

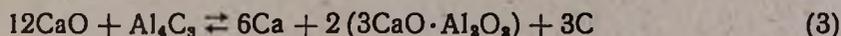
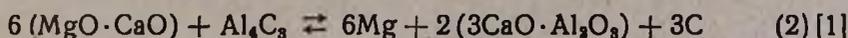
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

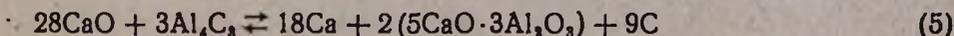
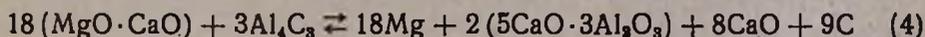
М. В. Дарбинян и А. С. Бурназян

### Термодинамика реакции восстановления окислов магния и кальция карбидом алюминия

Ранее одним из нас была проведена работа по вакуумнотермическому восстановлению карбонатных и силикатных магниевых пород различными восстановителями [1]. При этом, наряду с такими восстановителями, как кремний, ферросилиций, алюминий, силикоалюминий и карбид кальция, впервые в качестве восстановителя при получении магния был применен и карбид алюминия. Основываясь на эти исследования и имеющиеся в литературе работы [2] по применению карбида алюминия как восстановителя, в настоящей работе мы приводим термодинамические расчеты для определения равновесных упругостей паров магния и кальция в реакциях восстановления обожженного магнезита, доломита и извести карбидом алюминия. Эти реакции в основном протекают по уравнениям:



Однако, согласно данным кристаллооптических анализов [1] в шлаках, получаемых при термическом восстановлении обожженного доломита и извести карбидом алюминия, наряду с  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , в значительных количествах образуется и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ; поэтому и возможно протекание реакций также по уравнениям:



В реакциях (1—5) значение равновесной упругости паров магния или кальция определяется уравнением

$$\lg P_{\text{Me}} = \frac{-\Delta F^\circ}{nRT}, \quad (6)$$

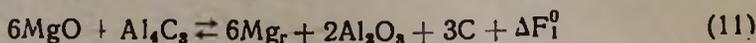
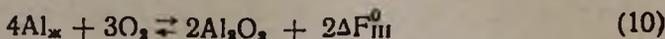
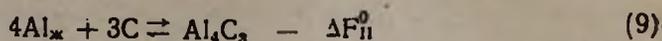
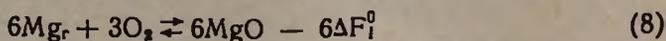
где  $P_{\text{Me}}$  — равновесная упругость газообразного продукта — магния или кальция над реакционной смесью,  $n$  — стехиометрический коэффициент,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура  $^\circ\text{K}$ ,  $\Delta F^\circ$  — изменение стандартной свободной энергии.

Для каждой реакции  $\Delta F^\circ = \Delta F^\circ$  продуктов реакции —  $\Delta F^\circ$  реагирующих веществ. (7)

Пользуясь свойством аддитивности свободной энергии можно и

писать выражение свободной энергии суммарной реакции в следующем виде:

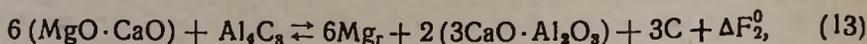
Реакция (1) -



$$\text{где} \quad \Delta F_I^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_I^0 - \Delta F_{II}^0 \quad (12)$$

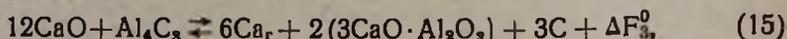
Аналогичным образом можно написать и для остальных реакций.

Реакция (2)



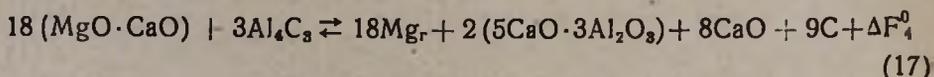
$$\text{где} \quad \Delta F_2^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_I^0 - \Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{IV}^0 \quad (14)$$

Реакция (3)



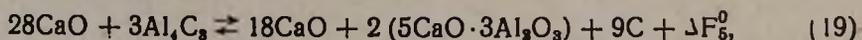
$$\text{где} \quad \Delta F_3^0 = 2\Delta F_{III}^0 - 6\Delta F_V^0 - 6\Delta F_{VI}^0 - \Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{IV}^0 \quad (16)$$

Реакция (4)



$$\text{где} \quad \Delta F_4^0 = 6\Delta F_{III}^0 - 18\Delta F_I^0 - 3\Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{VII}^0 \quad (18)$$

Реакция (5)



$$\text{где} \quad \Delta F_5^0 = 6\Delta F_{III}^0 - 18\Delta F_V^0 - 18\Delta F_{VI}^0 - 3\Delta F_{II}^0 + 2\Delta F_{VII}^0 \quad (20)$$

В литературе имеются все необходимые для наших расчетов термодинамические данные.

В таблице 1 приведены исходные уравнения изменений свободных энергий частных реакций.

Подставляя значения  $\Delta F_I^0 - \Delta F_{VII}^0$  (из таблицы 1) в уравнениях  $\Delta F_1^0$ ,  $\Delta F_2^0$ ,  $\Delta F_3^0$ ,  $\Delta F_4^0$  и  $\Delta F_5^0$ , получим:

$$\Delta F_1^0 = 358800 + 44,22T \lg T - 331,2T \quad (21)$$

$$\Delta F_2^0 = 315300 + 21,743T \lg T - 272,68T + 1,216T^2 \cdot 10^{-2} - 1,683 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (22)$$

$$\Delta F_3^0 = 393180 - 225,70T + 12,503T \lg T + 1,216T^2 \cdot 10^{-2} - 1,683 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (23)$$

$$\Delta F_4^0 = 1001548 + 108,46T \lg T - 916,8T \quad (24)$$

$$\Delta F_5^0 = 1235188 - 775,86T + 80,74T \lg T \quad (25)$$

Таблица 1

№ п.п.	Уравнение реакции	Уравнение свободной энергии реакции	Предел температуры °K	Литературный источник
1	$Mg_T + 1/2 O_2 = MgO$	$\Delta F_I^0 = -181600 - 7,37T \lg T + 75,7T$	1376—2500	3
2	$4Al_{ж} + 3C = Al_4C_3$	$\Delta F_{II}^0 = -41700 + 9,9T$	932—2300	4
3	$2Al_{ж} + 1 1/2 O_2 = Al_2O_3$	$\Delta F_{III}^0 = -386250 + 66,45T$	930—2300	3
4	$3CaO + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3$	$\Delta F_{IV}^0 = -21750 - 4,88T \ln T + 0,608T \cdot 10^{-2} - 0,8415 \cdot 10^{-6} T^3$	298—1800	5
5	$Ca_{ж} + 1/2 O_2 = CaO$	$\Delta F_V^0 = -153550 + 25,64T$	1124—1760	3
6	$Ca_{ж} = Ca_T$	$\Delta F_{VI}^0 = -41030 - 5,83T \lg T + 42,23T$	1124—1712	5
7	$5CaO + 3Al_2O_3 = 5CaO \cdot 3Al_2O_3$	$\Delta F_{VII}^0 = -37426 + 38,4T - 12,1T \lg T$	298—1728	6

На основании уравнений стандартных свободных энергий для реакции восстановления магния и кальция (21—25) были рассчитаны значения  $P_{ме}$ .

На рисунках 1 и 2 приведены логарифмические прямые, выражающие зависимость  $\lg P_{ме}$  от обратного значения абсолютной температуры,

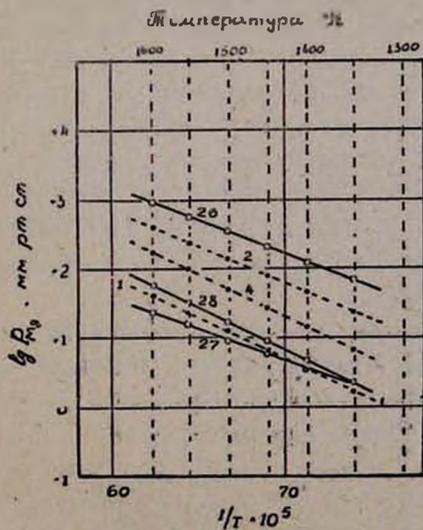


Рис. 1. Зависимость равновесной упругости паров магния от температуры.

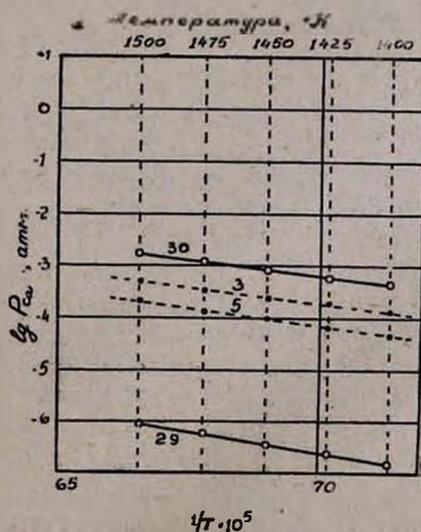
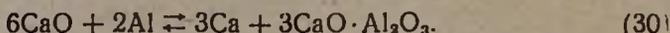
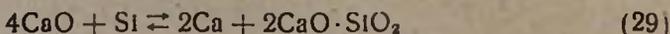
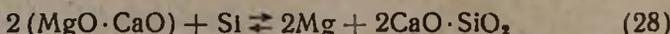
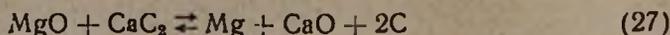
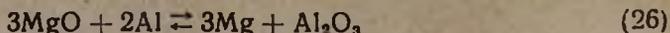


Рис. 2. Зависимость равновесной упругости паров кальция от температуры.

а также данные из литературы по восстановлению магния и кальция другими восстановителями [5, 7, 8]



На указанных рисунках пунктирами обозначены рассчитанные нами реакции, сплошными линиями — литературные данные для реакций (26—30). Цифры на прямых обозначают номера химических реакций. Сопоставление показывает, что прямая 4 — восстановление доломита карбидом алюминия — занимает промежуточное положение между 1 и 2. Кроме того, из рисунка 1 видно, что давление паров магния достигает 760 мм рт. столба для реакций (1), (2) и (4) соответственно при 1570, 1390 и 1470°C. Поэтому условия для реакции (2) — самые благоприятные среди рассчитанных трех реакций.

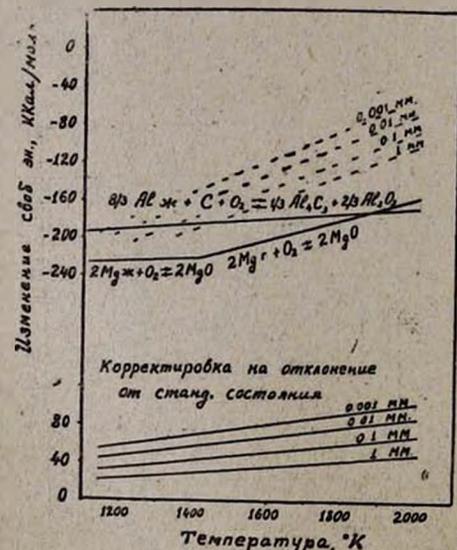
На рисунке 2 приведена зависимость давления паров кальция от обратной абсолютной температуры. Данные, приведенные для сопоставления 5 и 8 показывают, что из рассчитанных реакций (3) и (5) более успешно протекает реакция (5), т. е. с образованием в твердом остатке  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Из рисунка видно также, что давление паров достигает 1 мм рт. столба для (3) и (5) реакций, соответственно при 1275 и 1400°C.

Наши расчеты и данные, приведенные из литературы для сравнения, относятся к условиям, соответствующим стандартному состоянию (1 атм.). Однако полученные для широкого температурного интервала положительные значения убыли свободной энергии указывают на термодинамическую неблагоприятность для протекания рассчитанных реакций; поэтому их можно успешно осуществить только в вакууме.

Для реакции восстановления, когда газообразным является металл, изменение свободной энергии в общем выражается так:

$$-\Delta F = -\Delta F^0 + nRT \ln p. \quad (31)$$

Рис. 3. Температурная зависимость свободной энергии реакции восстановления окиси магния карбидом алюминия.



свободная энергия системы в целом будет отрицательная. При этом, как видно из рисунка 3, влияние вакуума на реакцию (1), при пере-

Естественно, что при  $p$ , равном внешнему давлению и имеющем значение меньше атмосферного,

ходе от стандартного состояния к нестандартному (вакуум), необходимая для восстановления  $Me$  температура значительно снижается. Аналогичную корректировку к стандартному состоянию можно сделать и для остальных реакций (2—5).

В целом восстановление кальция карбидом алюминия (как и в случае восстановления магния) протекает несколько успешнее, чем восстановление кремнием. Металлический алюминий все же остается лучшим восстановителем как при реакциях с образованием ал루미нов, так и при реакциях, идущих без их образования.

В заключение авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность проф. В. А. Пазухину за ценные советы и постоянный интерес к настоящей работе.

### В ы в о д ы

1. Произведены термодинамические расчеты по восстановлению обожженного магнезита, доломита и извести карбидом алюминия.

2. Восстановительная активность  $Al_4C_3$  сопоставлена с восстановительной активностью таких обычно применяемых восстановителей, как  $Al$ ,  $CaC_2$  и  $Si$  и показано некоторое преимущество карбида алюминия, как восстановителя, перед  $CaC_2$  и  $Si$ .

3. При восстановлении доломита и окиси магния карбидом алюминия реакции протекают с образованием алюминатов кальция ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$  и др.), причем более вероятны те реакции, при которых образуется  $3CaO \cdot Al_2O_3$ .

Горно-металлургический институт  
Совнархоза АрмССР

Поступило 12 IV 1968

Մ. Վ. Դարբինյան և Ս. Մ. Բուռնազյան

## ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴՈՎ ՄԱԳՆԵԶԻՏԻՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՈՒԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ոսումնասիրված են ալյումինիումի կարբիդով արված մագնեզիտի, դոլոմիտի և կրի վերականգնման ռեակցիաները: Բոլոր ռեակցիաների համար հաշված են մագնեզիումի և կալցիումի գոլորշիների առաձգականությունները: Հաշվումները ցույց են տվել, որ այդ ռեակցիաները թերմոդինամիկական տեսակետից մթնոլորտային ճնշման տակ անբարենպաստ են, ուստի նրանց հաջողությամբ կարելի է իրագործել վակուումում: Ոսումնասիրության արդյունքները համեմատության մեջ են դրված ուրիշ վերականգնիչներով ( $Al$ ,  $CaC_2$  և  $Si$ ) այդ մետաղների ստացման տվյալների հետ:

Գործված է, որ բրիկետային մնացորդներում առաջանում են կալցիումի ալյումինատներ, ընդ որում ամենից ավելի հավանական են այն ռեակցիաները, որոնք ընթանում են  $3CaO \cdot Al_2O_3$ -ի առաջացմամբ:

Ցույց է տրված, որ  $MgO$ -ի վերականգնման ռեակցիաներում ալյումինի հիոմի կարգիչը որոշ առավելություն ունի  $CaC_2$ -ի և  $Si$ -ի նկատմամբ:  $CaO$ -ի վերականգնման ռեակցիաներում նկատվում է  $Al_2C_3$ -ի որոշ առավելություն սիլիցիումի նկատմամբ:

Մեր ուսումնասիրած բոլոր ռեակցիաներում  $Al$ -ը որպես վերականգնիչ գերազանցում է մյուս վերականգնիչներին:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Дарбинян, ДАН АрмССР 6, 71 (1947); Автореферат докт. диссертации, Ереван, 1952.
2. J. N. Pring, J. Chem. Soc. 87, 1, 30 (1905).
3. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии. Металлургиздат, Москва, 1954.
4. F. Richardson, Iron and Steel, 175, 33 (1953).
5. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, Труды Минцветметзолота. Металлургия цветных металлов, 22, 151 (1952).
6. А. Ю. Тайн, Цвет. мет. 1, 55 (1957).
7. Х. Л. Стрелов, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий, Металлургия магния. Металлургия издат. Москва, 1950, стр. 335-8.
8. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер, Вакуум в металлургии. Металлургиздат, Москва, 1956.

Т. В. Крмоян и Г. И. Микаелян

## Адсорбционные свойства моносилката кальция

В литературе описаны различные силикаты кальция [1], из которых детально изучены соединения, в которых отношение  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1$ . Среди природных веществ хорошо известны волластонит [2] и гидратированные волластониты—ксонотлит [3], риверсайдит [4] и тоберморит [5], соответствующие которым синтетические продукты можно легко получить обменным разложением солей в водных растворах [6] или гидротермальным способом из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [7,8]. При низких температурах получается моносилкат кальция [9], который известен в литературе под символом CSH (I) и идентифицирован как минерал риверсайдит [10] или тоберморит [11—13], состав которого Калузек [14, 15] выражает формулой:  $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При температуре выше  $180^\circ\text{C}$  устойчивым является продукт, идентифицированный как ксонотлит [10], формулу которого Мамедов и Белов выражают как  $\text{Ca}_5\text{Si}_4\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ . Однако последние исследования Пепплера показывают, что при  $180^\circ$  устойчивым является ксонотлит состава  $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16].

Получение совсем чистого продукта в водных растворах представляет большие трудности, и моносилкат кальция, полученный таким путем, содержит не только некоторые количества химически адсорбированного  $\text{CaCO}_3$  [17], но и избыток  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CaO}$ , причем отношение  $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$  в общем колеблется в пределах 0,8—1,25 [14].

Установлено, что моносилкат кальция имеет орторомбическую элементарную ячейку с  $b = 3,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,62 \text{ \AA}$ , а  $a$ —расстояние между слоями  $= 9,3\text{—}15 \text{ \AA}$ , в зависимости от содержания воды [18]. По мнению Тило [19], Роллера и Эрвина [20] в кристаллической решетке существует группа  $\text{H}_2\text{SiO}_4^-$ . Согласно Берналу [21] периодичность расстояния  $b$  можно объяснить тем, что цепочки из тетраэдров Si связаны водородной связью. Работы Мамедова и Белова в области кристаллической структуры ксонотлита [3] и волластонита [2] не подтверждают точки зрения Тило, Бернала и других. Мамедов и Белов показали, что характерный период  $b$  есть ребро кислородного октаэдра и основу структуры минералов группы волластонита составляют колонки из октаэдров Ca, которые сцеплены в ленты с помощью соединительных Si тетраэдров. В случае волластонита вершины Si тетраэдров поворачиваются и сцепляются с вершинами Ca октаэдров, которые в гидратированных волластонитах заняты группами OH. В случае ксонотлита 0,167 моля воды ( $3\%$ ) на каждую „молекулу“  $\text{CaSiO}_3$  имеют

конституционный характер [3]. Что же касается природы воды в тоберморите [11] и риверсайдите [18], то этот вопрос пока не решен. Надо отметить, однако, что последние исследования Калузэка и Роя в области абсорбции инфракрасных лучей синтетическими тоберморитом и ксонотлитом, а также естественным ксонотлитом показывают, что часть воды, содержащейся в тоберморите, существует между слоями, а часть—в виде ОН групп [22].

Несмотря на то, что моносиликат кальция представляет собой тонкодисперсный порошок, обладающий разнообразными адсорбционными свойствами, он систематически не изучен, если не учесть исследований Гринберга [7,12], Брунера, Коплана и Брагга [17] и Коана и Спилмана [23], которые определили удельную поверхность силикатов кальция в зависимости от условий синтеза и установили, что дегидратация образцов при  $250^\circ$  вызывает увеличение их поверхности [7].

