,5068	0,9569	59,598	60,091	74,50	74,47	9,90	9,61	7,24	7,05	130—131	139—140	180—181
изо C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	139—140	5	1,5040	0,9526	64,216	64,441	75,24	75,41	10,21	10,02	6,75	6,89	124—125	169—170	204—205
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	182—183	8	1,5030	0,9387	68,834	69,700	75,95	76,07	10,48	10,53	6,31	6,28	145—146	168—169	136—137

Таблица 3

Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм	Анализ в %					
			С		Н		N	
			вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
$\text{C}_8\text{H}_9\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---CH}_2\text{---N}^{\text{CH}_3}\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---OCH}_3$	184-185	2	75,27	75,00	7,74	7,83	5,16	5,06
$\text{C}_8\text{H}_9\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---CH}_2\text{---N}^{\text{C}_2\text{H}_5}\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---OC}_2\text{H}_5$	205-207	4	76,67	76,51	8,30	8,80	4,47	4,67
$\text{C}_8\text{H}_9\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---CH}_2\text{---N}^{\text{CH}_3}\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---OC}_2\text{H}_5$	192-193	1	76,25	76,43	8,39	8,71	4,68	4,72



Для проведения фармакологических испытаний *p*-алкоксибензилалкиламины переведены в хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты. Данные биологических испытаний будут опубликованы отдельно. Элементарный анализ произведен С. Н. Тонаканян и Р. А. Мегроян.

### Экспериментальная часть

**Алкиламиды *p*-алкоксибензойных кислот.** 0,25—0,30 моля хлорангидрида *p*-алкоксибензойной кислоты в 200 мл абсолютного бензола при охлаждении вводилось в реакцию с бензольным раствором метил- или этиламина, содержащим 0,6—0,8 моля амина. Реакционная смесь оставлялась на ночь, затем кипятилась 6—8 часов на водяной бане. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывался и несколько раз промывался водой. От фильтрата отгонялся бензол; оставшееся кристаллическое вещество промывалось водой и присоединялось к основному продукту. После перекристаллизации из 50% этилового спирта или бензина (80—85°) амиды получались с выходами 75—95%.

Синтезированные метил- и этиламиды *p*-алкоксибензойных кислот представляют собой кристаллические вещества, нерастворимые в воде, плохо растворимые в бензоле, эфире и бензине, хорошо — в ацетоне и спирте. Растворимость в органических растворителях улучшается у изо-алкоксипроизводных.

***p*-Алкоксибензилалкиламины.** а) Восстановление алкиламидов *p*-алкоксибензойных кислот алюмогидридом лития.

В гильзу аппарата Сокслета, реакционная колба которого снабжена механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой, помещалась 0,2 моля алкиламида *p*-алкоксибензойной кислоты. В колбу наливалось 350 мл эфирного раствора алюмогидрида лития [5] и 100 мл абс. эфира (на 1 моль амида 1,5 моля  $\text{LiAlH}_4$ ). Равномерное кипение реакционной смеси обеспечивалось нагреванием на водяной бане в течение 6—40 часов до полного растворения взятого амида. По охлаждении, из капельной воронки осторожно добавлялась вода до прекращения экзотермической реакции. Эфирный слой отделялся, водный трижды промывался эфиром (по 75—100 мл). После высушивания над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Выхода аминов составляют 66—92%.

б) **Аминирование *p*-алкоксибензилхлоридов.** *p*-Алкоксибензилхлориды, полученные хлорометилированием эфиров фенола [5], в количестве 0,2 моля в 100 мл абс. бензола помещались во вращающийся автоклав; к ним прибавлялся четырехкратный избыток метил- или

этиламина. После стояния в течение ночи производилось нагревание в течение 8 часов при температуре 70—120°. Хлоргидрат метил- или этиламина отфильтровывался, фильтр обрабатывался водным раствором соляной кислоты (1:1). К водному слою, промытому бензолом, добавлялся насыщенный раствор едкого натра, а затем—твердый NaOH до расслоения. Продукт реакции экстрагировался эфиром. После высушивания над едким натром эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Выход *n*-алкоксибензилалкиламинов — 40—60%. Одновременно образуются с 15—20% выходом бис-(*n*-алкоксибензил)алкиламины, которые представляют собой густые высококипящие жидкости.

### Выводы

1. Взаимодействием хлорангидридов *n*-алкоксибензойных кислот с первичными аминами получено 16 новых метил- и этиламидов *n*-алкоксибензойных кислот.

2. Проведено восстановление синтезированных амидов LiAlH<sub>4</sub> в эфире. Получено 16 *n*-алкоксибензилалкиламинов, из коих 12 не описаны в литературе; они охарактеризованы температурами плавления своих хлоргидратов, иодметилов и иодэтилатов.

3. *n*-Метокси- и *n*-этоксиметил и *n*-этоксibenзилэтиламины получены также аминированием *n*-алкоксибензилхлоридов первичными аминами в автоклаве с выходами 40—60%, причем установлено, что в качестве побочных продуктов образуются третичные бис-(*n*-алкоксибензил)алкиламины.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 V 1958

Ս. Լ. Մճջոյան, Ն. Ա. Բաբյան, Ա. Ա. Դոխիլյան

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում I: Մի քանի պ-ալկոքսիբենզիլալկիլամինների ստացումը

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆիզիոլոգիական ակտիվ նյութերի շարքում հատուկ տեղ են զբաղում ամինները: Բացի արիլալկիլամինների տիպի սիմպատոմիմետիկ պրեպարատներից (ադրենալին, էֆեդրին, պրոպադրին, պոլիդրին և այլն) հայտնի են նաև ֆիզիոլոգիական ալլ հատկություններ ունեցող բազմաթիվ ամիններ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է պ-ալկոքսիբենզիլալկիլամինների և նրանց աղերի սինթեզին, որոնք ստացված են նրանց ֆարմակոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով:

Այդ ամինները 70—90% ելքերով սինթեզված են պ-ալկոքսիբենզոլական թթվի ամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնելով:

պ-Մեթօքսի- և պ-էթօքսիբենզիլմեթիլ- ու պ-էթօքսիբենզիլէթիլամինները 40—60°/0 ելքերով սինթեզված են նաև համապատասխան պ-ալկօքսիբենզիլքլորիդները և առաջնալին ամինների փոխազդեցության միջոցով: Այդ ունակցիայի ընթացքում 15—30°/0 ելքերով ստացվում են նաև բիս(պ-ալկօքսիբենզիլ)ալկիլամիններ: Ամիդները սինթեզված են պ-ալկօքսիբենզոլական թթվի քլորանհիդրիդների և առաջնալին ամինների փոխազդեցության միջոցով: Ընդամենը ստացված են պ-ալկօքսիբենզոլական թթվի 16 նոր ալկիլամիդներ (աղյուսակ 1) և 16 պ-ալկօքսիբենզիլալկիլամիններ, որոնցից 12-ը նկարագրվում են առաջին անգամ (աղյուսակ 2): Սինթեզված են նաև 3 նոր բիս(պ-ալկօքսիբենզիլ)ալկիլամիններ (աղյուսակ 3):

Չարմակողոզիական հետազոտության նպատակով ստացվել են նաև սինթեզված բոլոր ամինների քլորհիդրատները, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. McCoubrey, Brit. J. Pharmacol. 8, 22 (1953).
2. K. Hoffmann, M. Spilmann, U. S. 2, 658, 905 (1953) [C. A. 379f (1955)].
3. N. Beck, F. Kaye, J. Kogan, J. Org. Chem. 16, 1435 (1951); R. Surrey, A. Oliver, J. Hoppe, J. Am. Chem. Soc. 76, 4920 (1954); R. Baltzly, A. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 71, 3421 (1949).
4. U. Nomura, J. Chem. Soc. Japan, 72, 731 (1953).
5. Синтезы гетероциклических соединений. Под ред. А. Л. Мнджояна, АН АрмССР 1957, стр. 70.
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Труды Ер. гос. университета (химическая серия) 26, 21 (1952).



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

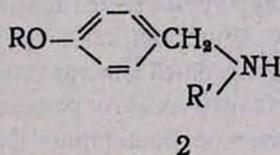
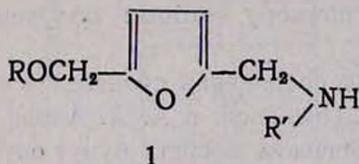
## Исследования в области аминов и их производных

### Сообщение II. Синтез некоторых вторичных аминов на базе 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот

Нами сообщалось [1] о значении аминов и некоторых их производных в синтезе биологически активных соединений. Если алифатические, ароматические и смешанные алкил-, арил-, аралкиламины, благодаря доступности, нашли широкое применение в органическом синтезе, амины гетероциклического ряда, встречающиеся часто в природных продуктах, вследствие малой доступности, используются сравнительно меньше.