Как известно, исследования в направлении выяснения природы воды в адсорбентах стоят в центре внимания многих авторов. Очень удобной является методика адсорбции различных веществ при постепенной дегидратации поверхности адсорбента, примером которой является изучение особенности химической природы скелета поверхности силикагеля и установление при этом роли группы ОН [24]. Эти исследования показывают, что адсорбционные методы позволяют сделать важное заключение о структурных особенностях поверхности адсорбентов.

Настоящая работа представляет собой попытку изучить особенности структуры поверхности моносиликата кальция, в зависимости от природы воды, адсорбционным методом. Объектом наших исследований служил образец, полученный в производственных условиях, при переработке нефелиновых сиенитов по методу Манвеляна, из щелочных кремнеземистых растворов и суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при  $80^\circ$  и исходном соотношении  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1$ . По анализу каждая молекула  $\text{CaSiO}_3$  содержит 0,82 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,18 моля  $\text{CaCO}_3$  и 0,12 моля  $\text{SiO}_2$ . Адсорбция определена объемным методом [25] с некоторыми изменениями [26]. Использовался измерительный прибор, изготовленный из окулярного микрометра и штангенциркуля длиной в 70 см, дающий возможность измерить давление с точностью 0,02 мм. Мертвое пространство определялось с помощью азота при  $25^\circ$ , с учетом влияния низких температур.

*Адсорбция  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  при  $-183^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  при  $-77^\circ$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  после откачки моносиликата кальция при  $250^\circ$  в вакуумной установке.* В общем при относительном давлении выше 0,3 (выше области мономолекулярной адсорбции) имеет место капиллярная конденсация внутри пор для большинства адсорбентов. Однако, по мнению некоторых авторов [27], перегиб изотермы адсорбции (точка В) не соответствует покрытию поверхности мономолекулярным слоем, но соответствует заполнению пор адсорбента, лишь после чего начинается адсорбция на гладкой поверхности. Ввиду того, что для определения

удельной поверхности адсорбента используется та часть изотермы адсорбции, которая лежит в интервале относительного давления от 0,05 до 0,3 и так как моносиликат кальция—новый адсорбент, то целесообразно прежде всего решить вопрос о возможности капиллярной конденсации внутри пор при низких относительных давлениях. При капиллярной конденсации объем жидкости, конденсирующейся в капиллярах, будет зависеть только от объема пор и не будет зависеть от природы адсорбирующегося вещества или температуры адсорбции. Таким образом, если полученные величины адсорбции газов заменить на соответствующие объемы тех же веществ в жидком состоянии ( $V_{ж}$ ) и графически выразить зависимость этих объемов от относительных давлений, то при достаточно большой величине диаметра капилляров значения  $V_{ж}$  для  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , и  $H_2O$  будут лежать на одной кривой. Однако молекулярные объемы этих веществ неодинаковы и при температурах, выбранных в настоящем исследовании изменяются в следующем порядке  $V_{H_2O} < V_{O_2} < V_{N_2} = V_{CO_2}$ . Следовательно при малых диаметрах капилляров значения  $V_{ж}$  для этих веществ не будут находиться на одной кривой, причем изотерма  $H_2O$  будет расположена выше изотермы  $O_2$ , а последняя, в свою очередь, выше изотермы  $N_2$  и  $CO_2$ . Значения  $V_{ж}$  для двух последних веществ будут находиться на одной кривой. Рисунок 1 показывает, что найденная из опыта зависимость между  $V_{ж}$  и относительным давлением не соответствует изложенным

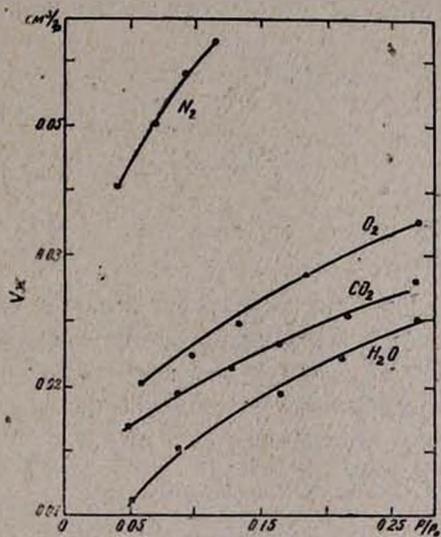


Рис. 1.

выше заключениям и что, следовательно, при низких относительных давлениях капиллярная конденсация не происходит. Таким образом, из изотермы адсорбции возможно определить величины удельной поверхности моносиликата кальция по методу БЭТ.

Зависимость между количеством адсорбированного газа и равновесным давлением можно выразить следующим уравнением БЭТ [25], которое удобно для определения удельной поверхности порошка:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где  $V_m$  — объем адсорбированного газа в  $см^3/г$  когда вся поверхность адсорбента покрыта мономолекулярным слоем,  $P_0$  — давление насыщения адсорбированного газа в  $мм$   $Hg$  при температуре адсорбции,  $V$  — количество адсорбированного газа в  $см^3/г$ , вычисленное при нормальных условиях, а  $P$  — равновесное давление в  $мм$   $Hg$ . По теории БЭТ

так называемая энергетическая константа  $s$  связана со средней тепловой адсорбции  $E_a$  в первом слое на менее активных участках поверхности и с теплотой конденсации адсорбированного газа  $E_c$  следующим уравнением:

$$E_a - E_c = 2,303 RT \log c \quad (2)$$

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по уравнению (1). Удельная поверхность  $S$  вычислена из следующего уравнения:

$$S = \frac{V_m N_0}{V_0} \alpha, \quad (3)$$

где  $V_0$  — объем одного моля газа при нормальных условиях,  $N_0$  — число Авагадро, а  $\alpha$  — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества, которая вычисляется из выражения:

$$\alpha = 1,5 \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярный вес, а  $\rho$  — удельный вес адсорбированного вещества. Предполагая, что упаковка молекул на поверхности адсорбента близка к жидкому состоянию, величины удельной поверхности моносиликата кальция вычислены из четырех кривых рисунка 2. Результаты приведены ниже.

Адсорбированные вещества	Температура адсорбции °C	$\alpha$ в Å <sup>2</sup>	Удельная поверхность в м <sup>2</sup> /г	Теплота адсорбции $E_a - E_c$ кал/мол
N <sub>2</sub>	-183	17,0	100	780
O <sub>2</sub>	-183	14,1	82	640
CO <sub>2</sub>	-77	17,0	57	1700
H <sub>2</sub> O	25	10,8	103	1600

Из этих данных видно, что величины удельной поверхности, определенные из изотермы азота, кислорода и воды, приблизительно в два раза больше, чем определенные из изотермы углекислого газа. Возможно, что эффективную площадь молекул углекислого газа надо взять равной около 30 Å, предполагая, что CO<sub>2</sub> адсорбируется в виде CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, причем третий кислород при этом переходит к CO<sub>2</sub> из моносиликата кальция. подобно адсорбции этого газа при комнатной температуре на MgO [28]. Это значит, что имеет место хемосорбция и сравнительно высокие значения чистой теплоты адсорбции  $E_a - E_c$ .

для углекислого газа говорят в пользу этой точки зрения. Очевидно не исключена возможность адсорбции при низких относительных давлениях на особых участках поверхности, центром которых является  $-O-Ca-O-$ . Какое из этих двух предположений отражает действительность, сказать трудно. Во всяком случае явление отражает неоднородность поверхности моносилката кальция, которая вероятно зависит от структурных особенностей кальция и кремния.

*Влияние дегидратации моносилката кальция на адсорбцию паров воды при 25°C.* Изучаемый образец содержит 5,84 мМ/г воды. После откачки при 25° содержание воды снижается до 4,21 мМ/г (25А), из которых 2,48 мМ/г удаляются при 250° и, следовательно, остаток воды в образце (250В) достигает 1,73 мМ/г. После снятия изотермы адсорбции 25А, десорбции и затем откачки при 250°, опыт повторялся (250А). Изотермы адсорбции при 25° в зависимости от условий дегидратации приведены на рисунке 3.

Дегидратация поверхности моносилката кальция вызывает увеличение адсорбции паров воды, причем при  $P/P_0=0,9$  образец 25А поглощает 3,53 мМ/г, 250В — 5,7 мМ/г, а 250А — 6,20 мМ/г воды. Таким образом, 250В поглощает на 2,28 мМ/г, а 250А на 2,67 мМ/г воды больше, чем образец 25А. Эти величины приблизительно равны количеству воды, которую невозможно удалить при откачке при 25°, но возможно лишь при откачке при 250° (2,48 мМ/г). Ниже приводятся величины удельной поверхности, определенные из изотерм 25А, 250В и 250А по методу БЭТ

25А	46 м <sup>2</sup> /г
250В	80 "
250А	103 "

Очевидно часть поверхности образца 25А не адсорбирует ввиду наличия на ней некоторого количества воды; при удалении этой воды удельная поверхность моносилката кальция увеличивается. Можно

показать, что при прокаливании до 250° и одновременной откачке скелет поверхности моносилката кальция в основном не изменяется. С этой целью на рисунке 4 приведены абсолютные изотермы адсорбции [29] трех образцов, причем по оси ординат отложены числа адсорбированных молекул в см<sup>3</sup> эффективной поверхности адсорбента, а по оси абсцисс—относительные давления. Как видно из рисунка, аб-

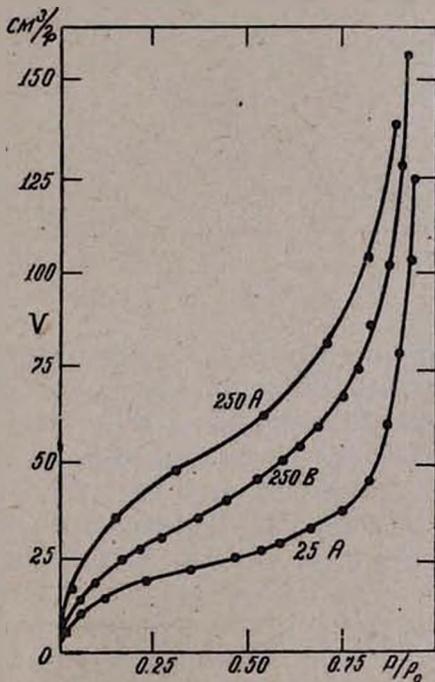


Рис. 3.

солютные изотермы адсорбции 25А, 250В, 250А практически сливаются и, следовательно, процесс адсорбции протекает для трех образцов одинаково. Величина средней толщины поверхности пленки, вычисленная из количества воды, содержащейся в трех образцах при  $P/P_0=0,9$ , не учитывая конституционной воды (1,73 мМ/г), равна 12,5А. Эта величина эквивалентна 3—4 молекулярному слою воды. Известно, что на непористых поверхностях адсорбционные пленки до пятого молекулярного слоя устойчивы [30]. В данном случае, однако, полимолекулярной адсорбции не происходит ввиду того, что десорбция паров воды необратима (рис. 5). Следовательно, надо предполагать, что моносиликат кальция является пористым адсорбентом и следует вычислять не среднюю толщину поверхности  $a$ , по возможности, толщину поверхностной пленки воды, в зависимости от природы последней.

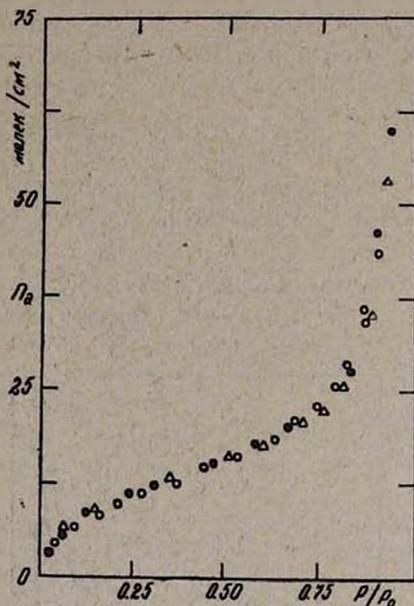


Рис. 4.

Из работы Радушкевича [31] известно, что поры твердых тел — не случайные промежутки между частицами твердого тела; они закономерно связаны со структурой адсорбента. Таким образом, при решении вопроса пористости моносиликата кальция надо иметь ввиду слоистую структуру последнего [10]. Как видно из рисунка 5, десорбционные ветви 250А экстраполируются на 2,23 мМ/г воды. Эта величина приблизительно равна количеству воды, которую невозможно удалить откачкой при 25°. Надо, следовательно, полагать, что 2,23 мМ/г воды занимают  $103-46=57 M^2/g$  поверхности адсорбента. Ввиду того, что количество воды, адсорбированной на образце 250А при  $P/P_0=0,9$  составляет 6,20 мМ/г, можно считать  $6,20-2,23=3,97 mM/g$  воды адсорбированными на  $46 M^2/g$  поверхности.

Величина толщины поверхностной пленки воды обеих областей приводится ниже:

Область поверхности	Величина поверхности в $M^2/g$	Содержание воды в мМ/г	Толщина поверхностной пленки $\tau = \frac{V_{ж}}{S}$ в Å
С	57	2,23	7,1
П	46	3,97	15,6

Если допустить, что пористость моносилката кальция связана со слоистой структурой этого вещества, то величина  $\tau$  в области поверхности С соответствует расстоянию между слоями в 14,2 Å, а в области П— в 31,2 Å. Первая величина ближе к величине расстояния между слоями моносилката кальция, определенной различными авторами [7] рентгенографически. Вторую же величину—31,2 Å нельзя отнести к расстоянию между слоями и, следовательно, надо предположить, что область поверхности П состоит из капилляров, диаметр которых равен 62,4 Å.

Полученные результаты дают возможность сделать некоторое заключение относительно природы воды, содержащейся в моносилкате кальция: часть воды адсорбирована в порах; ее можно удалить при 250° путем откачки в вакуумной установке. Некоторое количество воды стабилизировано между слоями; ее можно удалить лишь при откачке при 250°. Остальная вода, приблизительно 1,73 мМ/г, связана по всей вероятности химически и ее не возможно удалить при температуре 250°. Интересно, что это количество воды приблизительно равно тому ее количеству, которое находится в ксонотлите в виде ОН групп [3]. Следовательно, можно сказать, что наряду с водой, имеющей „ксонотлитовый“ характер, моносилкат кальция содержит еще некоторое количество воды, стабилизированной между слоями. В целом, наше заключение относительно природы воды в моносилкате кальция подтверждается результатами отмеченных выше оптических исследований Калузека и Роя [22]. Таким образом, можно считать твердо установленным, что формула  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  не характеризует моносилкат кальция.

Из исследований Тейлора [18] известно, что после термической обработки моносилката кальция и одновременной изобарической дегидратации повторная гидратация необратима и в системе очень медленно наступает равновесие. Настоящее исследование показало, что при адсорбции воды для достижения равновесия требуется 24 часа, а иногда и больше. Кроме того, по мере наступления равновесия одновременно происходят адсорбция и десорбция. По всей вероятности, причиной этого явления, как и причиной необратимости десорбции (рис. 5), является то, что поверхность моносилката кальция имеет две области. Надо отметить, однако, что десорбция воды имеет некоторые особенности. Десорбционные ветви 25А необычны, причем при одном и том же давлении при десорбции объем воды меньше, чем при адсорбции (рис. 5). Ввиду того, что формы десорбционной ветви 250А и 25А одинаковы и нулевая точка 25А соответствует десорбционной точке  $V = 50 \text{ см}^3/\text{г}$  для 250А (оба равны приблизительно 2,3 мМ/г), то естественно петля гистерезиса расположена ниже адсорбционной ветви 25А. Новые данные, полученные в нашей лаборатории показывают, что эти явления воспроизводимы. Дальнейшие ис-

следования в области адсорбции и кристаллохимии очевидно смогут выяснить сущность этого необычайного явления. На данной стадии можно предполагать, что механизм десорбции и адсорбции воды на поверхности моносиликата кальция различный.

### В ы в о д ы

На основании изучения адсорбции  $N_2$  и  $O_2$  при  $-183^\circ C$ ,  $CO_2$  при  $-77^\circ$  и  $H_2O$  при  $25^\circ$  показано, что на моносиликате кальция до точки В происходит мономолекулярная адсорбция. Величина удельной поверхности, вычисленная из изотермы  $CO_2$ , в два раза меньше, чем вычисленная из изотермы  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$ . Предполагается возможность хемосорбции или адсорбции  $CO_2$  на особых участках поверхности, центром которых является  $-O-Ca-O-$ . Другая особенность поверхности моносиликата кальция состоит в том, что она имеет две области. На основании адсорбции паров воды при дегидратации поверхности при  $25$  и  $250^\circ$  показано, что частью поверхности является то пространство между слоями, где стабилизированы 4—5 молекулярных слоев воды. Другая область поверхности состоит из капилляров, средний диаметр которых равен  $62,4 \text{ \AA}$ . Результаты исследования показывают также, что приблизительно  $1,73 \text{ мМ/г}$  воды химически связаны, по всей вероятности в виде  $OH$  групп.

Вышеизложенное относительно природы воды в моносиликате кальция подтверждается результатами оптических исследований Каллуэка и Роя. Можно сказать, что кристаллическая структура ксонотлита и соответствующая формула  $Ca_4Si_6O_{17}(OH)_2$ , предложенные Мамедовым и Беловым, являются фундаментальными для моносиликата кальция, причем это вещество, наряду с водой, имеющей „ксонотлитовый“ характер, содержит еще некоторое количество воды, стабилизированной между слоями. Таким образом, можно считать твердо установленным, что формула, предложенная Тило,  $CaH_2SiO$ —не характеризует моносиликат кальция. Показано, что десорбция воды с поверхности моносиликата кальция необратима до  $P/P_0=0$ , а в случае образца, содержащего воду между слоями, десорбционные ветви необычны, причем при одном и том же давлении при десорбции объем воды меньше, чем при адсорбции. Сущность этого необычного явления хотя, по-видимому, зависит от неоднородности структуры поверхности, но пока неясна.

Научно-исследовательский институт  
химии Совнархоза АрмССР

Поступило 7 VI 1958

Ց. Վ. Բրմոյան և Չ. Ի. Միրայեյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄՈՆՈՍԻԼԿԱՏԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կալցիումի սիլիկատներից մանրամասն ուսումնասիրված է կալցիումի մոնոսիլիկատը, որը գրականության մեջ հայտնի է CSH(I) սիմվոլով և իր ղևնտիֆիկացված է որպես բնական տոպերմորիտ: Այդ նյութի համար տրվում է  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  ֆորմուլան կամ  $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությունը: Գրականության տվյալներից երևում է, սակայն, որ ջրի մի մասը միայն քիմիական է կապված: Կալցիումի մոնոսիլիկատը կարելի է սինթեզել հիդրոթերմալ եղանակով՝ համապատասխան օքսիդներից և կամ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը փոխազդելով նատրիումի սիլիկատի լուծույթների հետ:

Մեր ուսումնասիրության առարկա հանդիսացող կալցիումի մոնոսիլիկատը սինթեզված է երկրորդ եղանակով, կիսաարտադրական պայմաններում նեֆելինային սիննիտների քլիմալան մշակման ընթացքում: Ուսումնասիրելով մի շարք դազերի ադսորբումը, ցույց ենք տվել որ ցածր հարաբերական ճնշումներում տեղի ունի մոնոմոլեկուլյար ադսորբում, ըստ որում, հնարավոր է ԲէՏ-ի եղանակով որոշել այդ նյութի մակերեսի մեծությունը: Պարզվել է, որ  $\text{CO}_2$ -ի ադսորբման իզոթերմից որոշված մակերեսի մեծությունը երկու անգամ փոքր է  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  և  $\text{H}_2\text{O}$ -ի ադսորբման իզոթերմից որոշվածներից: Պետք է ենթադրել, որ  $\text{CO}_2$ -ի դեպքում տեղի ունի քիմիական ադսորբում և կամ այդ դազը ադսորբվում է մակերեսի առանձնահատուկ դիրքերի վրա որոնց կենտրոնը հանդիսանում է  $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$ :

Բացահայտվել է կալցիումի մոնոսիլիկատի մակերեսի մի ուրիշ առանձնահատկություն: Ուսումնասիրելով ջրի գոլորշիների ադսորբումը փոշին  $25^\circ$  և  $250^\circ$  աստիճաններում շրագրվման ենթարկելուց հետո, պարզել ենք, որ մակերեսը բաժանված է երկու մասերի. մեկը՝ շերտերի միջև ընկած տարածությունը, որտեղ կարող է գոյանալ ջրի 4—5 մոլեկուլների մի շերտ, իսկ մյուսը՝ ծակոտիներում պարփակված տարածությունը, որտեղ ջուրը կարող է կոնդենսվել: Ստացված փորձնական տվյալների համաձայն ջրի մի ուրիշ մաս կապված է քիմիական, որը չի կարելի հեռացնել մոլեկուլից նյութը նույնիսկ  $250^\circ$ -ում վակուումում ութ ժամ տաքացնելիս: Այդ ջուրը, ամենայն հավանականությամբ, Մամեդովի և Բելովի ենթադրածի նման, գոլորթուն ունի  $\text{OH}$  խմբերի վիճակում և կարելի է ասել, որ ունի «քսոնոտլիտային» նկատագիր: Մեր եզրակացու թյունները համընկնում են նաև օպտիկական եղանակով և Կալուզկի Ռոյի վերջերս կատարած ուսումնասիրություններից ստացված արդյունքների հետ: Այսպիսով վերջնականապես կարելի է ապացուցված համարել, որ լուրաքանչյուր  $\text{CaSiO}_3$ -ի դիմաց ջրի մոտավորապես  $1/5$  մոլեկուլ քիմիական կապված է և թիլոյի առաջարկած  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  ֆորմուլան ճիշտ չէ: Հետևաբար պիտի ենթադրել, որ քսոնոտլիտի համար Մամեդովի և Բելովի որոշած կառուցվածքը և առաջարկած ֆորմուլան՝  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , հիմնական են նաև կալցիումի մոնոսիլիկատի (տոպերմորիտի) համար, այնտարբերությամբ, որ վերջինիս մեջ որոշ քանակությամբ ջուր կալունացած է նաև շերտերի արանքում:

Պետք է նշել որ կալցիումի մոնոսիլիկատի մակերեսից ջրի դեսորբումը շիվ անդամների է մինչև  $p/p_0 = 0$ : Որոշ դեպքերում դեսորբումը անսովոր է, ըստ որում նույն հարաբերական ճնշման համար դեսորբման դեպքում նյութն ավելի քիչ ջուր է պարունակում քան թե նա կարողացել էր ադսորբել: Սրա պատճառը, ամենայն հավանականությամբ, այս նյութի մակերեսի երկու մասից բաղկացած լինելը և պարունակած ջրի բնույթի փոփոխականությունն է:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Михальченко, ЖПХ 25, 803 (1952).
2. X. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР 107, 463 (1956).
3. X. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР 104, 615 (1955).
4. X. С. Мамедов, Н. В. Белов, Записки Всесоюзн. минер. общества, 85, вып. 1, 13, (1956).
5. G. F. Claringbull, M. H. Hey, Mineral Mag. 29, 960 (1952).
6. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1950, 3683.
7. S. A. Greenberg, J. Phys. Chem. 58, 362 (1954).
8. L. Heller, H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1951, 2397.
9. G. O. Assarson, J. Phys. Chem. 60, 1559 (1956).
10. J. D. Bernal, Third International Symposium on the Chemistry of Cement, 1952.
11. H. D. Magaw, C. H. Kelsey, Nature 177, 390 (1956).
12. S. A. Greenberg, J. Phys. Chem. 61, 373 (1957).
13. I. D. C. McConnell, Mineral Mag. 30, 293 (1957).
14. G. L. Kallousek, J. Am. Concrete Inst. 26, 989 (1955).
15. G. L. Kallousek, J. Am. Ceram. Soc. 40, 74 (1957).
16. R. B. Peppler, J. Research Natl. Bur. Standards 54, 205 (1955).
17. S. Brunauer, L. E. Copland, R. H. Bragg, J. Phys. Chem. 60, 116 (1956).
18. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1953, 163.
19. E. Thilo, H. Funk, E. M. Wichman, Abh. Akad. Wiss. Berl. Kl. Mat. allg. Naturwiss. 4, 1 (1950—1951); E. Thilo, Angew. Chem. 63, 201 (1951).
20. P. S. Roller, G. Erwin, J. Am. Chem. Soc. 62, 461 (1940).
21. J. D. Bernal, Brit. J. Appl. Phys. 3, 277 (1951).
22. G. L. Kallousek, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1957).
23. L. H. Cohan, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1948).
24. С. П. Жданов, ДАН СССР, 666, 99 (1949), А. В. Киселев, К. Т. Красильников Л. И. Соболева, там же, 94, 85 (1954); I. Shapiro, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 72, 776 (1950); Shigeniko Kurosski, J. Phys. Chem. 58, 320 (1954).
25. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, Москва, 1948.
26. G. Jura, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. 66, 1358 (1944).
27. C. Pierce, J. Wiley, R. N. Smith, J. Phys. and Coll. Chem. 53, 669 (1949).
28. W. C. Walker, A. C. Zettlemoyer, J. Phys. Chem. 57, 182 (1953).
29. А. В. Киселев, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, АН СССР, Москва, 1953, стр. 86.
30. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc. 66, 919 (1944).
31. А. В. Радушкевич, ЖПХ 23, 3 (1948).

К. А. Костанян и С. О. Налчаджян

## Об электропроводности расплавленных стекол

В опытных электрических печах варки стекла Химического института АН Армянской ССР при постоянном температурном режиме наблюдалось изменение сопротивления стекломассы между электродами печи в зависимости от напряжения [1]. Это обстоятельство прежде всего можно объяснить неподчинением расплавленного стекла закону Ома, хотя и в литературе имеется указание об обратном [2].

Для выяснения вопроса имеет ли место отклонение от прямо пропорциональной зависимости между силой тока и напряжением в расплавленных стеклах, нами были поставлены специальные опыты. Выяснение этого вопроса, кроме практического значения, представляет также и теоретический интерес.

С целью устранения влияния приэлектродного падения напряжения опыты проводились зондовым методом, с помощью компенсационной схемы, разработанной в Химическом институте АН АрмССР [3]. На рисунке 1 приведена схема установки. Переменный ток частотой 50 герц создает падение напряжения между электродами (9), расположенными на торцевых стенах шамотного сосуда (7) прямоугольной формы, который наполнялся расплавленным стеклом. С помощью переменного сопротивления (4) добиваются такого значения сопротивления, при котором разности потенциалов между зондами (10) и на концах сопротивления (4) становятся равными. В случае сохранения закона Ома в расплаве падение напряжения между двумя сечениями (в местах соприкосновения зондов к поверхности расплава) должно сохранять линейную зависимость от протекающей по данному сечению силы тока\*. Из рисунка 1 ясно, что при равенстве потенциалов между зондами (10) и концами сопротивления (4) осциллограф покажет отсутствие разности потенциалов. При этом сопротивление между зондами (10) будет:

$$R_3 = R \cdot n, \quad (1)$$

\* Сопротивление стекломассы между двумя зондами в наших опытах не превышало 2 ом и, таким образом, ток, протекающий по цепи зонд на  $1,5 \times 10^6$  раз меньше тока, проходящего через стекломассу.

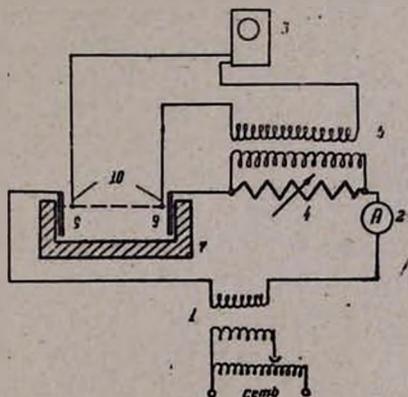


Рис. 1.

где  $R$  — значение сопротивления (4), а  $n$  — коэффициент трансформации. Соотношение  $R_3 = R \cdot n$  правильно лишь в том случае, если сопротивление первичной обмотки трансформатора (5), шунтирующего сопротивление (4), намного больше сопротивления (4). Точность наших измерений была проверена с помощью схемы, приведенной на рисунке 2, где измерительный сосуд заменен реохордом — сопротивлением 4,5 ома ( $R_p$ ). Изменением сопротивления реостата  $R_p$  установилось отсутствие разно-

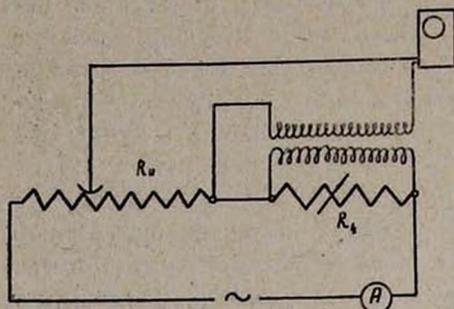


Рис. 2.

стей потенциалов между концами сопротивлений  $R_u$  и  $R_4$ . В дальнейшем, при разных значениях силы тока измерялось значение сопротивления реохорда  $R_p$ , при котором установился минимум на осциллографе. Результаты этих измерений приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, равновесное сопротивление реохорда при изменении силы тока в 500 раз может изменяться лишь на 2,5%. Из вышесказанного следует, что в схеме рисунка 1 при изменении сопротивления между зондами (9) не больше чем на 2,5% равновесное положение реостата (4) не должно зависеть от силы тока.

Опыты проводились как с силикатным стеклом состава (в весовых %)  $\text{SiO}_2$ —69,5,  $\text{R}_2\text{O}_3$ —2,3,  $\text{CaO}$ —7,3,  $\text{MgO}$ —4,3,  $\text{BaO}$ —1,6 и  $\text{Na}_2\text{O}$ —16,5, так и с борным стеклом состава 80%— $\text{B}_2\text{O}_3$ , 20%— $\text{Na}_2\text{O}$ . Температура в печи при измерении силикатного стекла составляла 1000°C, а при борном стекле—900°C. Измерения проводились следующим образом: сначала через стекломассу пропускался большой ток; при этом, одновременно с увеличением температуры стекломассы происходили уменьшение сопротивления стекла и увеличение силы тока. Через 10—20 минут наступает время, когда вследствие теплового равновесия дальнейшее увеличение силы тока прекращается, либо скорость ее увеличения становится незначительной. Из изложенного ясно, что температура стекломассы в ячейке 7 бывает гораздо выше температуры печи—1200°C. Измерения температуры стекломассы в ячейке с помощью оптического пирометра при максимальной плотности тока—2 амп/см<sup>2</sup> показали, что температура стекломассы в ячейке достигает до 1650°C. В это время, измерив сопротивление стекломассы между зондами (10) (рис. 1) с помощью автотрансформатора (1), быстро снижается напряжение (сила тока) и про-

Таблица 1

Сила тока в амп.	Сопротивление реохорда в омах	Изменение в %
0,01	2,1	0
0,10	2,1	0
0,25	2,1	0
0,50	2,05	2,5
1,0	2,1	0
3,0	2,05	2,5
5,0	2,05	2,5

веряется изменение сопротивления с помощью ползунка реостата (4). Аналогичным способом определялось изменение сопротивления при других значениях силы тока.

Испытания по вышеописанному способу показали, что сопротивление как силикатного, так и борного стекол при изменении плотности тока от  $0,01$  амп/см<sup>2</sup> до  $2$  амп/см<sup>2</sup> практически не изменяется, т. е. для расплавленных стекол имеет место прямо пропорциональная связь между током и напряжением в указанных пределах точности измерения. На основании проведенной работы можно сказать, что наблюдаемые иногда случаи непропорциональности между током и напряжением в печах электроварки стекла при повышении напряжения следует отнести либо к приэлектродным явлениям, либо к другим причинам, так как в пределах плотности тока до  $2$  амп/см<sup>2</sup> к расплавленным стеклам применим закон Ома.

Научно-исследовательский институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 24 V 1958

Կ. Ս. Կոստանյան և Ս. Հ. Նալչադյան

## ՀԱԼԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազատ էլեկտրահաղման վառարաններում հաճախ հոսանքի ուժի և լարվածության միջև նկատվում է ոչ ուղիղ համեմատական կապ, որը կարող է մեկնարանվել որպես շեղում Օմի օրենքից: Այս հանգամանքն ստուգելու համար կատարել ենք հատուկ փորձեր՝ նկ. 1-ում բերված սխեմայով: Ինչպես ցույց տվեցին արդ փորձերը, մինչև  $2$  ամպ/սմ<sup>2</sup> խտության դեպքում հալված ապակիները լրիվ ենթարկվում են Օմի օրենքին և ապակու էլեկտրահաղման վառարաններում նկատվող շեղումը պետք է վերագրել մերձէլեկտրոդային կամ այլ երևույթներին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ф. Мелик-Ахназарян, Труды института химии им. П. Г. Меликишвили, т. XII, 1956, стр. 129.
2. К. Ishino, J. Ceram. Ass. Japan, 61 (681) 112 (1953); J. Soc. Glasg Techn. 38, Abs. 451 (1955).
3. К. А. Костанян, С. О. Налчаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958).

В. В. Лебединский и С. Н. Авакян

## Получение и исследование монопиридиновых комплексных соединений галогенидов кадмия

Хотя в литературе описано довольно большое количество комплексных соединений кадмия, однако они исследованы неполностью. Имеющиеся сведения о них часто ограничиваются лишь краткими сообщениями о способе получения и содержат описание только немногих их свойств, а иногда не приводятся даже результаты химических анализов полученных соединений и простейшая их формула.

В качестве предмета настоящего исследования мы выбрали монопиридиновые комплексные соединения кадмия, поскольку соединения этого типа почти не изучены.

### Экспериментальная часть

Для получения монопиридиновых соединений хлорида и бромида кадмия нами был применен метод термического расщепления дипиридиновых соединений, найденный нами при изучении кривых нагревания дипиридин-галогенидов кадмия [1], снятых с помощью пирометра Курнакова. Оказалось, что дипиридиндихлорид и дипиридиндибромид кадмия при нагревании подвергаются ступенчатой диссоциации с образованием соответствующих монопиридиновых соединений. К сожалению, этот метод мы не могли распространить на пиридиновое соединение иодида кадмия, поскольку процесс термической диссоциации дипиридиндиодида кадмия протекает значительно сложнее, а именно: при нагревании до 192°C он начинает плавиться и не четко отщепляет одну молекулу пиридина.

Химический анализ монопиридинхлорида и бромида кадмия показывает, что соотношение между количествами кадмия и галогенов по сравнению с исходными соединениями не изменилось, а содержание азота уменьшилось. Следовательно, потеря в весе обусловлена расщеплением соединений с выделением пиридина.

Оба монопиридингалогенида образуют кристаллы, плохо растворяющиеся в холодной воде, эфире и толуоле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам они отличаются от соответствующих исходных дипиридиндигалогенидов кадмия и являются координационно ненасыщенными соединениями, имеющими большую склонность к реакциям присоединения. Так, при взаимодействии с пиридином обратно получают  $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$  и  $Cd(C_5H_5N)_2Br_2$ , индивидуальность ко-

торых подтверждена, помимо химического анализа, также их физико-химическими свойствами: кривые нагревания дипиридиндихлорида и дипиридиндибромиды точно совпадают соответственно с кривыми нагревания этих же соединений, полученных путем непосредственного взаимодействия хлорида и бромиды кадмия с пиридином [1].

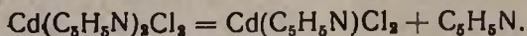
Из полученных нами значений плотности кристаллов следует, что оба монопиридиндигалогениды кадмия обладают большей плотностью и меньшим молярным объемом, чем исходные дипиридингалогениды кадмия, что говорит о происшедшем уплотнении структуры в результате отщепления пиридина от дипиридиндихлорида.

Изучение молекулярной электропроводности растворов монопиридиндигалогенидов кадмия показало, что оба соединения в водном растворе быстро распадаются с образованием трех ионов.

*Монопиридинхлорид кадмия.* 3,0565 г дипиридиндихлорида кадмия, полученных по методу Ланга [2], в фарфоровой чашке помещались в предварительно нагретую до 200° муфельную печь, нагревались 15 минут и после охлаждения взвешивались; потеря в весе равнялась 0,7014 г, что соответствует одной молекуле пиридина (22,94%).

Найдено %: Cd 42,65; 42,88; Cl 26,99; 26,89; N 5,59; 5,29.  
Cd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cd 42,84; Cl 27,02; N 5,34.

Реакцию образования монопиридиндихлорида кадмия можно выразить следующим уравнением:



Для подтверждения того, что полученное нами соединение не является механической смесью, а представляет собою индивидуальное вещество, были изучены его кристаллооптические свойства и измерены показатели преломления. Под микроскопом оно представляет собою одну фазу без всяких примесей. Кристаллы мелкие, без блеска, игольчатые. Показатель преломления  $N_m = 1,67$ ; плотность (определенная по толуолу пикнометрическим способом) при 25°C,  $d = 2,33 \text{ г/см}^3$ ; рассчитанная молекулярная рефракция для линии натрия  $D = 42,07 \text{ см}^3$ .

Результаты определения молекулярной электропроводности:  $V = 2000 \text{ л/мол}$ ,  $\tau = 10 \text{ мин}$ ,  $\mu = 246,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Не обладает определенной точкой плавления: при нагревании разлагается.

Мы сочли целесообразным использовать в качестве его характеристики кривую нагревания, которая приведена нами ранее [1]. Она характеризуется тремя эндотермическими эффектами: при 292, 348 и 370°. Изучение этих эффектов показало, что каждый из них связан с потерей части пиридина, однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням диссоциации, установить не удалось. На основании экспериментальных данных (потеря в весе, данные химического анализа) можно утверждать, что после нагревания монопиридиндихлорида кадмия до 370° удаляется

весь пиридин и остается  $\text{CdCl}_2$ . Подтверждением этому служит также хорошая растворимость в воде продукта, получившегося после нагревания до указанной температуры, в отличие от плохой растворимости монопиридиндихлорида кадмия.

Результаты определения потери в весе приведены в таблице.

Изменение веса образца  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  при нагревании

Навеска образца в г	Потеря в весе			Примечание
	г	вес в %	моли пиридина	
0,0982	0,0295	30,0	1	После III эффекта на кривой нагре- вания (370°)
0,0865	0,0263	30,4	1	
0,0885	0,0268	30,3	1	
0,0926	0,0276	29,8	1	

Совокупность химических и физико-химических данных подтверждает, что полученное нами вещество является индивидуальным химическим соединением и имеет простейшую формулу  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$ .

*Монопиридиндибромид кадмия* получается таким же способом. 3,6568 г дипиридиндибромид кадмия, полученных по методу Варета [3] в фарфоровой чашке помещались в предварительно нагретую до 25° муфельную печь и нагревались 20 минут и после охлаждения взвешивались; потеря в весе равнялась потере одной молекулы пиридина.

Найдено %: Cd 31,83; 31,88; Br 45,30; 45,61; N 3,71; 3,77,  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ . Вычислено %: Cd 31,99; Br 45,50; N 3,98.

При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  с анилином получается смешанное анилинпиридиновое соединение бромид кадмия.