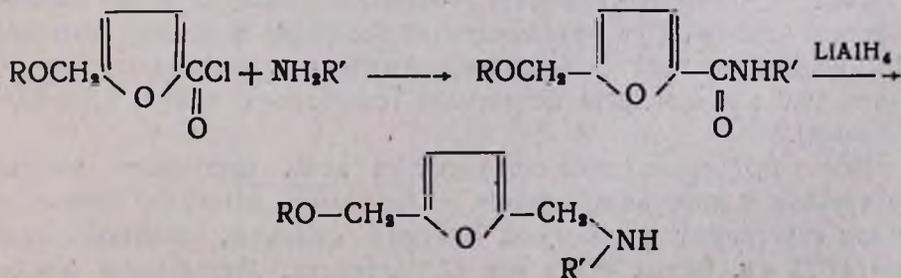
В этой связи исследования в области гетероциклических аминов, могущих найти применение, как сами по себе, так и в качестве исходных продуктов в синтезе биологически активных веществ, представляют определенный интерес.

В данном сообщении нами описываются фурановые аналоги (1) ранее синтезированных *п*-алкоксисбензилалкиламинов (2).



Исследование этих двух небольших гомологических рядов вторичных аминов дает возможность изучить специфичность бензольного и фуранового колец для создания избирательно действующих препаратов.

Полученные нами амины, представляющие собой продукты восстановления соответствующих алкилзамещенных амидов 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот, синтезированы по схеме:



где  $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ , включая радикалы изостроения  
 $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$ .

Этиламиды 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот получены взаимодействием хлорангидридов кислот с этиламином, взятым с двухкратным избытком. В случае метиламидов мы исходили из бензольного раствора метиламина, что не давало хороших результатов вследствие бурно протекающей реакции. Удовлетворительные результаты получались только при применении очень большого избытка амина, во много раз превышающего теоретическое количество.

Для рационального использования амина, а также повышения выходов, доведенных в данном случае до 95%, теория, мы пропускали метиламин непосредственно в бензольные растворы хлорангидридов кислот. При этом количество применяемого метиламина не превышало 1,2—1,5 молей. Алкиламиды восстанавливались до вторичных аминов алюмогидридом лития с выходами до 65—83%, теория.

В результате синтезировано 12 алкиламидов 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот и соответственно 12 вторичных аминов.

Для испытания физиологических свойств аминов приготовлены их хлоргидраты и галоидалкилаты; хлоргидраты представляют собой кристаллические продукты, галоидалкилаты же — кристаллизующиеся тягущие масла.

Данные элементарного анализа, а также некоторые физико-химические константы полученных соединений сведены в таблицы 1 и 2.

В экспериментальной части описаны способы получения метил- и этиламидов 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты и 5-метоксиметилфурфурил-2-метиламина, по примеру которых получены все остальные вещества этих групп.

Элементарный анализ полученных соединений произведен сотрудниками аналитического отдела С. Н. Тонакяни и А. А. Алоян.

Данные по испытанию физиологических свойств будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*Метиламид 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.* В полулитровую круглодонную колбу, снабженную трубкой, доходящей до дна, и газоотводной трубкой, помещают 40,0 г (0,23 моля) хлорангидрида 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты в 120 мл абсолютного бензола. При охлаждении колбы водой в раствор медленной струей пропускают газообразный метиламин, полученный разложением 19,0 г хлоргидрата метиламина (свободного амина 8,3 г или 0,27 моля).

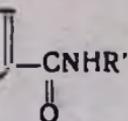
После окончания смесь оставляют на ночь, отсасывают выпавшие кристаллы хлоргидрата амина, из фильтрата отгоняют бензол и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 144—147°/2 мм. Выход 34,0 г или 87,8%, теория. Метиламиды 5-изопропоксиметил-, 5-бутоксиметил- и 5-изобутоксиметилфуран-2-карбоновых кислот после перегонки кристаллизуются.

ROCH<sub>3</sub>—

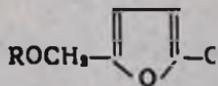
	R	K'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	87,8	144—147	2	1,1685	1,5200
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98,0	156—158	2	1,1225	1,5125
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88,6	152—153	2	1,1359	1,5170
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,0	161—163	2	1,1093	1,5110
5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	96,0	157—159	2	1,1216	1,5150
6	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95,0	172—174	2	1,0877	1,5040
7	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	90,0	51—52*	—	—	—
8	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,5	168—170	2	1,0960	1,5040
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	89,5	62—64*	—	—	—
10	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,7	179—182	2	1,0604	1,5000
11	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	83,7	53—54*	—	—	—
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,1	164—166	2	1,0604	1,4980

\* Температура плавления.

Таблица 1

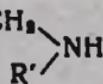


MR <sub>D</sub>		Анализ п %					
вычислено	найдено	C		H		N	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
42,90	44,01	56,78	56,60	6,55	6,32	8,27	8,15
47,52	49,01	59,01	58,78	7,10	7,21	7,65	7,47
47,52	48,86	59,01	59,20	7,10	7,05	7,65	7,39
52,14	53,26	60,90	60,70	7,66	7,87	7,10	6,79
52,14	53,03	60,90	61,01	7,66	7,61	7,10	6,82
57,10	57,51	62,56	62,81	8,05	7,80	6,63	6,33
—	—	60,90	60,60	7,66	7,42	7,10	6,97
57,10	57,07	62,56	62,28	8,05	8,02	6,63	6,48
—	—	62,56	62,92	8,05	7,81	6,63	6,41
61,38	62,48	64,00	64,04	8,44	8,61	6,22	6,07
—	—	62,56	62,69	8,05	7,87	6,65	6,31
61,38	62,27	64,00	63,98	8,44	8,14	6,22	6,07



	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_{4}^{20}$	$n_{D}^{20}$	MR <sub>D</sub>	
								вычислено	найдено
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,2	114—116	15	1,0408	1,4810	42,89	42,43
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,0	122—124	15	1,0068	1,4745	47,51	47,27
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	70	120—122	15	1,0093	1,4775	47,51	47,41
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,5	123—131	15	1,1036	1,5090	52,13	49,57
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	127—129	15	1,0013	1,4762	52,47	51,61
6	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70,3	136—138	15	0,9851	1,4760	56,75	56,48
7	l-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	62,5	121—123	15	0,9995	1,4750	52,47	51,61
8	l-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,5	132—133	15	0,9903	1,4727	56,75	55,60
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	81,7	134—136	15	0,9957	1,4780	56,75	56,08
10	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68,8	142—144	15	0,9726	1,4745	61,37	61,10
11	l-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	76,0	125—127	15	0,9859	1,4740	56,75	56,23
12	l-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,5	134—136	15	0,9781	1,4730	61,37	60,60

Таблица 2



Анализ в %						Температура плавления хлоргидра- та в° С
С		Н		N		
вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	
61,91	61,83	8,44	8,31	9,01	8,87	95—97
63,93	63,99	8,92	8,77	8,25	8,17	86—88
63,93	64,08	8,92	8,97	8,25	8,40	108—109
65,55	65,47	9,35	9,13	7,65	7,46	93—94
65,55	65,25	9,35	9,61	7,65	7,49	92—93
66,96	66,93	9,71	9,60	7,11	6,94	117—118
65,55	65,78	9,35	9,53	7,65	7,38	75
66,96	66,78	9,71	9,44	7,11	6,98	75—77
66,96	66,69	9,71	9,89	7,11	6,82	104—105
68,21	67,17	10,01	9,91	6,62	6,64	109—110
66,96	66,71	9,71	9,60	7,11	7,05	103—104
68,21	68,43	10,01	10,08	6,62	6,71	110—111

**Метил 5-метоксиметилфурфурил-2-амин.** В однолитровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 8,04 г алюмогидрида лития в 450 мл абсолютного эфира. При перемешивании в течение одного часа приливают раствор 30,0 г метиламида 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты в 80 мл абсолютного бензола.

Смесь осторожно нагревают на водяной бане в течение 8 часов; после охлаждения медленно приливают 20—25 мл воды, декантируют органический слой и осадок несколько раз промывают абсолютным эфиром. Соединенные растворы высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 114—116°/15 мм. Выход 19,5 г или 71,2% теории.