Под микроскопом монопиридиндибромид кадмия представляет собой одну фазу, без примесей; кристаллы мелкие, без блеска, игольчатые. Показатели преломления:  $N_D^D = 1,775$ ;  $N_D^A = 1,718$ ; плотность кристаллов (определенная, как и в предыдущем случае, по толуолу) при 25°,  $d = 2,92$ ; рассчитанная молекулярная рефракция для линии D—натрия 48,81  $\text{см}^3$ . Значения молекулярной электропроводности:  $V = 2000$  л/мол,  $\tau = 10$  мин,  $\mu = 249$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

Кривая нагревания комплексного соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  приведенная на рисунке, характеризуется двумя эндотермическими эффектами: при 300 и 326°C. Разложение протекает в твердом состоянии без плавления.

Изучение этих двух эффектов показало, что каждый из них связан с потерей части пиридина; однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням разложения, установить не удалось. Вследствие того, что температурный интервал между этими эффектами невелик, нагревание нельзя прервать до того, как уже начинается следующий за ним эффект. Поэтому найденная в опыте потеря в весе образца может не соответствовать действительной по-

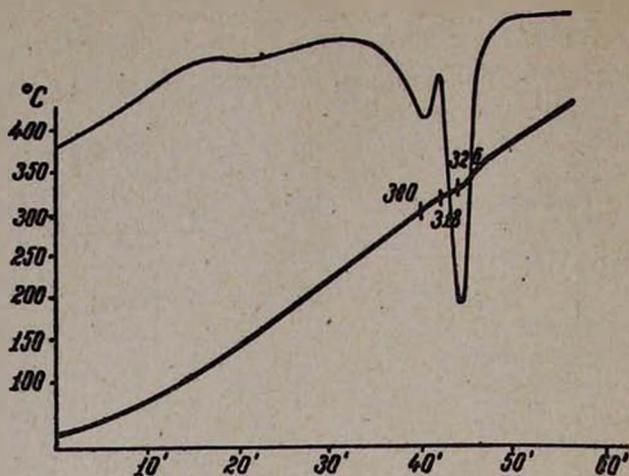


Рис. 1. Кривая нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ .

тере пиридина для данной ступени разложения. Однако на основании экспериментальных данных (потеря в весе, данные химического анализа) можно утверждать, что после нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  до  $326^\circ$  удаляется весь пиридин, в результате чего остается  $\text{CdBr}_2$ .

### Выводы

1. Получены комплексные соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ ; определены их показатели преломления, плотность кристаллов и молекулярная электропроводность; вычислена молекулярная рефракция и сняты кривые нагревания этих соединений.

2. Кристаллооптические данные полученных соединений показали их химическую индивидуальность.

3. Термографическими исследованиями установлено, что: а) комплексные соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  разлагаются до достижения точки их плавления; б) отщепление пиридина начинается при температурах  $292^\circ$  и  $300^\circ$  соответственно.

4. Будучи координационно ненасыщенными соединениями,  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  имеют большую склонность к реакциям присоединения.

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

Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1958.

Վ. Վ. Լեբեդինսկի և Ս. Ն. Ավագյան

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՄՈՆՈՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԿՈՍՊԼԵԲՍ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կադմիումի հալոգենիդների մոնոպիրիդինային կոմպլեքս միացությունների ստացման համար կիրառել ենք համապատասխան դիպիրիդինային միացությունների թերմիկ դիսոցման նդանակը, որը գտել ենք, երբ ուսումնասիրում էինք դիպիրիդինային կոմպլեքս միացությունների տաքացման կորեբը: Պարզվեց, որ կադմիումի դիպիրիդինիդը և դիպիրիդինիդբրոմիդը տաքացնելիս ( $192, 196^{\circ}\text{C}$ ) աստիճանաբար դիսոցվում են, առաջացնելով համապատասխան մոնոպիրիդինային միացություններ: Այդ նդանակը չկարողացանք կիրառել կադմիումի լողիդի դիպիրիդինային կոմպլեքս միացության նկատմամբ, քանի որ նրա թերմիկ դիսոցումն ընթանում է բավականին բարդ ճանապարհով. միացությունը հալվելիս քայքայվում է:

Ստացված մոնոպիրիդինային միացությունները լինելով կոորդինացիոնորեն չհագեցած նյութեր, հագեցնալու մեծ հակում ունեն: Այսպես, օրինակ, միանալով պիրիդինի հետ, նրանք նորից առաջացնում են դիպիրիդինային միացություններ: Նրանք կարող են նույնպես միանալ տարբեր տեսակի կոորդինացիոն տեղակալիչների հետ, առաջացնելով լսառը տիպի կոմպլեքս միացություններ, որոնց թիվը, ինչպես հայտնի է գրականությունից, շատ քիչ է:

Որոշված են ստացված նյութերի բեկման ցուցիչները, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, բյուրեղների խտությունը, հաշված է մոլյար ռեֆրակցիան, դուրս են բերված տաքացման կորեբը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Лебединский, И. С. Рассонская, С. Н. Авакян, ДАН СССР 94, 245 (1954).
2. N. Lang, Ber. 21, 1584 (1888).
3. R. Varet, C. R. 124, 1156 (1897).

А. В. Абрамян

## Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение VII. Изучение кинетики и механизма разложения  
и растворения стекловидного базальта

Природным стеклам или стекловидным расплавленными горными породам, могущим иметь различные структуры и свойства, уделено меньше внимания, чем вопросам разрушения и растворения стекол или стекловидных веществ, исследование которых разрешило ряд структурных вопросов и способствовало получению новых сортов стеклянных изделий, часто имеющих народнохозяйственное значение [1—5]. Без внимания были оставлены возможности полного извлечения составных частей стекловидных веществ и не была показана связь между геохимическими параметрами и способностью к извлечению различных окислов, входящих в структуру стекла.

Целью настоящей работы является выявление возможности полного извлечения составных частей из стекловидного базальта, выявление связи между геохимическими параметрами и способностью извлекаться различных окислов, а также изучение кинетики и механизма растворения стекловидных базальтов в растворе соляной кислоты при одновременном получении чистого кремнеземистого стеклообразного каркаса, изучение его состава и некоторых свойств.

Нами было показано, что различные по своей структуре базальты при выщелачивании подвергаются разложению, а составные части его (кроме макропенки кремнезема) в основном почти полностью растворяются в растворах различных кислот. Поскольку лучшим растворителем является соляная кислота [6, 7], то мы и использовали ее 10%-ный раствор.

### Экспериментальная часть

Куски базальта размером 5—6 см помещались в графитовый тигель емкостью в 5 л и расплавлялись в высокочастотной печи типа ЛГ—30. При температуре около 1400—1450°C в течение 30—45 мин. получалась хорошо расплавленная масса, которая быстро отливалась в различные формы—кубики и также быстро замораживалась на воздухе. Дальнейший обжиг полученных образцов в течение 6—8 часов при температуре 500, 700 и 850° дает следующие структурные виды

базальта: I—стекловидный, не прошедший обжига выше температуры размягчения; II— стекловидный, обожженный выше температуры размягчения, но не подвергшийся структурному изменению, и III—базальт, подвергшийся изменению—превращению в фарфоровидное или мелкокристаллическое состояние. Исследованию подвергались также образцы естественного базальта как необожженные, так и обожженные при 1000°, причем все образцы предварительно промывались дистиллированной водой, затем этиловым спиртом и высушивались при температуре 105—110° до постоянного веса. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Стекловидный базальт			Естественный базальт	
	необожженный	обожженный при		необожженный	обожженный при 1000°C
		500°C	700°C		
SiO <sub>2</sub>	49,88	50,43	50,35	49,87	50,03
TiO <sub>2</sub>	1,01	1,35	1,11	1,20	1,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,11	18,26	18,20	17,61	17,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85	3,64	1,86	4,59	5,30
FeO	6,25	4,65	6,45	5,35	4,75
CaO	9,42	9,73	10,10	9,94	9,92
MgO	6,68	6,80	6,60	6,50	6,48
R <sub>2</sub> O	4,63	4,40	4,53	4,74	4,90
плп	0,64	0,22	—	—	—
H <sub>2</sub> O	0,34	—	—	0,50	—

Почти одинаковые по весу и поверхности куски стекловидного базальта закреплялись под крышкой разных реакторов, содержащих по 200 мл 10%-ной химически чистой соляной кислоты, помещенных в ультратермостат Геллера, затем подвергались изотермическому воздействию. Нагрев ультратермостата регулировался так, чтобы заданная температура исследования достигалась через час, после чего один реактор с образцом снимался из ультратермостата, а момент снятия фиксировался как начало процесса выщелачивания. Аналогичным образом и поочередно, по истечении каждого часа, снимались реакторы с другими образцами и убыль в весе определялась после каждого часа выщелачивания с снятием образца из раствора в реакторе. Этот метод мы называем статическим. Другая группа образцов подвергалась выщелачиванию более длительное время (до 21 часа) и убыль в весе образцов определялась непосредственно взвешиванием в растворе.

Кинетика и механизм разложения базальтов были исследованы при температурах 45, 60, 75, 90° и продолжительности до 6 часов при „статическом“, и до 21 часа—при „динамическом“ методах выщелачивания. Точность измерения температуры процесса выщелачивания равнялась  $\pm 0,1^\circ$ .

## Результаты исследования и их обсуждение

В результате выщелачивания образцов базальта визуально обнаруживаются незначительные изменения: образец остается черным и блестящим, но после частичного высушивания на воздухе на его поверхности образуется белый разрушенный слой с прежней блестящей и гладкой поверхностью (рис. 1—3). Если снять макропленку с образца, то



Рис. 1. Поверхность стекловидного базальта, аншлиф увелич.  $83 \frac{1}{2}$  раза.



Рис. 2. Стекловидный базальт после выщелачивания и частичного высушивания на воздухе, увелич.  $2 \frac{1}{2}$  раза.



Рис. 3. Стекловидный базальт после выщелачивания. Одна сторона макропленки снята. Увелич.  $2 \frac{1}{2}$ .



Рис. 4. Стекловидный базальт предварительно обожженный при  $700^\circ$ , 8 часов после выщелачивания при  $90^\circ\text{C}$ . Черный участок имел „огненную“ поверхность. Увелич.  $2 \frac{1}{2}$  раза.

под ним можно обнаружить неразложенную часть базальта с отдельными белыми пятнами, напоминающими „солнечные загары“ естественных базальтов. Образцы, прошедшие предварительный обжиг, по сравнению с необожженными, изменению подвергаются меньше. Но обожженные при  $700^\circ$  и имеющие „огневую рубашку“, изменению не подвергаются. Последняя служит защитным слоем (рис. 4).

После высушивания образцы еще раз взвешивались. определялись убыль в их весе и глубина разложения (выщелачивания), т. е. толщина образовавшейся на поверхности макропенки; последняя определялась измерительным микроскопом в микронах. Результаты выщелачивания необожженных базальтов при температурах 45, 60, 75 и 90° и продолжительности нагрева до 6 часов приведены в таблице 2 и на рисунках 5 и 6.

Из данных таблицы 2 и рисунка 5 видно, что изменение слоя макропенки происходит почти параболически; развитие толщины слоя макропенки происходит закономерно, в зависимости от температуры нагрева. Изменение толщины макропенки образуемого кремнезема

Таблица 2

Результаты выщелачивания (по статическому методу)  
стекловидного необожженного базальта

Изотермы при °С	Пробы выщелачивания в часах	Состав перешедших в раствор окислов, приведенных к исходному состоянию, в %					Сумма растворимых окислов в г	Часть базальта подвергн. разлож. в г	Толщина слоя макропенки в см	Удельн. разлож. в лг/см <sup>3</sup>
		TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O				
90	0	22,4	9,2	9,4	6,7	4,1	0,216	0,433	0,010	17
	1	21,7	8,6	9,6	6,2	4,2	0,480	0,950	0,032	56
	2	21,2	11,2	8,8	5,8	4,3	0,750	1,336	0,046	74
	3	21,0	10,7	8,8	5,4	4,1	1,230	2,288	0,065	104
	4	20,5	11,2	9,3	5,3	4,4	1,720	3,410	0,080	131
	5	22,7	10,3	8,7	5,1	4,2	2,110	4,160	0,096	160
6	23,0	9,3	8,6	5,2	4,5	2,024	4,000	0,111	180	
75	0	20,5	10,6	10,3	6,4	4,1	0,06	0,131	0,066	9
	1	20,3	10,7	10,3	6,4	4,1	0,21	0,387	0,020	30
	2	20,0	10,9	9,4	6,1	4,2	0,33	0,634	0,030	45
	3	20,2	11,1	9,5	6,3	4,3	0,64	1,206	0,040	64
	4	20,0	10,9	9,3	6,5	4,4	0,98	1,916	0,045	81
	5	21,7	10,0	9,4	6,2	4,2	1,20	2,471	0,055	95
6	21,3	10,0	9,4	6,2	4,1	1,10	2,12	0,065	111	
60	0	20,7	10,4	10,0	5,4	4,2	0,034	0,065	0,024	4
	1	20,4	10,7	9,8	5,7	4,1	0,120	0,255	0,010	15
	2	20,0	10,5	9,5	5,5	4,3	0,210	0,416	0,015	23
	3	19,8	10,3	9,6	5,4	4,2	0,360	0,726	0,022	33
	4	19,7	11,0	9,3	5,6	4,1	0,395	0,800	0,025	40
	5	20,1	10,1	10,8	5,2	4,2	0,520	1,134	0,035	47
6	20,3	10,3	10,1	5,1	4,2	0,565	1,134	0,035	54	
45	0	20,3	10,7	10,0	5,5	4,0	0,021	0,04	0,012	2
	1	20,5	10,6	9,8	5,6	4,3	0,087	0,18	0,030	5
	2	20,1	9,9	9,7	5,8	4,5	0,098	0,192	0,048	8
	3	20,3	9,8	10,1	5,2	4,7	0,102	0,210	0,065	11
	4	21,2	10,2	9,8	5,3	4,6	0,113	0,234	0,079	13
	5	20,7	10,3	10,2	5,4	4,5	0,150	0,300	0,093	15
6	21,2	10,5	10,3	5,7	4,2	0,176	0,360	0,105	18	



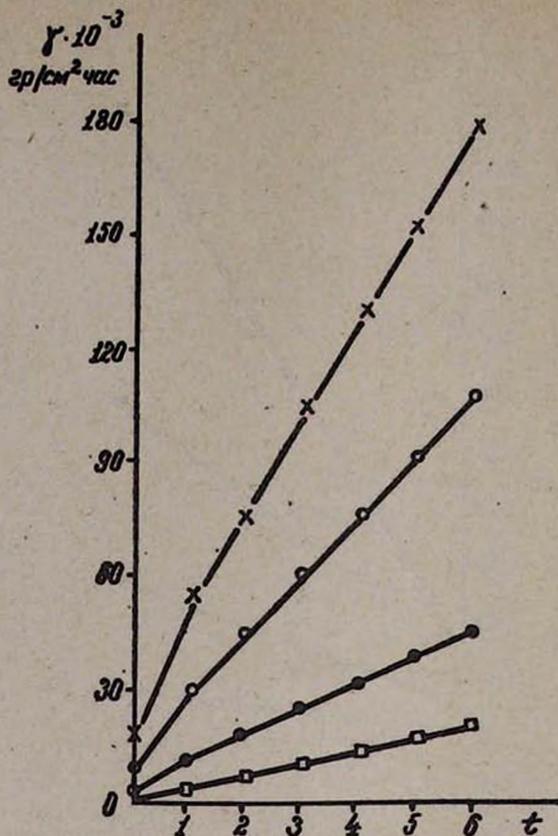


Рис. 6. Зависимость растворимости базальта от времени и температуры выщелачивания:

- X — при изотерме выщелачивания 90°;
- O — " " " " " " " " 75°;
- — " " " " " " " " 60°;
- — " " " " " " " " 45°.

Изменение удельной растворимости соответственно хорошо выражается следующими зависимостями:

$$\begin{aligned}
 \text{при } 90^\circ \quad \gamma &= 0,050 \cdot t^{0,7} \\
 \quad \quad \quad \text{" } 75^\circ \quad \gamma &= 0,030 \cdot t^{0,7} \\
 \quad \quad \quad \text{" } 60^\circ \quad \gamma &= 0,015 \cdot t^{0,7} \\
 \quad \quad \quad \text{" } 45^\circ \quad \gamma &= 0,005 \cdot t^{0,7}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Из изменений удельной растворимости (формула 2) и толщины макропенки (формула 1) не трудно заметить, что соотношение удельной растворимости и толщины слоя макропенки есть постоянная величина и равна 1,66; вероятно это есть удельный вес кремнеземистого каркаса стекловидного базальта.

С постепенным увеличением толщины слоя макропенки кремнезема уменьшается концентрация активного, еще не связанного реагента (в наших условиях хлор-иона). Логарифмическая зависимость

изменения последнего от времени и выщелачивания приведены на рисунке 7, где на ординате отложены логарифмы изменения концентрации, а на абсциссе—продолжительность выщелачивания. Сами кривые, как и зависимость толщины слоя макропленки, имеют почти одинаковый ход изменения, только с обратным знаком роста.

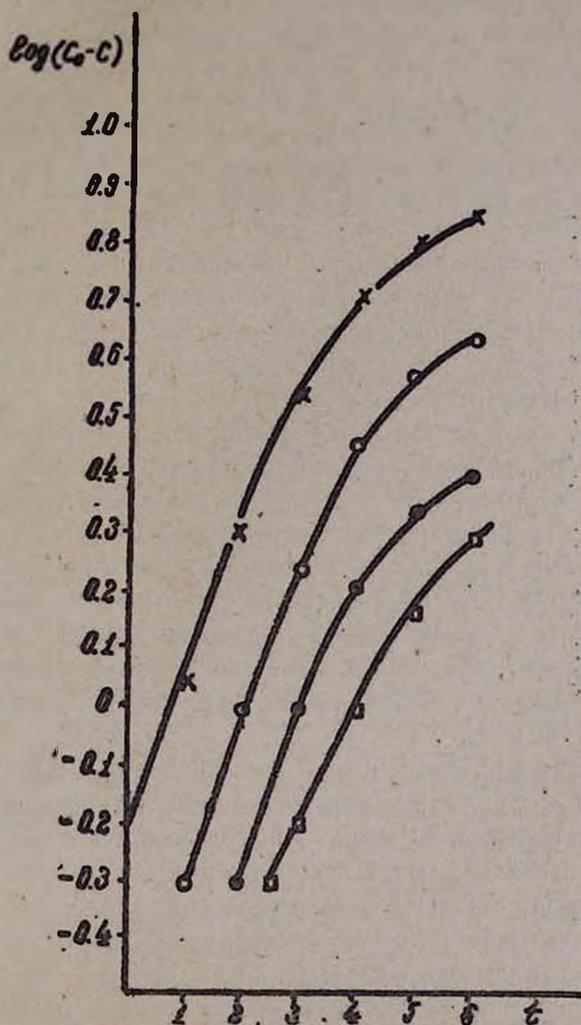


Рис. 7. Логарифмы изменения концентрации раствора от времени и температуры выщелачивания базальта:

- X — при изотерме выщелачивания 90°;
- — . . . . . 75°;
- — . . . . . 60°;
- — . . . . . 45°.

Данные таблицы 2 показывают, что растворимость составных окислов базальта носит эквипропорциональный характер. Частичное расхождение имеет сумма  $TiO_2 + Al_2O_3$ ; в течение последних часов выщелачивания это соотношение несколько увеличивается за счет частич-

Известия XI, 5—8

ного разрушения скелета кремнезема и перехода некоторой доли его в раствор. По мере повышения температуры предварительного обжига стекловидного базальта эквивпропорциональность извлекаемых компонентов нарушается. Такое эквивпропорциональное извлечение окислов при выщелачивании естественных и обожженных образцов базальта нам не удалось. Процент извлекаемости  $MgO$ ,  $FeO$  и, частично,  $Al_2O_3$  уменьшается; вероятно, при обжиге (даже ниже температуры размягчения) происходит присоединение ряда окислов с образованием, главным образом, соединений типа шпинелов и гекторитов. Степень извлекаемости окислов изменяется также в зависимости от температуры выщелачивания; с увеличением последней уменьшается степень растворимости  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$  и значительно увеличивается степень извлечения  $Al_2O_3$ .

Факт эквивпропорционального извлечения окислов составных частей стекловидного базальта говорит о том, что в базальтовой стекломассе составные компоненты равномерно распределены в общей массе и что базальтовое стекло представляет из себя физически почти однородное вещество.

Разложение стекловидного базальта с образованием макропленок кремнезема происходит вполне закономерно, параболически. Такая закономерность была ранее установлена как для обыкновенных стекол [1, 2], так и для форстеритовых огнеупоров [8].

Полученные макроплетки представляют из себя почти химически чистую кремнекислоту образцов. Спектральный анализ\* показывает наличие следующих элементов: Si (очень много), Al (следы), Ti (наличие), Fe (следы), Mg (мало), Zr (наличие). Как видно из данных спектрального анализа, в получаемой макроплетке кремнезема концентрируются Ti и Zr.

На рисунке 8 приведена диаграмма скорости растворения различных по отжигу базальтов в зависимости от времени выщелачивания (последовательность до 21 часа). Процесс выщелачивания проводился периодически: после каждых 7 часов процесс нагрева раствора останавливался и снова продолжался на следующий день, чем устранялось замедляющее влияние диффузии (эффект диффузионного торможения реакции, имеющий место благодаря образуемому слою макроплетки). На абсциссе показано время выщелачивания, на ординате — скорость растворения в  $г/см^2$ -час. Кривые изменяются закономерно и при каждом цикле выщелачивания, несмотря на наличие макроплетки, закономерность однообразна. Растворение убывает при каждом новом цикле, но в интервале каждого цикла оно изменяется параболически. Обожженные образцы подвергаются выщелачиванию меньше, чем необожженные. Кривая скорости разложения и растворения обожженных до  $700^\circ$  образцов более плавная, чем у необожженных стекловидных образцов, что говорит о том, что обожженные по структуре рас-

\* Спектральный анализ произведен С. Тер-Маркосяном в Арм. ГГУ.

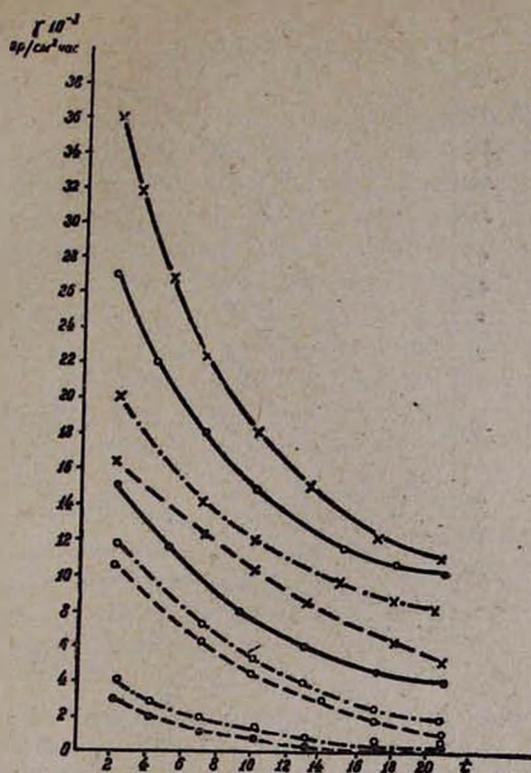


Рис. 8. Зависимость скорости растворения различных базальтов от времени и температуры выщелачивания; сплошными линиями показаны изотермы выщелачивания стекловидного базальта, черточками и одними точками — изотермы выщелачивания стекловидного базальта, обожженного при  $500^{\circ}\text{C}$  и в течение 8 часов, черточками — изотермы выщелачивания стекловидного базальта, обожженного при  $700^{\circ}\text{C}$  и в течение 8 часов; остальные обозначения те же, что и на других диаграммах.

ходятся с необожженными, несмотря на то, что микроскопически в них не замечается новообразований.

На рисунке 9 приведены сводные данные скорости образования макропленок исследованных разновидностей базальтов; они показывают, что извлекаемость составных частей из базальтов зависит больше от температуры выщелачивания, чем от времени. Извлекаемость составных частей обожженных базальтов при  $500^{\circ}$  отстает от необожженных по изотермам выщелачивания почти на  $15^{\circ}$ , обожженные же при  $700^{\circ}$  и выше, а также естественные разновидности базальтов выщелачиванию подвергаются очень мало. Продолжительность выщелачивания 10%-ным раствором соляной кислоты одинаково влияет на исследуемые образцы. После разрушения макропленки, при непосредственном соприкосновении активного реагента с отдельными составными окислами происходит взаимодействие между ними, и образуются

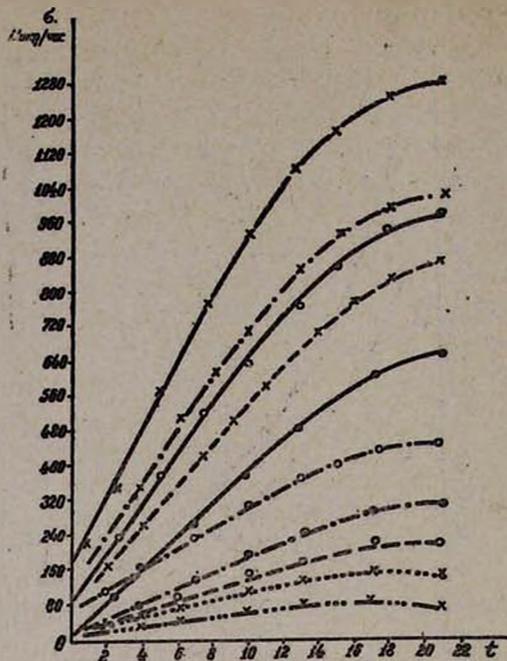
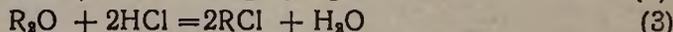
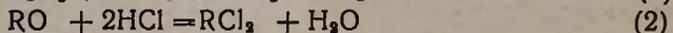
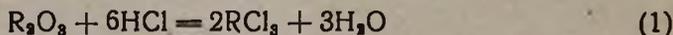


Рис. 9. Зависимость развития макропенки, образующейся на обожженных и не обожженных образцах базальта от времени и температуры выщелачивания: пунктирами показаны изотермы выщелачивания естественного базальта, черточками и тремя точками — изотермы выщелачивания обожженного при 1000°C и в течение 8 часов естественного базальта; остальные обозначения те же, что и на рис. 8.

хлориды, последующее диффундирование которых приводит к дальнейшему взаимодействию и прорастанию кремнеземистой макропенки.

#### Механизм и кинетика растворения составных частей стекловидного базальта

В начальной стадии выщелачивания происходит разрушение поверхностного слоя стекла стехиометрически по следующим реакциям:



В дальнейшем, по мере продолжения реакции разложения и перехода окислов в раствор, образуется макропенка  $SiO_2$ , которая постепенно возрастает и тормозит процесс растворения составных частей стекловидного базальта. Изменений объема замещаемой породы не происходит. Если для выражения скорости растворения примем формулу инфильтрационной метасоматической зональности, предложенную Коржинским [9], то получим

$$\frac{\sigma}{v} = \varphi \frac{C_0 - C_1}{m}, \quad (4)$$

где  $\sigma$ —толщина слоя макропенки,  $v$ —объем раствора, просачивающегося через площадь любого сечения колонки,  $m$ —концентрация растворенных компонентов породы в единице объема,  $C_1$ —концентрация прореагировавшего раствора,  $C_0$ —концентрация воздействующего раствора,  $\varphi$ —коэффициент фильтрационного эффекта для данного компонента. Дробь в левой части уравнения представляет образуемую толщину макропенки  $\text{SiO}_2$  в результате действия единицы объема раствора, имеющего определенную концентрацию активного реагента. Она соответствует скорости растворения суммы составных частей компонентов стекловидного базальта. Правая часть уравнения представляет произведение коэффициента диффузии и градиента концентрации активного реагента.

Диффузия в указанном случае разложения базальта растворами кислот идет по закону Фика, Шукарева и других [10], согласно которому элементарная масса компонента ( $dm$ ), диффундирующая в течение времени  $dt$  через сечение пористой макропенки  $\text{SiO}_2$  ( $q$ ) объемной площадью, равной единице, выражается так:  $\frac{dm}{dt} = \frac{qD}{\sigma v} (C - m)$  или, после интегрирования,  $D = \frac{2,3 \sigma v}{t \cdot q} \log \frac{C}{C - m}$ , (5)

где  $m$ —количество породы, прореагировавшей за время  $t$  в г-мол/л,  $D$ —коэффициент диффузии,  $\sigma$ —толщина слоя пленки, через который происходит диффузия,  $q$ —площадь поверхностного раздела фаз в  $\text{см}^2$ , убывающая в зависимости от толщины слоя макропенки (берется арифметическое среднее из начальной и конечной поверхности породы)  $C$ —концентрация реагирующего раствора в объеме жидкой фазы в г-мол/л.

В таблице 3 приведены данные изменения концентрации раствора соляной кислоты в зависимости от продолжительности выщелачивания; так как характер изменения изотерм одинаковый, для расчета взяты результаты только двух изотерм.

Из данных таблицы видно, что при постепенном выщелачивании прореагировавшее количество соляной кислоты увеличивается до 5—6-го часа, т. е. эффект диффузионного торможения сказывается только после указанного периода выщелачивания, когда толщина макропенки при  $90^\circ$  доходит до одного мм и количество растворенных окислов становится 24—25 г/л, а при  $75^\circ$  соответственно—0,5 мм и 15—16 г/л, т. е. когда создается соотношение:

$$\frac{\text{концентрация различных окислов}}{\text{толщина макропенки}} = 25 \frac{\text{г/л}}{\text{мм}}$$

Это есть градиент изменения концентрации растворимых веществ че-

Таблица 3

## Изменение концентрации прореагировавшего раствора

Время выщелачивания в часах	Концентрация раствора			
	90°C		75°C	
	г/см <sup>2</sup> ч · 10 <sup>-3</sup>	г/мол/л · 10 <sup>-3</sup>	г/см <sup>2</sup> ч · 10 <sup>-3</sup>	г/мол/л · 10 <sup>-3</sup>
1	25	6,0	15,0	3
2	37,5	7,0	23,5	4
3	41,0	7,4	25,6	4,7
4	43,0	7,7	27,5	5,0
5	45,0	8,2	28,0	5,1
6	44,0	8,0	29,0	5,2
7	38,0	7,0	29,0	5,2
Среднее	41	7,4	27,0	5,10

рез каждый *мм* слоя макропенки  $\sigma$ . Он в основном зависит от кинетического уравнения диффузии, выраженного формулой

$$K = \frac{D}{\sigma} = \frac{2,3}{t} \log \frac{C}{c-m} \quad (6)$$

Найденные коэффициенты диффузии и ее скорости, в зависимости от времени просачивания реагента и толщины макропенки, приведены в таблице 4.

Таблица 4

## Изменения коэффициента диффузии и ее скорости

Время выщелачивания в часах	Коэффициенты диффузии в см <sup>2</sup> /ч.		Скорость диффузии в см <sup>2</sup> /ч. см	
	90°C	75°C	90°C	75°C
	D · 10 <sup>-3</sup>	D · 10 <sup>-3</sup>	K · 10 <sup>-3</sup>	K · 10 <sup>-3</sup>
1	0,09	0,09	3,0	4,0
2	0,07	0,06	1,4	2,3
3	0,04	0,04	0,8	1,2
4	0,04	0,03	0,6	0,8
5	0,04	0,02	0,5	0,5
6	0,05	0,04	0,5	0,6

Данные таблицы показывают, что коэффициент диффузии в начальной стадии выщелачивания не зависит от температуры выщелачивания; такая зависимость появляется лишь после истечения третьего часа выщелачивания, когда уже образовалась макропенка толщиной более 500 микрон. Это показывает, что константа диффузии в определенных пределах является функцией толщины слоя образуемой макропенки. В дальнейшем как коэффициент диффузии, так и ее скорость остаются почти постоянными и равными 0,8—0,5 · 10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup>/ч. см.

Причина такого резкого сокращения количества прореагировавшего реагента заключается, по нашему мнению, в том, что по мере выщелачивания уменьшается как концентрация реагента, так и его коэффициент активности, т. е. соотношение активной доли хлор-иона с общим количеством находящегося в растворе хлор-иона.

Дробь  $\frac{[Cl'] \text{ свободный}}{[Cl'] \text{ связанный} + [Cl] \text{ свободный}}$  постепенно уменьшается до равновесного состояния при одновременном увеличении тормозящего эффекта диффузионного слоя, в результате чего объем и степень просачивания раствора через единицу площади и единицу времени резко сокращается, доходя от  $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$  до  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$  при изотерме  $90^\circ$  и соответственно от  $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$  до  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$  при изотерме  $75^\circ$ .

Эквивпропорциональность извлечения из стекловидного базальта и образование скелетообразной макропенки  $SiO_2$  хорошо объяснима с теоретической точки зрения. Сопоставление ряда геохимических параметров и энергии диссоциации окислов стекловидного базальта (см. табл. 5) и энергии хлоридов, образующихся при выщелачивании (см. табл. 6), показывает их согласие с экспериментальными данными извлечения окислов из кремнеземистого скелета базальта. Из этих данных стано-

Таблица 5

Компоненты	Геохимические параметры катионитов [11]			Энергия диссоц. по Снью [12]	Сила простой связи в ккал. [12] при координационном числе:
	R в A°	EK	256 EK в ккал.		
Si <sup>4+</sup>	0,39	8,60	2202	425	106 4
Zr <sup>4+</sup>	0,87	7,85	1793	485	81 6
Ti <sup>4+</sup>	0,64	8,40	2151	435	61 8
Ti <sup>3+</sup>	0,69	4,65	1191	—	—
Al <sup>3+</sup>	0,57	4,95	1265	402—317	101—79 4
Fe <sup>3+</sup>	0,67	5,15	1320	—	53—67 6
Fe <sup>2+</sup>	0,83	2,12	543	194 [13]	32,2 6
Mg <sup>2+</sup>	0,65	2,00	538	222	37 6
Ca <sup>2+</sup>	1,06	1,75	448	257	32 8
K <sup>+</sup>	1,33	0,36	92	115	13 9
Na <sup>+</sup>	0,98	0,45	115	120	20 6

вится также очевидной возможность концентрации ряда окислов в тетраэдре кремнезема при постепенном выщелачивании базальта—факт, также согласующийся с нашими экспериментальными данными в отношении циркония и титана.

Известно, что для образования структурной решетки ион должен иметь координационное число 4 или меньше и прочные ковалентные связи с кислородом [12]. Это подтверждается в отношении Al<sup>3+</sup>, который замещает Si<sup>4+</sup> в структурной решетке стекла. Наши данные

Таблица 6  
 Парциальные энергии образования хлоридов\*

Компоненты	Суммарная энергия соединения в ккал/мол [11]	Парциальная энергия соединения в ккал/°% соотношения
SiCl <sub>4</sub>	2329	200
AlCl <sub>3</sub>	1280	240
FeCl <sub>2</sub>	610,4	85
MgCl <sub>2</sub>	603,8	96
CaCl <sub>2</sub>	545,5	98
KCl	164,4	
NaCl	189,4	12

подтверждают это и говорят о возможности вхождения Ti и Zr в структурную решетку стекла.

Предполагаем, что Mg<sup>+2</sup>, который также частично остается в слое макропенки кремнезема, имеет двойкий характер; часть его, которая связана с Si<sup>+4</sup>, вероятно, трудно поддается извлечению 10%-ным раствором соляной кислоты, так как при выщелачивании он в некоторой степени образует соединения типа Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]·nH<sub>2</sub>O или 2MgO·3SiO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, которые допускают в своей структуре твердые растворы гидроалюминосиликатов типа атапулгита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4,5SiO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [13] и еще более затрудняют их извлечение из структурной решетки стекла.

### В ы в о д ы

1. Взаимодействие соляной кислоты со стекловидным кусковым базальтом приводит к полному разрушению поверхностного слоя и постепенному эквивпропорциональному извлечению почти всех ингредиентов—окислов базальта, без разрушения структуры его кремнеземистого скелета.

2. По мере растворения составляющих компонентов и образования постепенно утолщающегося слоя макропенки кремнезема на ход реакции оказывают влияние диффузионное торможение, толщина макропенки, коэффициент активности кислоты и другие факторы.

3. Утолщение слоя макропенки приводит к уменьшению в 6—7 раз первоначальной скорости диффузии и растворения и в определенный момент разложение и растворение прекращаются; между активным раствором и неразложившейся поверхностью базальта образуется барьер изоконцентрационного состояния.

4. Образование слоя макропенки кремнезема и растворение составных частей базальта происходит в зависимости от времени и температуры выщелачивания параболически и имеет вид  $\sigma = k_1 t^{0.7}$  и

\* Таблица составлена на основе данных А. Е. Ферсмана [11].

$\gamma = k_2 t^{0.7}$ , где соотношение  $\frac{k_1}{k_2}$  постоянно и для изотерм 45, 60, 75 и 90° равно 1,66.

Вероятно, это соотношение  $K_0 = 1,66$  представляет удельный вес  $\text{SiO}_2$ , составляющей кремнеземистый скелет стекловидного базальта.

5. При выщелачивании стекловидного базальта возможно полное извлечение тех компонентов, которые не входят в структурную решетку стекломассы. Катионы, могущие замещать  $\text{Si}^{+4}$  в структурной решетке стекла, трудно или совсем не поддаются извлечению 10%-ным раствором соляной кислоты.

6. Неполная извлекаемость вышеуказанных катионов хорошо согласуется с их геохимическими параметрами, энергией связи и энергией диссоциации окислов, что подтверждает предположение о том, что Zr и Ti могут быть замещающими элементами в структурной решетке стекла.