**Этиламин 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.** В полулитровую круглодонную колбу помещают 63,0 г (0,35 моля) хлорангидрида 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты, растворенных в 150 мл сухого бензола и при охлаждении охладительной смесью, постепенно приливают 32,0 г (0,7 моля) этиламина, растворенного в 100 мл сухого бензола. Смесь оставляют стоять на ночь, отфильтровывают выпавший хлоргидрат этиламина, отгоняют из фильтрата бензол и остаток перегоняют в вакууме при 156—158°/2 мм. Выход 64,7 г или 98% теории.

### В ы в о д

1. Синтезировано для испытания физиологических свойств 12 алкиламидов 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты и 12 5-алкоксиметилфурфурил-2-алкиламинов, не описанных в литературе.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 V 1958

Ս. Լ. Մճռոյան, Վ. Գ. Ս.Ֆրիկյան, Լ. Լ. Պապայան

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: 5-Ալկօքսիմեթիլ-ֆուրան-2-կարբօնաթթուների մի քանի  
երկրորդային ամինների ստացումը

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ հաղորդման մեջ բերված էին որոշ տվյալներ բիոլոգիա-  
պես ակտիվ միացութիւնների սինթեզների մեջ ամինների և նրանց մի քա-  
նի ածանցյալների օգտագործման մասին:

Այդ տվյալները ցույց են տալիս, որ եթե ալիֆատիկ, արոմատիկ, ու խառն ալկիլ-, արիլ-, արալկիլամինները, շնորհիվ իրենց մատչելիության, լայն իրառություն են գտել օրգանական սինթեզներում, ապա բնական նյութերի կազմում հաճախ գտնվող հետերոցիկլիկ շարքի ամիններն իրենց դժվարմատչելիության պատճառով համեմատաբար ավելի քիչ են օդտագործվել:

Այս տեսակետից էլ հետերոցիկլիկ ամինների բնագավառում ուսումնասիրությունների լայնացումն ու զարգացումը, պետք է որ ներկայացնի որոշակի հետաքրքրություն:

Այս հոդվածում նկարագրվում են 5-ալկօքսիմեթիլ-ֆուրֆուրիլալկիլ-ամիններ, որոնք նախորդ տշխատանքում բերված ալ-ալկօքսիբենզիլ-ալկիլ-ամինների (II) ֆուրանային անալոգներ են:

Այդ ամինները, ինչպես նաև նրանց ստացման ելանյութ հանդիսացող ամինները, գրականության մեջ չեն նկարագրված:

Ստացված միացությունների մի քանի հատկությունները բնորոշող տրվյալները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Արոմատիկ և հետերոցիկլիկ օդակներունեցող այս երկու հոմոլոգիական շարքի անդամների ֆիզիկո-քիմիական ու բիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրություններից ստացված տվյալների համեմատումը կարող է հնարավորություն տալ պարզելու երկու տարբեր դասերին պատկանող օդակներից ամեն մեկի ազդեցությունը՝ ամինների հատկությունների վրա:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Л. А. Бабян, А. А. Дохилян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, (1958).

Վ. Դ. Ազատյան

ՌՈՒՍ-ՀԱՅԵՐԵՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ԲԱՌԱՐԱՆԸ\*

Հայաստանում Սովետական կարգեր հաստատվելու պահից արդյունաբերության, գյուղատնտեսության, տեխնիկայի, գիտության ու կուլտուրայի հրսկայական աճի ու զարդացման հետևանքով վաղուց էր զգացվում ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարանի կարիքը:

Առաջներում մեր ռեսպուբլիկայում հրատարակված ռուս-հայերեն տեխնիկական նեղ մասնագիտական մի քանի բառարանները, ընդգրկելով միայն մի քանի մասնագիտություններ և հրատարակված լինելով 20—30 տարի առաջ, ևս էին մնացել արագ տեմպերով առաջ ընթացող մեր կյանքից, տեխնիկայի, գիտության, կուլտուրայի ու լեզվաշինարարության բնագավառներում ձեռք բերված աննախընթաց նվաճումներից և, բնականաբար, չէին կարող բավարարել մեր օրավուր աճող պահանջները:

Հայտնի է, որ հայերեն տեխնիկական տերմինոլոգիա ստեղծելն ու մշակելը բոլոր մասնագիտությունների գծով համաչափ չի ընթացել, որ ստեղծված կամ գործածվող (որոշ մասնագիտությունների գծով բավականաչափ հարուստ) տեխնիկական տերմինոլոգիան կարիք ունեն վերանայման, ճշտման և հետագա լուրջ մշակման:

Գասկածից դուրս է, որ ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարան կազմելը մեծապես խթանեց այդ գործին:

Իրավամար բացառիկ կարևորություն տալով նման բառարան կազմելու անհրաժեշտությունը և նկատի ունենալով այդ գործի ղեկավարությունը, Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիան մի քանի տարի առաջ ստեղծել էր բարձրորակ մասնագետներից կազմված շուրջ երկու տասնյակ մասնագիտական հանձնաժողովներ, որոնց երկու-երեք ատարվա աշխատանքի արդյունքն էլ ի մի բերվելով, մշակվելով և խմբագրվելով ստեղծվեց առաջին ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարանը:

Պետք է ասել, որ թե՛ բառարանը կազմող հանձնաժողովները, և թե՛ մշակող-խմբագրողները, հաղթահարելով մի շարք ղեկավարություններ, կատարել են մեծ և շնորհակալ գործ՝ ի մի հավաքելով, մշակելով և ստեղծելով քսանից ավելի մասնագիտությունների գծով մոտ 25,000 տերմին և տերմինային կապակցություն: Սուկայն դրա հետ միասին բառարանը մշակող-խմբագրողները լրիվ չեն կատարել իրենց գործը, որի հետևանքով բառարանը, ցավոք սրտի, ունի մի շարք լուրջ թերություններ՝ բազմաթիվ տերմիններ սխալ կերպով վերագրված են գիտության այս կամ այն բնագավառին, մեծ չափերով խախտված է համանման նյութերի և հասկացողությունների համար տերմիններ գործածելիս կամ ստեղծելիս, ըստ հնարավորին առավելագույն չա-

\* Ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարան: Կազմեց մասնագետները կոլեկտիվը: Մշակեցին և խմբագրեցին Ռ. Տ. Աշխարհումով, Զ. Ա. Հացաբորջյան, Վ. Ա. Փոթեյան: ՀՍՍՌ ԳԱ Հրատարակչություն, Երևան, 1957:

փոփ միասնական սկզբունքով առաջնորդվելու անհրաժեշտությունը, միանգամայն սխալ են թարգմանված և սխալ են դրված բաղմաթիվ տերմիններ, մեկից ավելի իմաստ ունեցող մի շարք տերմինների համար չեն տրված նրանց բոլոր իմաստները, կա՛նք բաղմաթիվ անհաջող, երբեմն անհասկանալի և անիմաստ տերմիններ, ավելորդություններ, կարևոր (խմբագրության կողմից չնըկատված) վրիպակներ և այլն:

Ներկա գրախոսականով մենք ցանկանում ենք արտահայտվել բարառանի մի շարք, գլխավորապես քիմիական, տերմինների կապակցություններ, կանգ առնելով ինչպես որոշ սկզբունքային հարցերի, նույնպես և բառարանում տեղ գտած սխալների, վրիպումների և այլ թերությունների վրա:

1. Բառարանում ներկայացված բառերի մեծ մասի համար համառոտագրություններ նշված է այն բնագավառը, որին պատկանում է տվյալ տերմինը կամ տերմինային կապակցությունը: Սակայն բառարանի խմբագիրները մինչև վերջ հետևողական չեն եղել: Մի շարք նեղ մասնագիտական տերմինների համար բացակայում է բնագավառի նշումը, որոշ դեպքերում միևնույն բնագավառի միատեսակ տերմիններից մի մասի համար կա այդ նշումը, մյուս մասի համար՝ չկա. մի շարք դեպքերում հավասարապես երկու բնագավառների պատկանող տերմինի համար նշված է միայն մեկ բնագավառը, իսկ որոշ դեպքերում էլ՝ տերմինի համար այն միանգամայն սխալ է նշված: Սրանց պատճառը մասամբ պետք է համարել այն, որ խմբագրողները մասնագիտական հանձնաժողովների ներկայացրած բոլոր տերմինները մեխանիկորեն վերագրել են տվյալ մասնագիտության բնագավառին միայն, թեև ամեն մի հանձնաժողով իր մասնագիտության բնագավառի տերմինների հետ միասին կարող էր ներկայացնել և իրավացիորեն ներկայացրել է նաև այնպիսի տերմիններ, որոնք թեև զուտ այդ բնագավառին չեն վերաբերում, սակայն մեծ չափով կամ հավասարապես գործ են ածվում նաև այդ բնագավառում: Բերենք օրինակներ:

ա) Բառարանում չի նշված բնագավառն այնպիսի տերմինների և տերմինային կապակցությունների համար, ինչպիսիք են ампер, амперметр (էջ 7), дина (8), биссектриса (24), закон постоянства состава (98), թեև այն նշված է закон действия масс, закон кратных отношений և закон сохранения массы համար (98), изоморфизм (111), индикатор (112), калория (119), камера смешения (121), թեև камера-ների այլ տեսակների համար կա այդ նշումը, карбид (123), карбоксильная группа (123), թեև նույն էջում այն նշված է карбонильная группа-ի համար, краска масляная, краска эмалевая (153), кратер (193), мрамор (191), թեև известняк-ի, мел-ի, базальт-ի, гранит-ի համար այն նշված է, нейзильбер (105), թեև այլ միահալույթների (бронза, латунь, томпак) համար այն նշված է, пиридиновая кислота (245), слюда (336), температура кипения (365), терпентин (369), фотоэлемент (400), хронометр (407), թեև хронограф-ի համար այն նշված է, электролит (431), элементарный анализ (432) և анализ элементарный (3), թեև անալիզի մի շարք այլ տեսակների համար այն նույնպես նշված է, озон (434), гидросфера (62) և тропосфера (379), մինչդեռ атмосфера-ի և литосфера-ի համար այն նույնպես նշված է. троллейбус (379), թեև автобус-ի և автомобиль-ի համար այն նշված է, дуб (89), кедр (128), пихта (247), липа, лиственница (165), թեև այլ ծառատեսակ-

ների համար (береза, бук, ольха, клен, сосна, осина, самшит) այն նշշված է. конус (142), призма (277), թեև шар-ի, куб-ի, ромб-ի համար այն նույնպես նշված է:

բ) Քիմիայի բնագավառին են վերագրված այնպիսի տերմիններ, ինչպես амикрон (7), бездонный ящик (21), бета-латунь (22), брызги (28), дефекация (80), дрожжи (88), измельчение (109), камедь летучий (120), летучесть (163), оловянная фольга (219), отбеленный, отбеливающие земли (226), патока (235), пена (236), прокаливание, прокаленный (282), сажа газовая (315), сапропель (316), сироп (329), ступка (359), сжевание (361), суспензия, сухой лед (360), тубулус (381), хлопья (404), թեև սրանք քիմիական տերմիններ չեն և քիմիայի հետ կամ բոլորովին առնչություն չունեն, կամ ավելի պակաս առնչություն ունեն, քան այլ բնագավառների հետ:

գ) Այնպիսի տերմիններ, ինչպես, ортінակ՝ нейтрон (205), пикнометр (245), спектральный анализ (344), температура воспламенения (365), электрон (431) վերագրված են միայն ֆիզիկայի բնագավառին, թեև նրանք հավասարապես վերաբերում են նաև քիմիային, ինչպես այդ ճիշտ կերպով նշված է բառարանում протон-ի համար: Բոլորովին անհասկանալի է, թե ինչի հիման վրա температура вспышки-ն վերագրված է էլեկտրատեխնիկայի, իսկ температура застывания-ն՝ մեքենաշինության բնագավառին (365), երբ температура плавления-ն իրավացիորեն նշված է որպես ֆիզիկայի բնագավառի տերմինային կապակցություն: Жидкий воздух-ը վերագրված է և՛ ֆիզիկայի, և՛ քիմիայի բնագավառներին (93), թեև այն միայն ֆիզիկական տերմին է:

Бидистиллат (23), бюретка (30), денсиметр (79), мензурка (176), микробюретка (182), спектр ультрафиолетовый (344), раствор, растворение, растворимость, растворитель (301), твердое вещество (363), форвакуум (398), энергия внутриатомная (433) վերագրված են միայն քիմիայի բնագավառին, թեև դրանք ընդհանուր են երկու բնագավառների համար էլ, կամ ավելի շուտ վերաբերում են ֆիզիկայի բնագավառին:

Пирит-ը (246), урановая руда-ն (390) վերագրված են նույնպես քիմիայի բնագավառին, անտես առնելով երկրաբանություն-հանքաբանությունը: Тяжелая вода և тяжелый водород-ը (383) բոլորովին անհասկանալի պատճառով վերագրված են ֆիզիկական քիմիայի նեղ բնագավառին: Сгорание неполное, сгорание полное (322) վերագրված են միայն ավտոմոբիլային գործի բնագավառին, թեև այլուժը քիմիական պրոցես է և, բնականաբար, վերաբերում է առաջին հերթին քիմիայի բնագավառին: Электролиз-ը (431) վերագրված է էլեկտրատեխնիկայի բնագավառին, թեև այն հավասարապես քիմիական տերմին է: Звхитես ինչու օղկի—սղկի (372) վերագրված է մետաղագործության բնագավառին, թեև սղկի կարելի է ոչ միայն մետաղները, այլև սպակին, շաքարը, պակսիմաթը քարը և այլն:

Քիմիական տարր կորալտը և քիմիական միացություններ кобальт фтористый (133) և сульфитный щелок (359), микроанализ (182) վերագրված են մետաղագործության բնագավառին, իսկ аргентан (11), декапировка (78), մետալուրգիական-մետաղագործական տերմինները վերագրված են քիմիայի բնագավառին:

2. Ինչպես մի այլ առիթով էլ ասել ենք [1], ամեն մի մասնագիտական բառարան կազմելիս անհրաժեշտ է ղեկավարվել համանման տիպի նյութերի և հասկացողությունների համար տերմիններ գործածելու կամ ստեղծելու միօրինակություններ, միասնական սկզբունքով, և ոչ թե նույն տիպի մի խումբ նյութեր անվանել մի կերպ, մի ուլ խումբ՝ այլ կերպ (բարդ բաների կազմը, նախդիրները, վերջածանցները և այլն): Այս կարգի մի շարք սկզբունքային հարցեր և բազմաթիվ օրինակներ մենք քննարկել ենք մամուլում [1]: Մենք հարկադրված ենք կրկնել մեր մի քանի սկզբունքային դիտողություններն ու որոշ օրինակների քննարկումը գրախոսվող բառարանի սխալների և վրեպակների հետ միասին և նրանց կապակցություններ:

Ռուս-հայերին պոլիտեխնիկական բառարանում համատարած կերպով խախտված է տերմիններ գործածելու կամ ստեղծելու միօրինակությունը, միասնական սկզբունքը՝ համանման տիպի նյութերի համար, նույն տիպի նյութերը միակերպ անվանելու սկզբունքը ոչ միայն միատիպ կառուցված, միևնույն իմաստն արտահայտող, այլև հաճախ նույն արմատը և նույն վերջավորությունն ունեցող միևնույն տերմինների դեպքում. օրինակներ՝

ա) Միևնույն տիպի թթուների անունները գրված են տարբեր ձևով, ածականական տարբեր վերջավորությամբ՝ орто-фосфорная кислота—օրտոֆոսֆորաձև թթու (223), пирофосфорная кислота—պիրոֆոսֆորաթթու (246), метафосфорная кислота—մետաֆոսֆորաթթու (179), фосфорная кислота—ֆոսֆորային թթու (399). վերջին դեպքում միօրինակություն չպահպանելուց բացի  $H_3PO_4$ -ը շփոթած է  $H_2PO_3$ -ի հետ (ֆոսֆորային թթու): Пиросерная кислота-ն թարգմանված է պիրոծծմբաթթու (246), серная кислота-ն՝ ծծմբաձև թթու, ծծմբաթթու (324), серная кислота, камерная—կամերային ծծմբաթթու (324), азотная кислота—ազոտաձև թթու (4), надазотная кислота—պերազոտաթթու (195):

Քանի որ ծծումբը, ֆոսֆորը, ազոտը գոյացնում են մեկից ավելի թթուներ, վերջիններիս անունները միմյանցից տարբերվում են նրանց անունների վերջավորությամբ՝ ծծմբաձև ( $H_2SO_4$ ) և ծծմբային ( $H_2SO_3$ ), ազոտաձև ( $HNO_3$ ) և ազոտային ( $HNO_2$ ), ֆոսֆորաձև ( $H_3PO_4$ ) և ֆոսֆորային ( $H_2PO_3$ ) թթուներ, նայած թե այդ թթուները գոյացել են համապատասխան տարրերի ստորին թե բարձր օքսիդներից, որոնք համապատասխանաբար կոչվում են ծծմբային ( $SO_2$ ) և ծծմբաձև ( $SO_3$ ), ֆոսֆորային ( $P_2O_3$ ) և ֆոսֆորաձև ( $P_2O_5$ ), ազոտային ( $N_2O_3$ ) և ազոտաձև ( $N_2O_5$ ) անհիդրիդներ: Նման դեպքերում միօրինակություն պահպանելն անհրաժեշտություն է խառնաշփոթություն չմտցնելու և թյուրիմացությունների տեղիք չտալու համար: Առանց այն կամ աձև վերջավորությունների միայն ա հողակապով միացած արմատից և թթու բառից կազմված թթուների այլ անունները (ծծմբաթթու, ֆոսֆորաթթու) միայն շփոթությունների և թյուրիմացությունների տեղիք կարող են տալ:

բ) Ինչպես հայտնի է, մի շարք տարրեր հանդես են գալիս տարբեր վալենտականությամբ և ընդունակ են մի այլ տարրի կամ տարրերի խմբերի հետ գոյացնել տարբեր տիպի միացություններ, օրինակ՝  $FeCl_2$  և  $FeCl_3$ ,  $HgCl$  և  $HgCl_2$ ,  $SnCl_2$  և  $SnCl_4$  և այլն: Այդպիսի միացությունների անունները կարող են իրարից տարբերվել կամ վերջավորությամբ կամ նախդիրներով:

Բառարանում այդպիսի և նման միացությունների համար միևնույն թվական նախդիրները որոշ դեպքերում գրված են թվականի լատինե-

րեն, այլ դեպքերում՝ հայերեն անուններով, համանման միացություններին համար՝ մի դեպքում թվական նախդիրով, մյուս դեպքում առանց նրան, խախտելով միասնական սկզբունքը: Օրինակներ՝ олово бромистое և хлористое թարգմանված են անագի երկբրոմիդ և երկքլորիդ, իսկ ճիշտ նույն տիպի միացությունն олово иодистое թարգմանված է անագի յոդիդ (առանց երկ նախդիրի) (219). նույն էջում էլ олово бромное և олово хлорное թարգմանված են լատինական նախդիրներով՝ անագի տետրաբրոմիդ և տետրաքլորիդ, железо хлорное թարգմանված է երկաթի արիքլորիդ (90), իսկ хлорное железо-ն՝ երկաթի եռաքլորիդ (405), олово хлорное—անագի տետրաքլորիդ (219), իսկ хлорное олово—անագի քառաքլորիդ (405), сера двухлористая—ծծմբի երկքլորիդ, իսկ сера шестифтористая—ծծմբի հեքսաֆտորիդ (վեցաֆտորիդ) (324), ртуть бромистая և иодистая թարգմանված են առանց թվական նախդիրի՝ սնդիկի բրոմիդ և յոդիդ (312), իսկ ртуть хлористая—նախդիրով՝ սնդիկի միաքլորիդ (313), фосфор иодистый և фтористый—նույն կերպ՝ ֆոսֆորի յոդիդ և ֆտորիդ, իսկ фосфор хлористый—ֆոսֆորի արիքլորիդ (399):

Մենք կարծում ենք, որ միևնույն տարրի տարբեր հալոգենիդները ճիշտ անվանելու և տրված անունով միացության ինչ լինելը առանց դժվարություն որոշելը հեշտացնելու և շփոթությունների տեղիք չտալու նպատակով պետք է ա) բոլոր տերմինային կապակցությունների մեջ քլորիդ, բրոմիդ, յոդիդ և ֆտորիդ բառերից առաջ դնել միացության մեջ հալոգենի ատոմների թիվը ցույց տվող թվական նախդիրը, բ) այդ նախդիրը պետք է անվանել հայերեն. օրինակ՝ սնդիկի միաքլորիդ ( $\text{HgCl}$ ), սնդիկի երկքլորիդ ( $\text{HgCl}_2$ ), կապարի քառաքլորիդ ( $\text{PbCl}_4$ ) և այլն:

Նույն կերպ պետք է վարվել նաև օրգանական հալոգենային միացությունների դեպքում. օրինակ՝ երկքլորէթան, քառաքլորածխածին և այլն:

գ) Մի շարք տերմինների դեպքում ուսներեն три- և много-նախդիրները և ուսներենում գործածվող поли- լատինական նախդիրը բառարանում որոշ դեպքերում թարգմանված են հայերեն, այլ դեպքերում հայերեն տառադարձությամբ պահպանված է լատիներենը. օրինակներ՝ полиены—պոլիեններ, իսկ поликристалл—բազմաբյուրեղ (264). поликислоты թարգմանված է բազմաթթուներ, իսկ поликремневая кислота-ն՝ պոլիսիլիկաթթու (264) триолеин-ը թարգմանված է արիօլեին, իսկ նույն տիպի միացություն тристеарин-ը՝ եռաստեարին (378), триглицерид-ը՝ արիլիցերիդ, իսկ трисахариды-ն՝ եռասախարիդներ (378). калий многосернистый թարգմանված է կալիումի պոլիսուլֆիդ (119), իսկ многовалентный—բազմավարենտ (183) և այլն. моно-նախադիրը մի շարք դեպքերում թարգմանված է հայերեն միա-նախդիրով, իսկ моновинилацетилен-ի դեպքում պահպանվել է անփոփոխ՝ մոնովինիլացետիլեն (187):

Բերված բոլոր օրինակներում, ինչպես և նման այլ դեպքերում моно-ն, ди-ն, три-ն, поли-ն և այլն նշանակում են համապատասխանաբար միմիայն մեկ (միա-), երկու (երկ-) երեք (եռա-) շատ, բազում (բազմա-) և այլ պատճառով պետք է գրվեն մի կերպ միայն, բայց ո՛չ մի դեպքում մի կերպ, այլ դեպքում՝ այլ կերպ:

դ) Բառարանում միօրինակությունը խախտված է նաև մի շարք տերմինների այլ նախդիրների և վերջավորությունների դեպքում. օրինակներ՝

автокаталитический թարգմանված է ինքնակատալիզացիոն (2), իսկ каталитическое окисление-ն՝ կատալիտիկ օքսիդացում (125), гемипеллюлоза-ն՝ հեմիցելուլոզա (58), իսկ целлюлоза-ն՝ ցելուլոզ (408), глюкоза-ն (65), фруктоза-ն (402) և мальтоза-ն (171) թարգմանված են առանց ա վերջավորության (ճիշտ), իսկ մի այլ շաքար՝ сахароза-ն՝ ա վերջավորությամբ (սխալ)՝ սախարոզա (316). полимеризация-ն թարգմանված է պոլիմերացում (264) (ճիշտ), իսկ сополимеризация-ն՝ սոպոլիմերիզացիա (340) (սխալ), хлористый , քլորալին և նույն էչում էլ՝ хлористый — քլորիդ (405). дериват-ը թարգմանված է ածանցուկ, դերիվատ (79), իսկ производное (ռուսական բառը, որը նույնն է ինչ լատինական դերիվատը)՝ ածանցյալ (352). связь молекулярная թարգմանված է մոլեկուլային կապ (322), իսկ молекулярный вес-ը՝ մոլեկուլայր կշիռ (185):

Ե) Միօրինակութունը չի պահպանված նաև մի շարք տերմինների մեջ հողակապ ունենալ-չունենալու հարցում. որոշ դեպքերում էլ հողակապը ճիշտ չի գրված. օրինակներ՝ аминсахар—ամինաշաքար (7), իսկ аминпропионовая кислота-ի դեպքում՝ ամինպրոպիոնական թթու (7), аминогруппа—ամինախումբ, իսկ аминлиз-ի դեպքում՝ ամինոլիզ (7), бромбензол-ը՝ բրոմբենզոլ (27) և хлорбензол-ը՝ քլորբենզոլ (405) (առանց հողակապի), իսկ միանգամայն նման միացությունն водбензол-ը՝ լոգաբենզոլ (ա հողակապով) (115). фруктовый сахар-ը թարգմանված է մեկ բարդ բառով՝ պրոդաշաքար (402), իսկ виноградный сахар-ը՝ երկու բառերով՝ խաղողի շաքար (37) և այլն:

Բոլոր այն կապակցություններում, որոնց մեջ կան амин բառը և օ հողակապը (амино-), հայերենում պետք է թարգմանել միայն ամինա (ա հողակապով). բոլոր տեսակի շաքարները, որոնց անունները ռուսերենում կադմրված են երկու բառերից (բերված օրինակներից բացի նաև солодовый, молочный, тростниковый сахар և այլն) մեր կարծիքով հայերեն պետք է թարգմանել ա հողակապով միացած մեկ բարդ բառով (ածիկաշաքար, կաթնաշաքար, եղեգնաշաքար և այլն) և ոչ թե երկու բառերով:

զ) Բառարանում միօրինակությունը խախտված է նաև մի շարք ուրիշ (այդ թվում նաև ոչ քիմիական տերմինների) դեպքերում. օրինակներ՝ галогиды բառի դիմացը գրված է՝ տես галогены (57), վերջինի դիմացը՝ հալոգեններ (56), полигалоидный բառը թարգմանված է պոլիհալոիդալին (264) (նախընտրելի պետք է համարել առաջին ձևը՝ հալոգենը). дезалкилирование-ն թարգմանված է ալկիլազրկում, ալկիլաքսում (77), իսկ дезодорация-ն՝ հոտաջնջում (78) (փոխանակ հոտազրկումի). желтая кровяная соль-ը թարգմանված է արյան դեղին աղ (93), իսկ красная кровяная соль-ը՝ արյունակարմիր աղ (153), (որին ռուսերենում պետք է համապատասխաներ кровянокрасная соль-ը). зажим—սեղմակ, իսկ зажимной—սեղմիչ (91), փոխանակ սեղմակալին, սեղմակավոր), микроскоп—մանրադիտակ (182), իսկ субмикроскопический—ենթամիկրոսկոպիկ (359). хлористый метил, хлористый калий, кальций, натрий—համապատասխանաբար թարգմանված են՝ մեթիլի, կալիումի, կալցիումի, նատրիումի քլորիդ, իսկ хлористый этил, хлористый винил хлористый этилен-ը՝ համապատասխանաբար էթիլ քլորիդ, վինիլ քլորիդ, էթիլեն քլորիդ (405):

Քլորիդ (ինչպես նաև բրոմիդ, լողիդ, ֆտորիդ) նշանակում է քլորի (հա-

մապատասխանաբար՝ մյուս հալոգենների) միացությունն մի այլ տարրի կամ տարրերի խմբերի (ռադիկալի) հետ. այդ պատճառով էլ քլորիդ բառի հետ պետք է ցույց տալ թե մի տարրի կամ ռադիկալի քլորիդի (հալոգենիդի) մասին է խոսքը. ուստի և քլորիդ բառից առաջ գրվող տարրի կամ ռադիկալի անվանը պետք է պելլացվի ի (կալիումի լոդիդ, պրոպիլի բրոմիդ, վինիլի քլորիդ և այլն, և ոչ թե երկաթ քլորիդ, արծաթ բրոմիդ և այլն: Այդ սկզբունքը բառարանում պահպանված է ազոտական և ծծմբական թթուների աղերի դեպքում (4, 325):

Фольга-ն թարգմանված է մետաղաթաղանթ (398), իսկ оловянная фольга-ն՝ անագաթիթեղ (319): Բացի նրանից, որ այստեղ ևս խախտված է միօրինակությունը, фольга-ի երկու՝ թաղանթ և թիթեղ թարգմանություններն էլ անհաշոգ պիտի համարել. фольга-ն շատ բարակ մետաղյա թերթ է. ուստի գուցե ավելի ճիշտ կլիներ այն թարգմանել մետաղաթերթ (իսկ оловянная фольга-ն՝ անագաթերթ) կամ նրբաթիթեղ:

է) Վերջապես բառարանում միօրինակությունը խախտված է նաև տերմինային մի շարք կապակցությունների տեղը որոշելու և միևնույն քիմիական միացությունը ըստ տարբեր հատկանիշի բառարանի տարբեր մասերում չկրկնելու հարցում. օրինակներ՝ մետաղների քլորիդները (ի թիվս նրանց այլ միացությունների) բերված են այդ մետաղների բաժիններում և նորից կրկնված են (որպես хлористый-ի օրինակներ) 405 էջում: Համապատասխան մետաղների բաժիններում բացակալում են (մեկ-երկու բացառությամբ) նրանց ծծմբաթթվական աղերը, որոնք ոչ ճիշտ կերպով բերված են ծծմբաթթվական աղերի հատկանիշով (325). пар-ի բոլոր տեսակները բերված են 233 էջում, իսկ мятый пар-ը՝ 193 էջում, և այլն:

3. Միայն եկ թարգմանված բազմաթիվ տերմիններ. альдольная конденсация— ալդոլային խառցում (6) [պետք է լիներ կոնդենսում. չէ որ конденсация-ն ճիշտ կերպով թարգմանված է ոչ միայն որպես խառցում, այլև որպես կոնդենսում (140)]. бромистый—բրոմիդ (27) (պետք է լիներ բրոմա-, բրոմային, բրոմիդ). ацетоуксусный эфир—ացետաքացախաթթվական եթեր (16), պետք է լիներ էթեր). изо-строение—իզո-կազմություն (111), строение вещества—նյութի կազմություն (357), циклическое строение—ցիկլային կազմություն (411), строение—շինություն, կազմություն (357), մինչդեռ строение-ն նշանակում է նաև կառուցվածք, իսկ изо-строение-ի, строение вещества և циклическое строение-ի դեպքում այն միմիայն որպես կառուցվածք էլ պետք է թարգմանվի. грунтовая вода—գետնաջուր (39), грунтовые воды, գետնաջրեր (71), (պետք է լիներ ստորերկրյա ջուր, ստորերկրյա ջրեր, քանի որ գետնաջուրը почвенная вода-ն է, որը ալդպես էլ թարգմանված է (39) բառարանում). лак, копало-янтарный—խեժաթալի լաք (160). копал-ն այստեղ թարգմանված է որպես խեժ, այնինչ այն, ինչպես և սաթը ոչ թե խեժ է առհասարակ, այլ խեժերի մի տեսակը. линтер—լինտեր (աղվամազգառիչ) (165). բամբակի կորիզի վրալից երկար մանրաթելիկները հեռացնելուց հետո մնացող աղվամազը՝ լինտեր կոչվող կարճ մանրաթելիկները շփոթված են այդ լինտերը կորիզի վրալից հեռացնող լինտերային մեքենայի հետ. платинированный асбест—պլատինացած ասբեստ (249) (պետք է լիներ պլատինած, պլատինածածկ ասբեստ), серная кислота—ծծմբաթթու (324) (ճիշտը՝ ծծմբաղան թթու) сернисто-Известия XI, 4—6

кислый натрий—նատրիումի սուլֆիդ (324) (ռուսերենը վերաբերում է  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ին, թարգմանությունը՝  $\text{Na}_2\text{S}$ -ին), серный эфир—ծծմբի եթեր (325) (серный эфир սխալ անունը մնացել է պատմականորեն և այդ հայտնի է ամեն մի քիմիկոսի. ճիշտ անունը եթիլ-կամ դիէթիլային եթեր է). сегнетова соль—սեգնետի աղ (322) ճիշտը՝ Сегнетова соль—Սեգնետի աղ՝ գինեթթվի կրկնակի  $\text{Na-K}$ -ական աղ). пикнометр - ծավալաչափ (245) (պիկնոմետրով ոչ թե ծավալն են չափում, այլ տեսակարար կշիռն են որոշում). фосфат—ֆոսֆատ, ֆոսֆատաթթվի աղ (399) (ֆոսֆատաթթու գոյություն չունի. պետք է լինի օրթո-ֆոսֆորական թթվի աղ). фосфорная кислота—ֆոսֆորային թթու (390) (նույն կերպ է թարգմանված նաև ֆոսֆորистая кислота-ն, թեև առաջինը  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -ն է և պետք է թարգմանվի ֆոսֆորական թթու, իսկ երկրորդը՝  $\text{H}_3\text{PO}_3$ -ն է). трихромокалиевая соль—կալիումի եռաքլորատ (379). этиленовый углеводород—էթիլածխաջրածին (435) (պետք է լինի էթիլենային ածխաջրածին) և այլն:

4. Մեկից պելլի իմաստ կամ երանդ ունեցող մի շարք տերմինների համար բառարանում տրված է միայն մեկ իմաստ կամ երանդ, անտես առնելով մյուսները. օրինակներ՝ инициирование—նախապայթեցում—(113). իսկ ինչպես կարելի է դրա օգնությամբ թարգմանել инициирование реакции կապակցությունը. չէ՞ որ այստեղ խոսքը վերաբերվում է ոչ թե պայթեցմանը, այլ սեպտիան սկսելուն. иодистый—յոդային (115), хлористый—քլորային (405), цианистый—ցիանական, ցիանային (410). վերջին երեք բառերի թարգմանությունների օգնությամբ չեն թարգմանվի, օրինակ, иодистый калий, хлористый бутил, цианистый натрий և այլ կապակցությունները, որոնց դեպքում պետք է ունենալ համապատասխանաբար հիշյալ բառերի նաև յոդիդ, քլորիդ, ցիանիդ թարգմանությունները. металлический—մետաղե, մետաղյա (178). սրանց օգնությամբ չի կարելի թարգմանել, օրինակ, металлический натрий. ուրեմն պետք էր տալ նաև «մետաղ» քմետաղական» վարիանտները. керамика—կերամիկա, խեցագործություն, կավագործություն. այս դեպքում անտես է առնված կավից պատրաստված իրերը ևս այդ բառով կոչելու մյուս իմաստը. миниатюра—մանրանկար (183). անտես է առնելված նրա մյուս՝ մանրանկարչության իմաստը. сыро́й—հում, խոնավ, նամ, сырец—հում աղյուս (362). հում կամ խոնավ թարգմանությամբ անիմաստ կլինի թարգմանել, օրինակ, сырая нефть, сырой продукт, спирт сырец կապակցությունները, որտեղ сырой բառը նշանակում է չմշակված, չզտված, (հում աղյուսն էլ անհաջող արտահայտություն է . պելլի ճիշտ կլինե՞ր ասել չթրծած աղյուս). разведение բառի համար տրված թարգմանություններով (294) անհնարին է թարգմանել, օրինակ, разведение раствора կապակցությունը (լուծույթի նոսրացում). фактор—գործոն (392). իսկ գործոն-ի միջոցով ինչպես թարգմանել фактор раствора; углекислый—ածխաթթվական (383). այս կերպ չի կարելի թարգմանել, օրինակ, углекислый кальций.—նման դեպքերում պետք է տալ նաև կարրոնատ վարիանտը. упаривание—շոգեփափկացում (388). այս վարիանտով բոլորովին անիմաստ կլինե՞ր թարգմանել упаривание раствора կապակցությունը, որտեղ упаривание-ն նշանակում է մասամբ գոլորշիացնել, գոլորշիացնելով փոքրացնել լուծույթի ծավալը, և այլն:

5. Սխալ են գրված բազմաթիվ տերմիններ. օրինակներ՝ ազոքսիամիա-

ցուցիչուններ (3), ալկոծելներ ալկոհոլյատ, ալկոզոլներ (5) ալոքսան, аллонж (6), ամինաճուանիդին, ամինոնիոմի ռոդանիտ, անտրոսցեն (10), բերտոլեայան աղ (22), վանադաթթու (32), ալկիլ հալոգենիտ, (56), գլիոքսալ (64), դիոքսան (84), дихромизм, дифракционный, дифракция (85) իզոքսազոլ (110), կվանտ, կվանտային (127), կալծքար (153), ստանիտ, ստանատ (219) պոլիոլիֆիններ (264, սաֆրաններ (316), սուլֆոքսիլ (359), уайт-спирт— ուալթ-սպիրտ (383), хлорофил (405), քստրոնցիոմի քլորատ (405), խրոմատոգրաֆիկ անալիզ, խրոմատիկ խոտորում, խրոմատոմետրիա (407) և այլն:

6. Անհաջող են մի շարք տերմիններ և տերմինային կապակցություններ. օրինակներ՝ խաղողի շաքար (37) (փոխանակ խաղողաշաքարի), հոտաջնջում (78), (փոխանակ՝ հոտազրկումի), գլյուկոզ (65) (խաղողաշաքար), կալիումի աղ (320), նատրիումի աղ (203) (կալիումական, նատրիումական աղ), ֆոսֆորային ջրածին (399) (ֆոսֆորաջրածին), хрупкии—բեկուն, սարթ (407) (բեկուն կամ սարթ բառերով ինչպես կարելի է թարգմանել, օրինակ, хрупкий снег-ը). ерш—ոգնակ, փշամբխ (91), кипелка—հոակ (չհանգած կիր) (129), волокно—թելք, թելիկ (45) (անտես է առնված մանրաթելը), реагировать—ռեակցում, ռեակիրում (303), твердое вещество—կարծր նյութ (363) (միայն «կարծր»-ը չի սպառում твердое հասկացողությունը. չէ որ, օրինակ, փայտը նույնպես твердое вещество է, բայց ոչ թե կարծր է, ալլ պինդ):

7. Բառարանում տեղ են դրել նաև մի շարք պվելորդություններ. օրինակներ՝ бор фтористый (26) և фтористый бор (402), водород фтористый (41) և фтористый водород (402), многовалентный (183) և поливалентный (264), однозамещенный (216) և монозамещенный (187) (ի դեպ՝ առաջինը թարգմանված է միատեղակալված, երկրորդը՝ մեծատեղակալված), кальций фтористый (120) և фтористый кальций (402), олово сернисте (219) և сернистое олово (324), ֆոսֆոր, փուսածին, (399), պլատին, փուսնուկի (249) և այլն:

Բերված բոլոր օրինակներում երկրորդ վարիանտով կրկնողությունները կամ երկրորդ թարգմանություններն պվելորդ են և բառարանում չպետք է լինեին:

8. Հայտնի է, որ մի շարք քիմիական նյութեր ունեն երկու կամ ավելի սարբեր անուններ. նման դեպքերում նյութի մի անունը (անվանումը) պետք է ընդունել որպես հիմնականը, նախընտրելին, իսկ մյուսները հիշատակելիս (քանի որ նդանց ևս հանդիպում ենք գրականության մեջ) նշել այդ հիմնականը, որի դիմաց էլ պետք է գրված լինի նրա թարգմանությունը: Այս սկզբունքը նույնպես շատ դեպքերում խախտված է բառարանում: Մի շարք դեպքերում միևնույն նյութը կամ երևույթը հիշատակված է տարբեր անուններով, առանց նշելու, որ դրանք վերաբերում են միևնույն նյութին կամ երևույթին. օրինակներ՝ ареометр (11) և (հնացած, քիչ գործածական) денсиметр (79), дегидрирование և дегирогенизация (77), медь однохлористая (175) և хлористая медь (405), фтористоводородная кислота (402) և плавиковая кислота (247), срномедная соль և срнокислая медь (325), сернокальциевая соль և серноизвестковая соль (325), сернокислый магний և серномагнезиальная соль (325), сернокислый барий (325) և сернобариевая соль (324) և այլն:

9. Բառարանում տեղ են գտել նաև բազմաթիվ կարևոր վրիպակներ,

որոնք չեն մտել խմբագրություն նկատած և բառարանին կցված վրիպակների ցանկը. օրինակներ՝ ամինամիացություններ (7), բարրիտաթրթու (19) (պետք է լինի՝ բարրիտուրաթթու), բենզալաթթվի ալդեհիդ (22), бромпроизводная (27) (պետք է լինի бромпроизводное), глутарова кислота (65), железо сортовое (92), каллоидное состояние вещества նյութերի կոլոիդ վիճակ (135), кето-экольная таутометрия կետո-էկոլային տաուտոմեթրիա (128), պերագոտաթթու (185), пипен—պիպեն (246), пиролл (246), պոլիուլեֆիններ (264), սուլֆոքսիլ—359), և այլն:

10. Բառարանի ծավալը մեծ չէ և այդ պատճառով նրանում չէին կարող ընդգրկվել ցանկալի շատ և շատ տերմիններ, սակայն նրա ծավալի սահմաններում էլ կարող էին ընդգրկվել և պետք է ընդգրկվեին (թեկուզ բառարանում եղած ավելորդությունների հաշվին) լայն տարածում ունեցող շատ գործածական այնպիսի տերմիններ և տերմինային կապակցություններ, ինչպես, օրինակ՝ моторное топливо, химическое равновесие, инфракрасный спектр (մյուս բոլոր սպեկտրները բառարանում կան), спектр комбинационного рассеяния, счетная линейка (կա счетная машина-ն), дутье кислородное (ալլ տիպիդутье-ները բառարանում կան), серп, мельхиор (ալլ միահալուլթները կան), критическое давление, эрг, местный перегрев և այլն: Ամփոփենք:

Մեր կարծիքով ուսուհայերեն պոլիտեխնիկական բառարանը մեծ չափով զերծ կլիներ լուրջ թերություններից, եթե Ալադեմիայի Տեխնիկական գիտությունների բաժանմունքի բյուրոն և Ալադեմիայի նախագահությունը ա) բառարանը մշակողների և խմբագրողների նկատմամբ ավելի խստադահանջ լինեին և բ) եթե բառարանի խմբագրությունը կազմված չլիներ միակողմանի կերպով: Պարզենք մեր միտքը:

ա) Բառարանի խմբագրության աշխատանքում թերությունների զգալի մասը կկանխվեր, եթե բառարանը կազմող մասնագիտական հանձնաժողովների նյութերի հետ, այդ նյութերը լրացնելու, ճշտելու և իրար հետ համաձայնեցրնելու նպատակով, փոխադարձաբար ծանոթանալին հարակից մասնագիտության կամ մասնագիտությունների մյուս հանձնաժողովները, ինչպես և հանձնաժողովներում չընդգրկված՝ բուհերի և գիտահետազոտական համապատասխան ինստիտուտների որակյալ մասնագետները:

Տեխնիկական գիտությունների բաժանմունքի բյուրոն այս միջոցառումը կիրառել է մասամբ միայն, ոչ մինչև վերջ և ավելի շուտ ձեականորեն. օրինակ՝ քիմիական հանձնաժողովի նյութերը համապատասխան գիտահետազոտական ինստիտուտան ուղարկելուց հետո տխտեղ կաարված գիտողությունները հանձնել է ոչ թե նյութի հեղինակ հանձնաժողովին, ալլ խմբագրությանը: Դրա հետևանքով և խմբագիրների թերացման պատճառով (արված բոլոր գիտողությունները ճիշտ համարելը և ընդունելը) քիմիական տերմինների գծով բառարանում տեղ են գտել միօրինակության խախտումները, սխալ թարգմանությունները և այլն:

բ) Բառարանի խմբագրությունը կազմված է եղել միակողմանի. բառարանում ներկայացված քսանից ավելի մասնագիտությունների ողջ նյութի խմբագրելը դրվել է երեք անձից կազմված մի խմբագրության վրա, որի կազմում եղած երկու տեխնիկական մասնագետները, բնակտնաբար, չէին կարող ըստ հարկի ընդգրկել ողջ նյութը և ապահովել բառարանի մեծապես ան-

թևերի խմբագրումը: Իհարկէ, ոչ հնարավոր էր, ոչ էլ անհրաժեշտ խմբագրութիւն կազմում ունենալ բոլոր մասնագիտութիւնների ներկայացուցիչներին: Սակայն անհրաժեշտ էր, որ այդ կազմում լինեին ավելի մեծ թվով մասնագիտութիւնների ալիպիսի ներկայացուցիչ-մասնագետներ, որոնք միաժամանակ տիրապետեին նաև ոռուսաց և հայոց լեզուներին և ի վիճակի լինեին ներկայացնել նաև մեկ-երկու կամ երկու-երեք հարակից մասնագիտութիւններ:

Ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարանի մասին գրած իր գրախոսականում (նվիրված հիմնականում շինարարական տերմիններին) Ռ. Մանուկյանն [Ձ] առաջարկում է բառարանն ընդունել միայն որպես նախագիծ և ստեղծել նոր հանձնաժողով՝ գործնական օգտագործման համար պիտանի բառարան ստեղծելու համար:

Նոր, ավելի կատարյալ Ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարան հրատարակելու համար մեր կարծոքով անհրաժեշտ է ոչ թե անհապաղ ստեղծել նոր հանձնաժողով, այլ բաժանմունքներին կից նորից ստեղծել հայերենին և ոռուսերենին տիրապետող բարձրորակ մասնագետներից կադրված համապատասխան մասնագիտական մշտեղան հանձնաժողովներ, որոնք անցյալում գործած հանձնաժողովների պես սխտեմատիկաբար զբաղվեն հարկական տեխնիկական տերմինները վերանայելով և նորերն ստեղծելով: Միաժամանակ անհրաժեշտ է, որպեսզի հանձնաժողովների աշխատանքն ինչոր ձևով պլանավորվի, որպեսզի ամեն մի որոշակի ժամանակամիջոցի համար (կիսամյակ, տարի) նախատեսնվի և կատարվի որոշակի աշխատանք:

Գործն ալս կերպ կազմակերպելով կարելի կլինի լավ նախապատրաստել նաև Պոլիտեխնիկական բառարանի ոչ թե որոշ չափով բարեփոխած և ուղղած, այլ ավելի ընդարձակ և կատարյալ բառարանի նոր հրատարակութիւնը:

Հայեկան ՍՍՌ ԳԱ

Օրգանական քիմիայի ինստիտուտ

Ստեղծել է 17 V 1958

Գ Ր Ա. Կ Ա. Ն Ո Ի Թ Ե Ո Ի Ն

1. Վ. Դ. Ազատյան, Հայեկան ՍՍՌ ԳԱ Տեղեկագիր (Ֆիզ.-մաթ., բն. և ասեռ. գիտութ.) IX, № 8, 101 (1958):
2. Ռ. Մանուկյան, Գրական թերթ, № 14, 6/IV 1958: Հայեկան ՍՍՌ ԳԱ Տեղեկագիր (Տեխ. գիտ. սերիա) XI, № 3, 57, 1958:

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸճՊԻՏՈՒՆԵՐ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

Վ. Գ. Պետրոսյան—Երկվալենտ մետաղների օքսիդների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունների վրա . . . . .	213
Լ. Ե. Տեր-Մինասյան—Օ-Ֆենիլինդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հաղորդում III: Ջերմաստիճանի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերահանման վրա . . . . .	231

Ս.ՏՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

Յա. Ի. Սատին և Ա. Գ. Մելիսեբյան—Անտիմոնի եռուլիֆիդի ցածրաստիճան բովման պրոդուկտի ֆազային անալիզի նոր մեթոդ . . . . .	233
Վ. Մ. Թառայան և Հ. Ա. Էլիազյան—Յերիումի պիրոֆոսֆատների առաջացման ակտիվների հետազոտումը . . . . .	243
Գ. Գ. Ուրազով, Ա. Կ. Կիրակոսյան և Վ. Դ. Գալստյան—Պղնձի սուլֆատի լուծելիությունը ամոնիակի ջրային լուծույթներում . . . . .	249

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

Ս. Հ. Վարդանյան Հ. Հ. Թոսուցյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XI: 1,3-դիքլոր-2-պենտեն-5-օլի սինթեզն ու քիմիական փոխարկումները . . . . .	263
Ա. Լ. Մճջոյան, Ն. Ա. Բաբիյան և Ա. Հ. Դոխիկյան—Հեազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում I: Մի քանի պ-ալկոքսիբենզիլ-ակրիլամիդների ստացումը . . . . .	273
Մ. Լ. Մճջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Հ. Լ. Պապայան—Հեազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում II: Ե—Ալկոքսիմիթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթուներէ մի քանի երկրորդային ամինների ստացումը . . . . .	281

ՔՆՏԱՊԱՏՈՒՄՆԵՐ և ԳՐԱԽՈՍՈՒՄՆԵՐ

Վ. Դ. Ազաթյան—Ռուս-հայերեն պոլիտեխնիկական բառարանը . . . . .	382
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия	
В. П. Петросян—Влияние концентрации окислов двухвалентных металлов на влектрические свойства фосфатных стекол . . . . .	213
Л. Е. Тер-Минасян—Электросинтез о-фенилендиамина. Сообщение III. Влияние температуры на электровосстановление о-нитроанилина . . . . .	221

Неорганическая и аналитическая химия

Я. И. Сатин и А. П. Меликсетян—Новый метод фазового анализа продуктов низкотемпературного обжига трехсернистой сурьмы . . . . .	233
---	-----

<i>В. М. Тараян и Л. А. Эмизян</i> —Исследование реакции образования пирофосфатов церия . . . . .	243
<i>Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, В. Д. Галстян</i> —О взаимодействии сернистой меди с аммиаком в водной среде . . . . .	249

**Органическая химия**

<i>С. А. Вартамян и А. О. Тосунян</i> —Химия винилацетилен. Сообщение XI. Синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 . . . . .	263
<i>А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян и А. А. Дохилян</i> —Исследование в области аминов и их производных. Сообщение I. Получение некоторых л-алкоксибензилалкиламинов . . . . .	273
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и Г. Л. Папаян</i> —Исследование в области аминов и их производных. Сообщение II. Синтез некоторых вторичных аминов на базе 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот . . . . .	281

**Критика и библиография**

<i>В. Д. Азатян</i> —Русско-армянский политехнический словарь . . . . .	287
---	-----

**ԽՐԱԿՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՐԻՍ**

Վ. Գ. Ազատյան (գեո. բարձրագույն), Ա. Հ. Ալյուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Չալիբեկյան, 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. Манавлян, А. Л. Мнджоян* (ответ. редактор), *В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян* (зам. редактора), *О. А. Чалтыкян.*

ВФ 07128                      Заказ № 319                      Изд. № 1584                      Тираж 650

Сдано в набор 18/VII 1958 г., подписано к печати 17/IX 1958 г.  
7,5 печ. л.

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