Научно-исследовательский институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 10 IV 1958

Ս. Վ. Ս. Բրահամյան

## ՀԱՎԱՍԹ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱՉՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում VII-րդ: Ապակեմման բազալտի քայքայման և լուծելիության մեխանիզմի և կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Ստատիկ և դինամիկ եղանակներով ուսումնասիրված է բազալտ-ապակու քայքայելու ընդունակությունը 10%-անոց աղաթթվային լուծույթում, 45, 60, 75, և 90°-ում և 1—6, 1—21 ժամ տևողությամբ շրամշակման պայմաններում: Պարզված է, որ թթվային մշակման ժամանակ բազալտ-ապակու սիլիկահողային կմախքից համամասնական քանակով աստիճանաբար դուրս են մղվում համարյա բոլոր օքսիդները և ստացվում է չափազանց ծակոտկեն և մեծ աղսորդի ընդունակությամբ խիստ մաքուր սիլիկահողային կմախք:

Ստացված սիլիկահողային շերտի աստիճանական զարգացումը տեղի է ունենում պարաբոլիկ  $\sigma = k_1 t^{0.7}$  հավասարման տեսքով: Դուրս մղված օքսիդների գումարի փոփոխությունը ևս կատարվում է նման պարաբոլիկ օրինաչափությամբ և կարելի է արտահայտել  $\gamma = k_2 t^{0.7}$  տեսքով:

Ելնելով ստացված արդյունքներից ցույց է տրված, որ  $k_2/k_1$  հարաբերությունը հաստատուն մեծություն է և հավասար է 1,66-ի: Այս հարաբերությունը մեր կարծիքով հանդիսանում է սիլիկահողային կմախքի մաքուր սիլիկահողի տեսակարար կշիռը: Բազալտ-ապակիները մինչև 500° թրծվելուց հետո նույնպես ենթարկվում են նման քայքայման, սակայն այս դեպքում քայքայման և օքսիդների արտամղումը թրծման շերմաստիճանի բարձրացման հետ զուգընթաց դառնում է աստիճանաբար նվազող: 500°-ից բարձր

զերմաստիճաններում թրծված նմուշների նման քայքայում և օքսիդների նման համամասնական արտածում մեզ չի հաջողվել: Այդ չի հաջողվում նաև բնական բազալտների թթվային ջրամշակման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ օքսիդների արտամղման աստիճանն ավելի շատ կախված է ջերմաստիճանային գործակցից, քան նրա ջրամշակման տևողութիւնից:

Քայքայման ավելի տեական շրջանում քայքայման և օքսիդների արտամղման ընթացքի վրա սկսում է ներգործել նաև առաջացող սիլիկահեղային մակրոշերտի հաստութիւնը: Վերջինս հանդիսանում է բազալտ-ապակու քայքայման հակազդակ, մտնականդ երբ նրա շերտի հաստութիւնը հասնում է 1—2 մմ-ի:

Բազալտ-ապակիների բաղադրիչ օքսիդների համամասնական արտամղումը շատ լավ համապատասխանում է այդ օքսիդների մի շարք գեոքիմիական պարամետրներին՝ կատիոնների կոորդինացիոն կապերի, օքսիդների դիսոցման և քլորիդների առաջացման էներգիաներին: Այստեղից արվել է այն եզրակացութիւնը, որ  $Zr$  և  $Tl$ -ը ևս,  $Al$ -ի նման, հանդիսանում են սիլիկատային ապակիների կառուցվածքային ցանցում  $Si^{4+}$ -ին մասամբ փոխարինող կատիոններ:

Այս աշխատանքի պրակտիկ նշանակութիւնը կայանում է նրանում, որ բազալտները կարող են հանդիսանալ ժողովրդական տնտեսութիւն համար մի շարք արժեքավոր նյութերի ստացման անսպառ տղբուր:

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков, Сб. Строевые стекла. Госхимтехиздат, Москва, 1933; С. К. Дуброво, Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОТН, 1953, 597; 1954, 236, 244; 1955, 403, 603; К. W. Bloggat, J. Am. Cer. Soc. 34, 14 (1951); W. C. Lewengood, J. Am. Cer. Soc. 38, 178 (1955); D. S. Rowland, P. E. Corbin, J. Am. Cer. Soc. 32, 195 (1949); L. Cook, A. Andrew, J. Am. Cer. Soc. 28, 229 (1945); E. F. Dick, G. E. Lorey, R. D. Skinner, H. E. Simpson, J. Am. Cer. Soc. 34, 31 (1951); Сб. переводов из периодической иностранной литературы, Отдел техн. информ. ВНИИС МПСМ, № 4, 115, Москва, 1956.
2. Сорен, Изв. АН СССР, ОТН 1, 3 (1937).
3. S. Anderson, D. D. Kimpton, J. Am. Cer. Soc. 34, 141 (1951).
4. И. И. Китайгородский, Хим. наука и промышленность 1, 52 (1956).
5. П. П. Будников, В. П. Борзоновский, Стекло и керамика 9, 31 (1956).
6. A. D. Dani, Chem. and Industry 4, 482 (1955).
7. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 373 (1957).
8. Г. В. Куколев, Э. И. Симхович, ЖПХ, 28, 353 (1953).
9. Д. С. Коржинский, ДАН СССР 78, 95 (1951); 84, 761 (1952).
10. А. Е. Эдановский, ЖНХ 1, 1279 (1956).
11. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. III, ОНТИ, Ленинград, 1937.
12. K. Sun, J. Am. Cer. Soc. 30, 1 (1947); Сб. переводов из периодической иностранной литературы. Сб. отдела техн. информации ВНИИС МПСМ, № 2, Москва, 1955.
13. J. Stanworth, Soc. Glass Techn. g 32, 146, 150 (1948); Сб. переводов из периодической иностранной литературы. Отдел техн. информации ВНИИС МПСМ, № 3, Москва, 1955; W. Eitel, The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago Press, 1954.

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

### Химия винилацетилена

#### Сообщение XII. Присоединение диметиламина к дивинилацетиленовым углеводородам

За последнее время ацетиленовые аминосоединения получили широкое применение в синтезе разнообразных физиологически активных веществ; поэтому разработка простых методов получения ацетиленовых аминов может иметь важное значение для дальнейшего развития работ в области изыскания и синтеза новых химико-фармацевтических препаратов.

Ранее нами было показано [1], что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам с образованием соответствующих аминаоцетиленовых спиртов. Было известно также, что вторичные амины присоединяются к винилацетилену и дают диалкиламино-2-бутины [2].

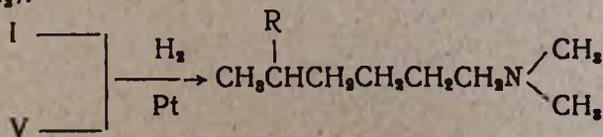
Интересно было выяснить возможность присоединения аминов к дивинилацетиленовым углеводородам, так как успешное осуществление этой реакции дало бы возможность разработать общий метод синтеза винилацетиленовых аминов. Последние могут представить не только синтетический интерес, но могут найти и практическое применение.

Оказалось, что при нагревании смеси водного раствора диметиламина и диенина в течение 30—40 часов, в закрытой ампуле, на кипящей водяной бане, происходит присоединение амина к диенину.

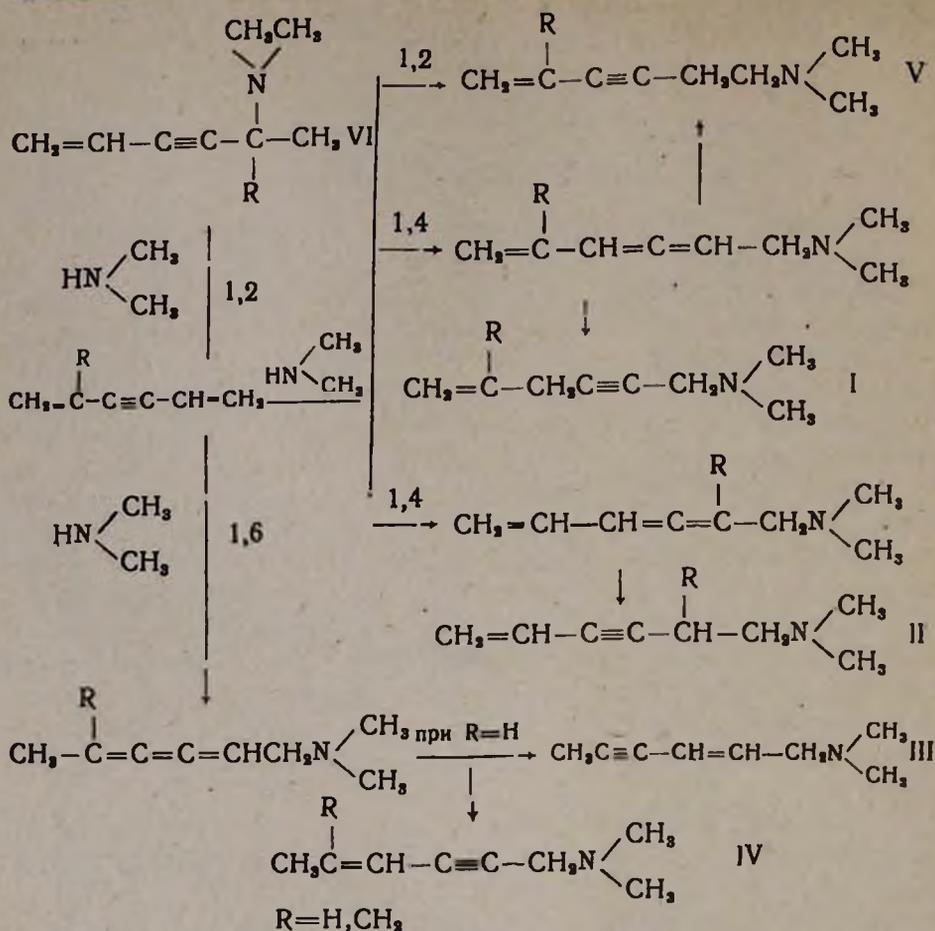
В результате присоединения одной молекулы амина к диенину, в качестве первичного продукта присоединения в положении 1,2, 1,4, или 1,6, можно ожидать образования шести аминов, приведенных на стр. 374. В действительности получают две фракции и несколько граммов высококипящей смеси продуктов, из которой выделить индивидуальное вещество нам не удалось.

Анализ высококипящей смеси показывает, что двум молям углеводорода соответствует один атом азота.

По анализу азота первая и вторая фракции представляют собою моноаминосоединения. При гидрировании в растворе спирта в присутствии платинового катализатора каждое из них поглощает три молекулы водорода и превращается в соответствующий предельный диметиламиногексан (VII, R=H) или 1-диметиламино-5-метилгексан (VII, R=CH<sub>3</sub>):



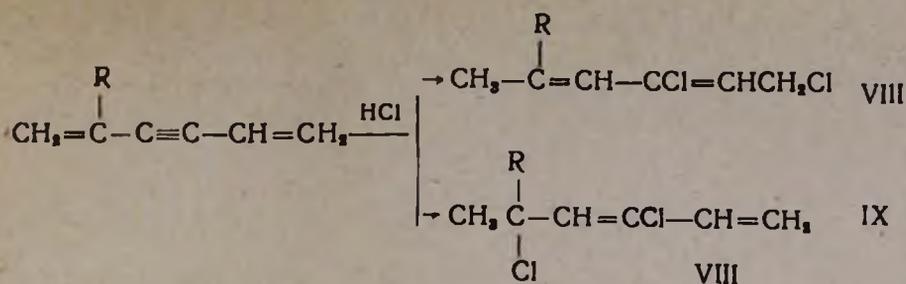
VII



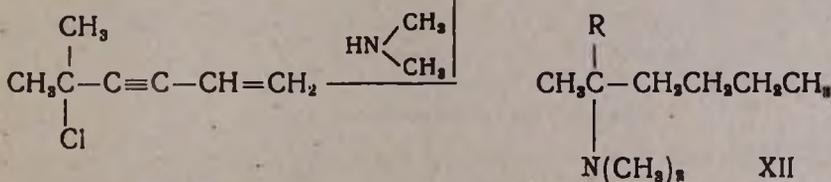
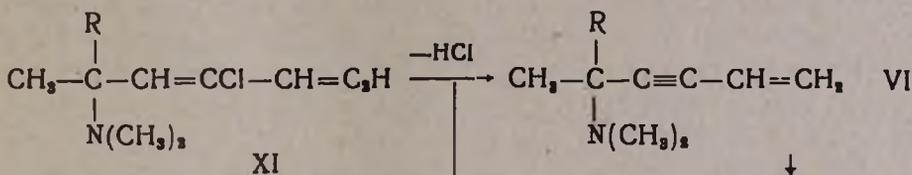
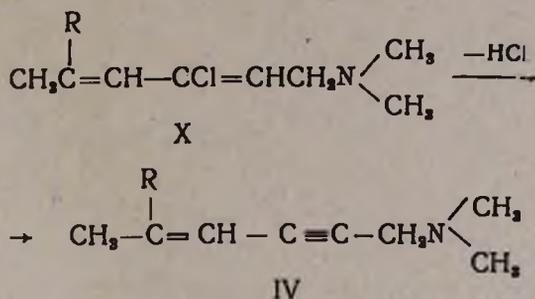
Следовательно амины присоединяются к дивинилацетиленовым углеводородам по незамещенным винильным группам таким образом, что азот становится к крайнему атому углерода. Этим исключается наличие аминов II и VI в полученных нами фракциях.

Для синтеза аминов (IV, R = H, CH<sub>3</sub>) мы решили взаимодействием дихлорида (VIII) и диметиламина получить хлорамины (X, R = H, CH<sub>3</sub>) с последующим отщеплением от них хлористого водорода. Однако при гидрохлорировании дивинилацетилена [3] и винилизопренилацетилена [4], вопреки литературным данным, были получены два дихлорида изомерного строения (VIII, IX).

Из высококипящего изомера дихлорида (VIII) и диметиламина получен 1-диметиламино-3-хлор-5-алкил-2,4-гексадиен (X), а из низкокипящего дихлорида (IX) — хлорамин (XI). Отщеплением хлористого водо-



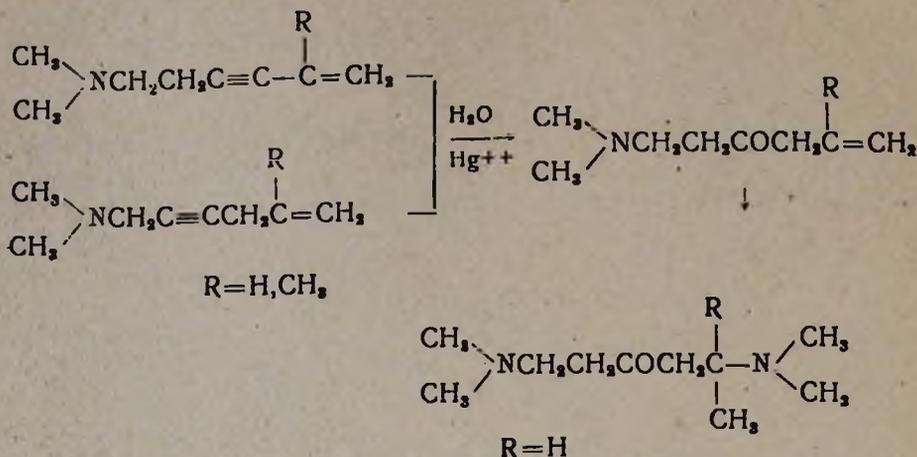
рода из этих хлораминов получены амины IV и VI ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ). Амин VI ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) синтезирован также из диметилвинилэтинилхлорметана и диметиламина и оказался идентичным с амином VI,



$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;

полученным по первому способу. Следовательно этим самым доказывается строение низкокипящих дихлоридов (IX,  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ). Наличие амина (III) отрицается следующими экспериментальными данными. При гидратации полученных аминов (I и V,  $\text{R}=\text{H}$ ) образуется неопределенный аминокетон; последний присоединяет еще одну молекулу диметиламина и превращается в синтезированный ранее в нашей лаборатории 1,5-бис-диметиламиногексан-3-он. Гидрированием 1-диметиламино-5-метил-5-гексен-3-она, полученного гидратацией аминов I и V ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ), получен известный  $\beta$ -аминокетон, константы которого совпали с литературными данными [5].

Эти данные доказывают, что тройная связь в этих аминах находится между  $\beta$  и  $\gamma$ , а в другом случае—между  $\gamma$  и  $\delta$ -углеродными атомами, так как при гидратации амина (III), в котором тройная связь находится между  $\delta$  и  $\varepsilon$ -углеродными атомами, должен получиться не  $\beta$ , а  $\varepsilon$  или  $\delta$ -аминокетон, что не подтверждается экспериментом.



При гидрировании аминов IV (R = H, CH<sub>3</sub>) они поглощают по три молекулы водорода и получаются амины VII (R = H, CH<sub>3</sub>); аналогичным образом гидрируется амин VI (R = H); при этом получен диметилгексилламин XII (R = H). Наконец при окислении моноаминов I и V (R = H) из первой фракции получены малоновая и муравьиная кислоты, а из второй—щавелевая и муравьиная; выделить при этом соответствующие аминокислоты нам не удалось.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что первая фракция действительно является аллил-ацетиленовым амином (I), а вторая—винилацетиленовым амином (V) и что, следовательно, диметиламин присоединяется к диенинам в положении—1,4.

### Экспериментальная часть

**Присоединение диметиламина к диенинам.** Смесь дивинилацетиленового углеводорода (0,25 моля) и 33%-ного водного раствора диметиламина (0,75 моля) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 30—40 часов. Избыток диметиламина удален на водяной бане в легком вакууме, остаток подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получено незначительное количество непрореагировавших диенинов. Водные растворы хлоргидратов органических оснований высалены поташем, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Получены две фракции. Первые фракции представляют собой аллилацетиленовые (I), вторые—винилацетиленовые амины (V). Константы полученных таким путем непредельных аминов приведены в таблице.

Константы синтезированных винилацетиленовых аминов

	Структурная формула	Выход		Т. кип. в °С	Давл. в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ на N в %		Т. пл. пикратата в °С
		общий	каждого амина					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	45	20	45-46	11	1,4510	0,8427	39,02	39,80	11,65 11,74	11,38	108-109
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		80	56-57	11	1,4710	0,8410	40,82	39,80	11,80 11,85	11,38	82-84
3	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	50	10	54-55	10	1,4540	0,8397	44,30	44,41	10,39 10,42	10,21	97-98
4	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		90	64-65	10	1,4750	0,8331	45,36	44,41	10,70 10,50	10,21	93-94
5	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	20		62-63	9	1,4750	0,8375	41,33	39,80	11,00 10,08	11,38	
6	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	47		69-70	12	1,4810	0,8460	45,71	44,41	9,89 10,02	10,21	116-117
7	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	24		56-58	11	1,4810	0,8492	40,65	39,80	10,98 10,85	11,38	125-126
8	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	60		68-69	11	1,4820	0,8416	46,30	44,41	10,07 9,98	10,21	67-68

*Гидрирование непредельных аминов.* 3—5 г соответствующего амина в растворе 20—25 мл этилового спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора; водорода поглотилось рассчитанное количество. При гидрировании аминов I, V ( $R=H$ ) получен диметилгексиламин, т. кип.  $128^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,416; т. пл. пикрата  $100^\circ$  [6].

Гидрированием аминов I и VI, ( $R=CH_3$ ) получены 1-диметиламино-5-метилгексан, т. кип.  $159^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4210 [7]; т. пл. пикрата  $76-77^\circ$ , не дает депрессии с заведомым образцом.

*Гидрохлорирование дивинилацетилена.* Опыт проводился известным способом [3]; из 120 г ДВА получены:

I фр.  $66-68$  при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5170, 42 г;

II фр.  $73-75^\circ$  при 11 мм,  $n_D^{20}$  1,5270, 90 г.

Первая фракция представляет собой 3,5-дихлоргексадиен-1,3. Для доказательства строения этого дихлорида, а также для синтеза амина (VII,  $R=H$ ) из него получен соответствующий хлорамины, который оказался неидентичным с хлорамином, полученным из первой фракции [8].

*Отщепление хлористого водорода от хлораминов X и XI ( $R=H$ ).* К смеси 40 мл абсолютного спирта и 0,13 моля едкого кали, при интенсивном перемешивании в течение 30 минут, было прибавлено по каплям 0,1 моля соответствующего хлорамина, затем смесь кипятилась на водяной бане в течение 3-х часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Константы полученных непредельных аминов приведены в таблице.

*Гидрохлорирование винилизопропенилацетилена* проводилось по прописи Назарова [4]. И в данном случае получают два изомерных дихлорида.

I фр.  $72-73^\circ$  при 14 мм,  $n_D^{20}$  1,4945;

II фр.  $79-80^\circ$  при 11, мм,  $n_D^{20}$  1,5110.

Действием диметиламина на эти дихлориды в отдельности получены как описано нами ранее [8], соответствующие хлорамины (X, XI,  $R=CH_3$ ). Во избежание изомеризации полученных аминов в данном случае опыты проводились в сухом эфире.

*Отщепление хлористого водорода от хлораминов X, XI, ( $R=CH_3$ ).* Опыты проводились как в случае аминов X и XI ( $R=H$ ). Константы полученных винилацетиленовых аминов приведены в таблице.

*Винилацетиленовый амин VI ( $R=CH_3$ ).* Исходный монохлорид получен известным способом [9]. 0,25 моля монохлорида и 0,6 моля амина нагревались на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После отгонки избытка амина на водяной бане в слабом вакууме остаток подкислен, нейтральные продукты экстрагированы. Водный раствор органических оснований высален поташем, экстрагирован эфиром и после осушки сульфатом магния перегнан в вакууме. С 40% выходом получен 2-диметиламино-2-метил-5-гексен-3-ин.

*Гидратация амина V (R=H).* Смесь 8 г амина, 45 мл воды, 12 г серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути перемешивалась в течение 6 часов при 65—70°. За это время маленькими порциями внесено еще 1,2 г сернокислой ртути. После охлаждения смесь нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и перегнана. Получено 5,2 г 1-диметиламино-5-гексен-3-она, т. кип. 80—105° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,4634.

*Присоединение диметиламина к 1-диметиламино-5-гексен-3-ону.* Смесь 5 г ненасыщенного аминокетона и 8 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась на водяной бане 5 часов при 60°. Получено 3,2 г 1,5-бис-диметиламиногексен-3-она [5] с т. кип. 90—94° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4570; т. пл. пикрата 146—147° (из спирта).

*Гидратация амина V (R=CH<sub>3</sub>).* 13 г амина гидратировались как описано выше. Получено 7,8 г 1-диметиламино-5-метилгексен-5-он-3. Т. кип. 70—72° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4562;  $d_4^{20}$  0,8965 MR<sub>D</sub> найдено 48,40; вычислено 49,37.

Найдено %: N 9,14; 8,80;  
C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено %: N 9,02.

При гидрировании этого аминокетона в растворе спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглотился один эквивалент водорода и получился 1-диметиламино-5-метилгексанон-3 [5]. Т. кип. 79—80° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4322; т. пл. пикрата 100°.

### В ы в о д ы

1. Установлено, что диметиламин присоединяется к дивинилацетиленовым углеводородам и получают винилацетиленовые амины.

1. Доказано, что диметиламин присоединяется к дивинилацетилену и винилизопренилацетилену в положении 1,4. Образующиеся при этом алленовые амины под влиянием избытка водного амина изомеризуются в соответствующие винилацетиленовые амины (V) и частично—в аллилацетиленовый амин (I).

3. Показано, что при гидрохлорировании дивинилацетилена и винилизопренилацетилена получают два дихлорида изомерного строения. Структура этих дихлоридов доказана превращением их, через соответствующие хлорамины, в винилацетиленовые амины и далее—насыщенные амины, которые были идентифицированы с помощью температуры плавления пикратов известных образцов.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1958

## Յ. 2. Վարդանյան և Շ. 2. Բազանյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հազարդուս XII. Դիմեթիլամինի միացումը դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններից

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված է դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների և դիմեթիլամինի փոխազդեցության ռեակցիայի ուսումնասիրությունը:

Պարզված է, որ ջրային դիմեթիլամինի և համապատասխան դիվինիլացետիլենային ածխաջրածին լառնուրդը փակ ամպուլում եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս համապատասխանորեն գոլանում են I և V չհագեցած ամինամիացությունները, որոնց կառուցվածքն ապացուցված է նախնորանց հիդրամմը՝ համապատասխան հազեցած ամինամիացությունների վերածելով, ապա՝ նրանց հիդրատացման և օքսիդացման արդյունքների ուսումնասիրությամբ:

Վերը նշված ռեակցիայի ժամանակ սպասվելիք II, III, IV, և VI, ամինամիացություններից III, IV և VI-ն ստացված են համապատասխանաբար դիվինիլացետիլենի և իզոպրոպենիլ-վինիլացետիլենի հիդրոքլորման արդյունքներին նախ միացնելով դիմեթիլամին և ապա առաջացած ամինոքլորմիացություններից պոկելով քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ: Այդ ճանապարհով ստացված արդյունքները նույնական չեն եղել դիմեթիլամինի և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների փոխազդեցության ռեակցիայից ստացված արդյունքների հետ: II և VI ամինամիացության առկայությունը ժխտված է հիդրման միջոցով:

Այսպիսով ապացուցված է, որ դիմեթիլամինը միանում է դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին 1,4 դիրքում, ընդ որում առաջանում են համապատասխան ալիլացետիլենային (I) և վինիլացետիլենային (V) ամինամիացություններ:

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Варданян, Ш. О. Бадаян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, IX, № 10, 107 (1956); Изв. АН АрмССР, СХН 10, 347 (1957).
2. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. 78, 107 (1956).
3. А. Е. Акопян, ЖПХ 27, 639 (1954).
4. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 138..
5. И. Н. Назаров, С. А. Варданян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
6. В. 4 (384).
7. В. 4 (386).
8. С. А. Варданян, С. Г. Мацоян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, IX, № 10, 29 (1956).
9. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 66..

А. Л. Мнджоян и Н. А. Бабян

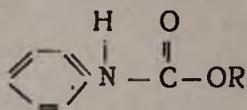
## Исследования в области аминов и их производных

### Сообщение III. Синтез метиловых эфиров некоторых алкил-*n*-алкоксибензилкарбаминовых кислот

Уретаны относятся к числу давно известных физиологически активных соединений.

Исследователи [1] склонны думать, что фармакологические свойства соединений этой группы связаны с их способностью действовать на энзиматические системы животных, чем, по-видимому, следует объяснить антагонизирующее действие [2] многих уретанов с холинэстеразой, специфичными эстеразами плазмы, кровянных телец, мозговой ткани и др.

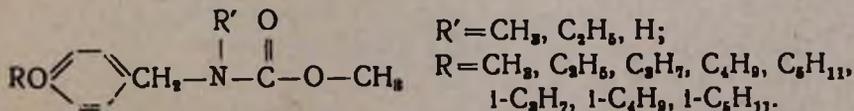
Опыт применения этилового (I) и изопропилового (II) эфиров фенолкарбаминовой кислоты при изучении роста раковых клеток у



R, I=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; II=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

мышей показывают отчетливое замедление [3]. Данные клинических испытаний [4] этилового эфира фенолкарбаминовой кислоты при неоперируемых формах рака легких показывают улучшение состояния больных.

Приведенные литературные данные вместе с имеющимися в нашем распоряжении результатами исследования *n*-алкоксибензил-, фенол-, фенолэтилбензимидазолов [5] побудили нас заняться синтезом и изучением биологических свойств метиловых эфиров *n*-алкоксибензилалкилкарбаминовых кислот,



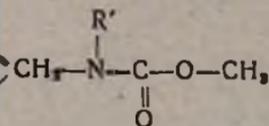
в которых изменение R и R' радикалов должно было обеспечить установление закономерностей в аспекте зависимости действия от строения препаратов.

Из способов получения уретанов нами была выбрана реакция взаимодействия метилового эфира хлоругольной кислоты с алкокси-

RO

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	67	159—160	6	1,5252
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	84	140—141	1	1,5150
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	69	180—181	9	1,5100
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	60	192—193	7	1,5090
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	70	168—169	3	1,5045
ИЗО-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	74	131—132	1	1,5160
ИЗО-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	55	182—183	4	1,5050
ИЗО-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	63	189—190	6	1,5025
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	160—161	4	1,5130
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	162—163	3	1,5090
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	179—180	1,5	1,5075
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87	165—166	2	1,5035
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	187—188	6	1,5005
ИЗО-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	143—144	2	1,5072
ИЗО-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	139—140	5	1,5038
ИЗО-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68	203—204	6,5	1,5000

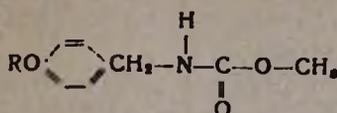
Таблица 1



d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %					
	вычис-лено	найде-но	С		Н		N	
			вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но
1,1219	56,634	57,174	63,10	62,88	7,22	7,43	6,68	7,02
1,0927	61,252	61,613	64,50	64,33	7,67	7,99	6,27	6,48
1,0689	65,870	66,393	65,82	65,94	8,01	8,21	5,90	5,89
1,0600	70,792	70,488	66,98	66,56	8,42	8,49	5,57	5,70
1,0394	75,106	75,655	67,86	67,68	8,74	8,54	5,27	5,47
1,0634	65,870	66,736	65,82	65,72	8,01	8,26	5,90	5,62
1,0476	70,488	71,153	66,98	66,82	8,42	8,45	5,57	5,80
1,0400	75,106	75,355	67,86	68,07	8,74	8,51	5,27	5,54
1,0948	61,252	61,293	64,50	64,75	7,67	7,68	6,27	6,51
1,0655	65,870	66,483	65,82	65,81	8,01	8,13	5,90	6,00
1,0547	70,488	70,941	66,98	67,21	8,42	8,08	5,57	5,69
1,0430	75,196	75,224	67,86	67,85	8,74	8,51	5,27	5,00
1,0287	79,724	79,942	68,76	68,98	9,02	9,24	5,01	4,96
1,0468	70,488	70,771	66,98	67,11	8,42	8,11	5,57	5,78
1,0392	75,196	75,580	67,86	67,54	8,74	8,70	5,27	5,61
1,0280	79,724	79,929	68,76	68,78	9,02	8,94	5,01	4,89

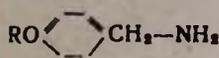
бензилалкиламины, которая проводилась в эфирном растворе, в присутствии щелочи.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ в %					
			C		H		N	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	56	79—80	61,53	61,59	6,66	6,82	7,02	7,22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	68—69	63,15	63,42	7,17	7,13	6,69	6,58
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62	73—74	64,57	64,38	7,62	7,50	6,27	6,50
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63	77—78	65,82	65,64	8,01	8,19	5,90	6,11
изо-C <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	50	64—65	66,97	66,69	8,36	8,66	5,57	5,81

Таблица 3



R	Т. кип. 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. хлоргидратов в °C	Анализ в %	
					вычислено	найдено		Cl	
								вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	110—111	10	1,5357	1,0405	40,608	41,089	227—228	20,42	20,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	129—130	18	1,5320	0,9500	45,444	45,317	134—136	18,85	18,93
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141—142	18	1,5230	1,0028	49,844	50,332	198—199	17,29	17,52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	113—114	1	1,5160	0,9858	55,659	54,927	202—203	16,38	16,47
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	150—153	30	1,5190	0,9970	49,844	50,300	256—257	17,38	17,52
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	152—153	7	—	—	—	—	135—136	15,00	15,46

Алкоксибензилалкиламины получались восстановлением соответствующих алкиламидов *n*-алкоксибензойных кислот алюмогидридом лития [6], первичные же *n*-алкоксибензиламины — взаимодействием *n*-алкоксибензилхлоридов с аммиаком в спиртовой среде в автоклаве, при температуре 50—100°. Этим способом было получено шесть алкоксибензиламинов, которые были охарактеризованы также температурами плавления своих хлоргидратов (см. табл. 3).

### Экспериментальная часть

*n*-Алкоксибензиламины были получены взаимодействием *n*-алкоксибензилхлоридов с аммиаком, взятом в 5—6-кратном избытке, в этиловом спирте, в автоклаве при 50—100°. Для этого автоклав загружался и после ночи стояния при комнатной температуре, нагревался в течение 6—8 часов при указанной температуре. По охлаждении содержимое сливалось в стакан, к нему добавлялся абсолютный эфир-

Выпавший хлористый аммоний отфильтровывался, от фильтрата почти полностью отгонялся растворитель, а к остатку добавлялся водный раствор соляной кислоты (1:1). Воднокислый слой дважды промывался эфиром и затем обрабатывался щелочью до расслоения. Эфирный экстракт высушивался над едким натром; после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Разделение перегонкой первичных *n*-алкоксибензиламинов от смеси вторичных и третичных аминов трудности не представляет ввиду значительной разницы в их температурах кипения. Выходы аминов не превышают 30%, считая на взятый *n*-алкоксибензилхлорид.

*n*-Алкоксибензиламины, обладая выраженными щелочными свойствами, легко поглощают из воздуха  $\text{CO}_2$ , превращаясь в кристаллические карбонаты.

### Метилловые эфиры *n*-алкоксибензилалкилкарбаминовых кислот

При механическом перемешивании к эфирному раствору алкоксибензилалкиламина (0,1 моля в 100 мл) одновременно по каплям прибавлялось 0,1 моля метилового эфира хлоругольной кислоты в 50 мл абсолютного эфира и через обратный холодильник—25—30%-ный раствор (0,1—0,15 моля) едкого натра. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до исчезновения кристаллического хлоргидрата амина. Эфирный слой отделялся, водный дважды промывался эфиром по 50—75 мл. Эфирный экстракт высушивался над сульфатом натрия, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме.

Результаты анализов и некоторые физико-химические константы сведены в таблицу 1. Выходы уретанов колеблются в пределах 50—88%.

Получение метиловых эфиров *n*-алкоксибензилкарбаминовых кислот осуществлялось аналогично, с той лишь разницей, что после отгонки эфира остаток выливался в кристаллизатор и когда вещество закристаллизовывалось, уретан очищался перекристаллизацией из водного спирта или легкого бензина (т. кип. 75—85°). Соединения с изоалкоксирадикалами кристаллизуются и очищаются труднее; для их очистки следует использовать указанный бензин.

Метилловые эфиры *n*-алкоксибензилалкилкарбаминовых кислот являются густыми жидкостями; как они, так и кристаллические метиловые эфиры *n*-алкоксибензилкарбаминовых кислот (таблица 2) плохо растворяются в воде, хорошо—в эфире, спирте, ацетоне.

### В ы в о д ы

1. Получен и охарактеризован 21 неописанный метиловый эфир *n*-алкоксибензил- и *n*-алкоксибензилалкилкарбаминовых кислот.
2. В качестве исходных продуктов получено взаимодействием *n*-алкоксибензилхлоридов с аммиаком в спиртовом растворе, шесть

л-алкоксибензиламинов, которые охарактеризованы также температурами плавления своих хлоргидратов. Пропокси-, изопропокси-, и изоамилоксибензиламины описываются впервые.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 17 VI 1958

Ս. Լ. ՄՅԶՈՅԱՆ և Կ. Ս. Բաբիյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III: Մի քստի ալկիլ պ-ալկոքսիբենզիլկարբամինաթուրուների մեթիլէթերների սինթեզը

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուրեթանները պատկանում են վաղուց հայտնի ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացությունների թվին: Որոշ հետազոտողներ ենթադրում են, որ այդ շարքի միացությունների ֆարմակոլոգիական ակտիվությունը պայմանավորված է կենդանիների էնզիմատիկ սխտեմների վրա նրանց ունեցած ազդեցությամբ:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ֆենիլկարբամինաթթվի էթիլ-և իզոպրոպիլէսթերների ներկայությամբ նկատելիորեն դանդաղում է մկների քաղցկեղի բջիջների աճը: Դրականության այդ տվյալները, ինչպես նաև պ-ալկոքսիբենզիլ-, ֆենիլ-, ֆենէթիլբենզիլմիդազոլների մեր հետազոտություն արդյունքները պատճառ դարձան սինթեզելու մի շարք պ-ալկոքսիբենզիլ-ալկիլկարբամինաթթուների մեթիլէսթերներ և ուսումնասիրելու նրանց բիոլոգիական հատկությունները: Այդ ուրեթանները սինթեզել ենք հիմնալին միջավայրում փոխազդեցության մեջ դնելով քլորածխաթթվի մեթիլէսթերը ալկոքսիբենզիլալկիլ ամինների հետ: Վերջիններս իրենց հերթին ստացել ենք համապատասխան ամիդների վերականգնումից լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով: Ալկոքսի-բենզիլամինները սինթեզել ենք համապատասխան բենզիլէթերները ամոնիակի հետ փոխազդեցության մեջ դնելով:

Այսպեսով սինթեզել ենք 21 նոր պ-ալկոքսիբենզիլ- և պ-ալկոքսիբենզիլալկիլ-կարբամինաթթուների մեթիլէսթերներ և 6 պ-ալկոքսիբենզիլամիններ, որոնցից 3-ը նկարագրվում են առաջին անգամ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. E. Skipper, Cancer Research 13, 545 (1953).
2. F. A. Aischulmann, A. Stempel, Американский пат. 2,493,710 (1950) [С. А. 45, 655 (1951)].
3. H. Euler, Arkiv for Kemi 6, 18, 231 (1953).
4. J. R. Sampy J. Pharmacy 128, 7, 242 (1956).
5. А. Л. Миджоян, В. Г. Африян, А. Н. Оганесян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР 18, 111 (1954).
6. А. Л. Миджоян, Н. А. Бабиан, А. А. Дөхийян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 273 (1958).

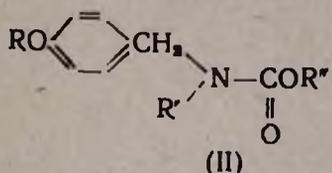
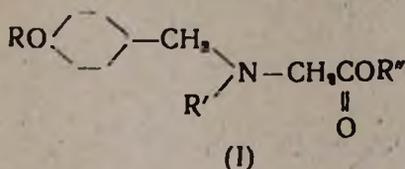
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян

## Исследования в области аминов и их производных

### Сообщение IV. Синтез эфиров фенол-, бензил- и *p*-алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот

В первом сообщении [1] был описан ряд *p*-алкоксибензилалкиламинов использованных для синтеза уретанов [2], с целью изучения их способности задерживать развитие злокачественных новообразований

Желая расширить исследования в области производных упомянутых выше вторичных аминов, мы синтезировали эфиры двузамещенных аминоксусных кислот (I) для сравнения их канцеролитических и антимиотических свойств с структурно сходными уретанами (II).



Сравнительная оценка свойств двух типов соединений позволила

бы установить значение карбамидной  $\text{>N}-\text{C}(=\text{O})\text{COR}''$  и карбалкиламин-

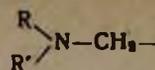
ной  $\text{>N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{COR}''$  групп при одинаковых заместителях у третичного

азота в обеспечении антимиотического и канцеролитического действия.

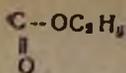
В настоящее время известны многочисленные примеры соединений как природного происхождения, так и полученных синтетическим путем, которые содержат аналогичные группировки и обладают способностью задерживать митоз клеток или рост злокачественных опухолей.

Накопление данных по изучению антимиотических и канцеролитических свойств производных двузамещенных аминов в аспекте связи между строением и действием на наш взгляд может привести к отбору селективно действующих препаратов, в которых в настоящее время нуждается практическая медицина.

Синтез двузамещенных аминоксусных кислот был осуществлен

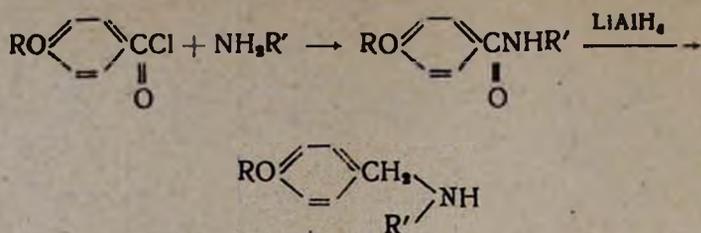


R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$n_D^{20}$	$d_D^{20}$
<chem>CH3O-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	76,0	140	3	1,0558	1,5180
<chem>CH3O-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,0	167	5	1,0429	1,5025
<chem>C2H5O-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	68,0	147—148	3	1,0394	1,5000
<chem>C2H5O-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,3	165	5	1,0269	1,4975
<chem>C2H7O-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	70,2	156	3	1,0177	1,4990
<chem>C2H7O-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,0	175	5	1,0103	1,4980
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62,0	150	3	1,0257	1,4970
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,1	170	5	1,0103	1,6020
<chem>C4H9O-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	60,8	154	3	1,0177	1,4960
<chem>C4H9O-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,0	180	5	0,9817	1,5000
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	83,0	160	3	1,0121	1,4950
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,2	174	5	0,9806	1,4550
<chem>C6H5-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	50,0	70	3	1,0675	1,5305
<chem>C6H5-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,0	134	3	1,0362	1,5285
<chem>C6H5-C6H4-CH3</chem>	CH <sub>3</sub>	53,0	112	3	1,0156	1,5000
<chem>C6H5-C6H3-CH3</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,0	130	3	0,9934	1,4940



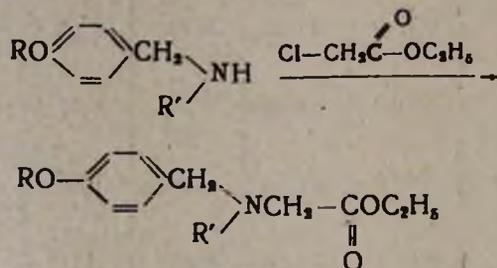
MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %					
найдеНО	вычис-лено	С		Н		N	
		найдеНО	вычис-лено	найдеНО	вычис-лено	найдеНО	вычис-лено
65,87	66,37	65,82	66,00	8,07	8,30	5,90	5,89
70,48	71,17	66,93	67,09	8,42	8,29	5,57	5,56
70,48	71,01	66,91	66,60	8,40	8,40	5,57	5,41
75,10	75,67	67,90	67,88	8,73	8,77	5,28	5,14
75,10	76,55	67,90	67,46	8,73	8,80	5,28	5,42
79,72	81,05	68,80	68,93	8,30	8,37	5,01	4,90
75,10	75,69	67,90	68,15	8,73	9,11	5,28	5,25
79,72	81,25	68,81	68,94	8,30	8,70	5,01	4,62
79,72	80,34	68,80	69,10	9,02	9,15	5,01	5,39
84,34	87,90	69,62	69,61	9,21	9,36	4,77	4,45
79,12	80,49	68,80	68,68	9,02	9,12	5,01	5,11
84,34	86,73	69,62	69,91	9,21	9,21	4,77	5,03
54,92	55,96	68,39	68,30	7,77	7,89	7,24	7,22
59,60	61,64	69,56	69,73	8,27	8,51	6,76	7,01
59,60	60,24	69,56	69,47	8,27	8,11	6,76	6,66
64,22	64,84	70,59	70,39	8,59	8,56	6,33	6,57

путем взаимодействия хлорангидридов кислот с алкиламинами и восстановлением промежуточных амидов алюмогидридом лития:



Кроме алкоксибензилпроизводных были получены также бензил-алкил- и фенилалкиламины путем восстановления алюмогидридом лития соответствующих амидов бензойной кислоты, форманилида и ацетанилида.

Амины вводились в реакцию с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты, образовавшиеся эфиры двузамещенных аминоксусных ки-



слот очищались через хлористоводородную соль.

Способы получения амидов и аминов описаны ранее [2]. В настоящей работе, в экспериментальной части, приводится синтез этилового эфира *p*-метоксибензилметиламиноуксусной кислоты, по примеру которого получены остальные представители этого ряда.

Некоторые физикохимические константы полученных эфиров сведены в таблицу.

Элементарный анализ произведен сотрудниками аналитического отдела А. А. Алоян и Р. А. Мегроян.

Для испытания биологических свойств приготовлены водные растворы, в большинстве своем некристаллизующихся, хлоргидратов и модалкилатов. Данные исследований будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*Этиловый эфир p-метоксибензилметиламиноуксусной кислоты.* 12,2 г (0,1 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола нагревают с 15,1 г (1,5 моля) *p*-метоксибензилметиламина в течение 6—8 часов. По охлаждении отсасывают выпавший в осадок хлоргидрат *p*-метоксибензилметиламина и фильтрат об-

рабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделяют бензольный слой, промывают его водой и присоединяют к основному продукту; последний насыщают карбонатом натрия, приливают 2—3 мл 10%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отделяют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

### В ы в о д

Для испытания канцеролитических и антимиотических свойств синтезировано 16 этиловых эфиров фенил-, бензил-, *n*-алкоксибензил-алкиламиноуксусных кислот, не описанных в литературе.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 25 VI 1958

Ս. Լ. ՄՅԵՈՅԱՆԸ, Վ. Գ. ԱՅԻՐԻԿՅԱՆԸ և Ա. Զ. ԴՈՒԻԿՅԱՆԸ

## ՀԵՏԱՀՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV: Ֆենիլ-, բենզիլ-, և *n*-ալկոքսիբենզիլալկիլամինաքացախակաճ բրուների էսթրների սինթեզը

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդումներից մեկում [1] նկարագրված են ալ-ալկոքսիբենզիլալկիլամիններից ստացված մի շարք ուրեթաններ, որոնց ստացման հիմնական նպատակն է ուսումնասիրել այդ միացությունների հակամիտոտիկ և կանցերոլիտիկ հատկությունները:

Ծանկանալով պարզել ուրեթանային խմբի առանձնահատկությունն այս շարքի նյութերի մեջ, մենք նպատակ դրինք ոչ միայն համեմատել նրանց բիոլոգիական հատկությունները ելանյութ բարդ ամինների հատկությունների հետ, այլև սինթեզել այդ նույն ռադիկալները պարունակող այնպիսի երկտեղակալված ամինաքացախաթթուների էսթերներ, որոնք իրենց կառուցվածքով տարբերվեին համապատասխան ուրեթաններից ամինային և կարբոնիլային խմբերի արանքում կանգնած մեթիլենային խմբով:

Այդ հնարավորություն կտար համեմատելու բաղադրությունը շատ մոտ, բայց քիմիական հատկություններով իրարից հեռու նյութերի հատկությունները նամանավանդ, որ բջիջների բաժանումը կամ չարորակ տարբեր ուռուցքների աճը կանխելու ունակություն ցույց տված ինչպես բնական, այնպես էլ սինթետիկ միացությունների շարքում կան նմանորինակ ամինային, ամինաթթվային, ամիդային (ուրեթանային) խմբեր:

Ստացված երկտեղակալված ամինաքացախաթթուների էսթերների մի քանի հատկությունները բնորոշող տվյալները բերված են աղյուսակում:

Մեզ թվում է, որ նմանորինակ ուսումնասիրությունների միջոցով կու-

տակրած տվյալները պետք է որ նախադրյալներ ստեղծեն ընտրողական ազգացուցիչուն ունեցող պրեպարատներ ստանալու համար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

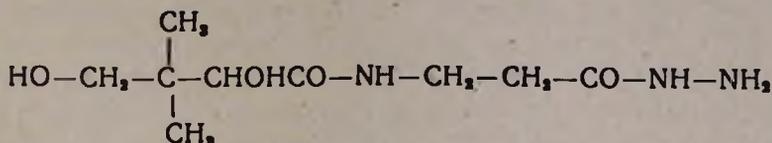
1. Ա. Լ. Մյճոյան, Ն. Ա. Բաբյան, Ա. Ա. Դոխյան, *Изв. АН АрмССР*, XH 11, 273 (1958).
2. Ա. Լ. Մյճոյան, Ն. Ա. Բաբյան, *Изв. АН АрмССР*, XH 11, 351 (1958).

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. Н. Оганесян

## Исследования в области аминов и их производных

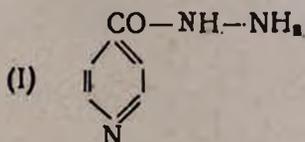
Сообщение V. Гидразиды некоторых *l*-алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот как возможные противотуберкулезные средства

За последние годы в области химиотерапии туберкулеза привлекают внимание исследования, проведенные с гидразидами органических кислот и их производными. Еще в 1945 г. Мединаветиа и сотрудники [1] на примере гидразида пантотеновой кислоты



показали возможность использования этого класса веществ в качестве бактериостатических средств.

Фокс [2], при осуществлении синтеза тиосемикарбазона изоникотиновой кислоты, с целью сравнения его туберкулоостатической активности с тиосемикарбазоном никотиновой кислоты, получил в качестве промежуточного продукта гидразид изоникотиновой кислоты — изониазид (I); испытания последнего обнаружили высокую туберкулоостатическую



активность этого вещества. Так был найден один из наиболее мощных в настоящее время противотуберкулезных препаратов, который заложил основу для широких исследований по синтезу гидразидов и гидразидо-гидразонов самых различных структур.

Буйнов, Черткова [3] и др. [4] показали, что под действием этих препаратов микробные клетки, претерпевая ряд морфологических изменений, нередко подвергаются лизису.

Изучение зависимости между строением и противотуберкулезным действием ароматических изоникотиноилгидразонов, тиосемикарбазонов и прочих соединений показало, что они характеризуются нали-

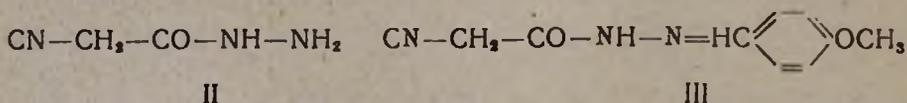
чием  $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{N}=\text{C}-$  группировки, которая по мнению некото-

рых авторов способствует бактериостатической активности по отношению к ВК и лучшей переносимости препаратов.

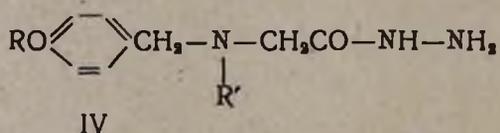
Хотя на сегодня отсутствуют веские данные, доказывающие правильность этой гипотезы, исследования в области гидразидов и их производных, с нашей точки зрения, должны быть организованы в широком аспекте, так как сила действия изониазида на туберкулезную палочку позволяет предполагать, что это вещество принимает участие в биохимическом обмене микроба и, по всей вероятности, играет роль антиметаболита.

Какими группами изониазид и его гидразоны конкурируют с жизненно важными факторами бактерий—одной только  $O=C-NH-N=C-$  группировкой или еще и  $\gamma$ -пиримидильным остатком—пока неизвестно, ибо изученные на сегодня гидразиды и их гидразоны по своему действию настолько разнообразны, что не дают права утверждать о специфичности только одной гидразида-гидразонной группы.

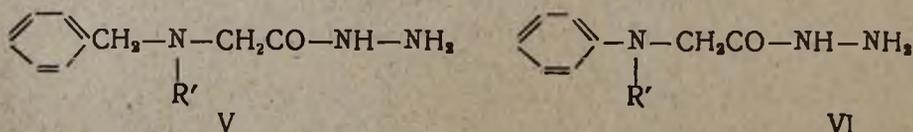
Из описанных гидразидов обращает на себя внимание синтезированный Клоса [5] гидразид циануксусной кислоты (II), который по противотуберкулезной активности превосходит изониазид, но по сравнению с ним менее токсичен. Автором получен также ряд активных гидразонов и, в том числе, *p*-метоксибензилидентгидразон (III).



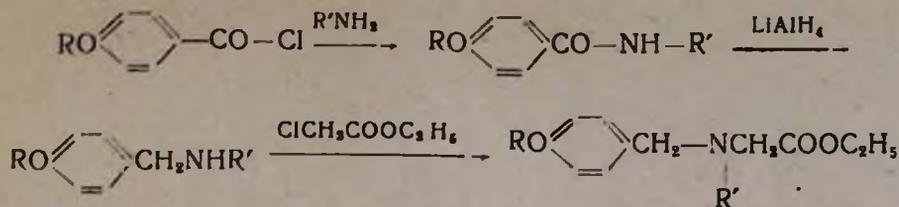
Исходя из этих данных, нам представлялся интересным синтез гидразидов двузамещенных аминоксусных кислот (IV), в которых одним из заместителей являются *p*-алкоксибензильные остатки:



Для выяснения роли алкоксильных групп в противотуберкулезной активности полученных соединений был синтезирован бензильный аналог (V), а также родственные им по строению гидразиды *N*-алкилфениламиноуксусных кислот (VI)



Необходимые вторичные амины [6], а также этиловые эфиры двузамещенных аминоксусных кислот [7] получены описанными в предыдущих сообщениях методами по схеме



Восстановлением алкиламидов бензойной кислоты алюмогидридом лития получены бензилалкиламины, а из форманилида и ацетанилида—фенилалкиламины, которые приведенным выше путем были переведены в этиловые эфиры двузамещенных аминоксусных кислот.

Взаимодействием всех промежуточных эфиров с гидразин-гидратом получено 16 впервые описываемых нами гидразидов, некоторые физикохимические константы которых сведены в таблицу. Для проведения биологических испытаний получены их хлоргидраты, оказавшиеся гигроскопичными.

Исследование противотуберкулезных свойств полученных соединений, проведенное в отделе химиотерапии нашего института Л. Д. Журули показало, что вещества этого ряда не обладают высокой активностью.

Элементарный анализ произведен сотрудниками аналитического отдела С. Н. Тонаканян и А. А. Алоян.

### Экспериментальная часть

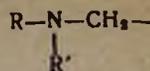
*Гидразид *p*-метоксибензилметиламиноуксусной кислоты.* Раствор 0,04 моля этилового эфира *p*-метоксибензилметиламиноуксусной кислоты и 0,05 моля гидразин-гидрата в 50 мл абсолютного этанола кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 16 часов, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

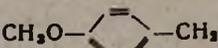
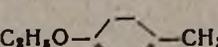
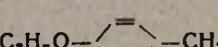
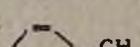
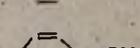
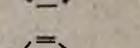
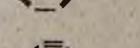
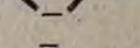
*Хлоргидрат гидразида *p*-метоксибензилметиламиноуксусной кислоты.* К эфирному раствору гидразида, при перемешивании, приливают эфирный раствор хлористого водорода до слабо кислой реакции на лакмус. Осаждается хлоргидрат, который отсасывают и тщательно промывают сухим эфиром.

Все остальные приведенные в таблице гидразиды и их хлоргидраты синтезированы аналогичным образом.

### В ы в о д

Синтезировано, с целью изучения противотуберкулезных свойств, 16 гидразидов *p*-алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот, не описанных в литературе.



R	R'	Выход в %	Т. кип. или пл. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
	CH <sub>3</sub>	55,1	200	3	1,1523	1,5550
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56,0	208—209	3	1,1098	1,5390
	CH <sub>3</sub>	50,0	175	3	1,1085	1,5310
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,0	160	3	1,0662	1,5190
	CH <sub>3</sub>	45,0	190	3	1,0851	1,5310
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,0	205	3	1,0803	1,5340
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-  *	CH <sub>3</sub>	44,5	180	3	—	—
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74,4	210—212	6	1,0896	1,5290
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-  **	CH <sub>3</sub>	46,0	203	3	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59,0	200	3	1,0550	1,5280
<i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O- 	CH <sub>3</sub>	47,0	198	3	1,0606	1,5235
<i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,6	212	3	1,0467	1,5245
 *	CH <sub>3</sub>	83,9	97	—	—	—
 *	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,1	89	—	—	—
	CH <sub>3</sub>	80,0	170	3	1,1217	1,4515
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,0	180	3	1,0861	1,5430

\* Продукт кристаллизуется.

\*\* Ввиду вязкости определить молекулярную рефракцию не удалось.

МРД	А н а л и з в %						Т. пл. хлоргид- ратов	
	С		Н		N			
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
62,01	62,24	59,19	58,99	7,67	7,61	18,82	19,03	107
66,63	66,98	60,73	61,01	8,05	7,75	17,69	17,98	116
66,63	66,23	60,73	60,54	8,07	8,14	17,70	17,43	98
71,25	71,54	62,13	62,03	8,40	8,34	16,73	16,70	100
71,25	71,65	62,13	62,18	8,42	8,37	16,72	16,91	105
75,86	76,34	63,39	63,73	8,68	8,61	15,85	15,59	115
—	—	62,13	61,99	8,42	8,50	16,72	16,66	130
74,60	75,10	63,39	63,39	8,68	8,83	15,85	15,96	127
—	—	63,41	63,61	8,72	8,93	15,83	15,81	75
80,48	81,53	64,48	64,63	9,02	9,14	15,05	15,05	85
75,86	76,48	63,41	63,56	8,72	8,84	15,83	15,71	190
81,33	81,73	64,51	64,67	8,96	8,83	15,05	15,12	129
—	—	60,32	60,10	7,31	7,53	23,44	23,14	ГМГ.
—	—	62,16	62,21	7,83	7,75	21,66	21,36	137
48,34	46,43	62,16	62,09	7,83	7,80	21,66	21,52	ГМГ.
60,15	60,50	63,76	63,73	8,26	8,29	20,26	20,16	103

CO—NH—NH—OC

Ս. Լ. ՄՆՁՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ և Ս. Ն. ՀՈՎԽԱՆՆԻՍՅԱՆ

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V: Մի քանի պ-ալկոքսիբենզիլամինաբացախաբբուենների հիդրազիդները որպես հնարավոր հակատուբերկուլյոզային միջոցներ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վերջին տարիների ընթացքում տուբերկուլյոզի քիմիաթերապիայի բնագավառում հատուկ ուշադրության էն արժանացել օրգանական թթուների հիդրազիդների և նրանց ածանցյալների ուսումնասիրությունները: Բացի ժամանակակից ամենաակտիվ հակատուբերկուլյոզային պրեպարատներից մեկից՝ իզոնիազիդից (I) (իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդ), այս շարքի միացություններից ուշադրության արժանի է Կլոսայի սինթեզած ցիանքացախաթթվի հիդրազիդը (II), որն ալելի ակտիվ է, քան իզոնիազիդը և այդ թթվի պ-մեթօքսիբենզիլիդեն հիդրազոնը (III):

Հետաքրքիր էր սինթեզել ալնպիսի երկտեղակալված ամինաքացախաթթուների հիդրազիդներ, որոնց մեջ ազոտի մոտ կանգնած լինելու պ-ալկոքսիբենզիլ ռադիկալ: Ստացված միացությունների մեջ ալկոքսիմաբերի դերը պարզելու նպատակով հետաքրքիր էր սինթեզել նաև նրանց բենզիլային անալոգը և վերջինիս հոմոլոգ ֆենիլային ածանցյալը:

Այդ միացությունների սինթեզի համար անհրաժեշտ երկրորդային ամիններ ստացել ենք պ-ալկոքսիբենզոական թթուների քլորանհիդրիդների և առաջնային ամինների փոխազդեցությամբ տառաչացած ամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնելով: Այդ ամինների և քլորքացախաթթվի էսթերի փոխազդեցությամբ ստացել ենք փոխարինված ամինաքացախաթթուների էթիլէսթերներ. վերջիններս և հիդրազինհիդրատի փոխազդեցությամբ՝ համապատասխան հիդրազիդներ: Նույն կերպ ստացել ենք նրանց բենզիլային և ֆենիլային անալոգները: Սինթեզված և նկարագրված են ընդամենը 16 նոր հիդրազիդներ, որոնց ֆորմուլաները և որոշ ֆիզիկաքիմիական հաստատունները բերված են աղյուսակում:

Բիոլոգիական հասկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ստացված են նրանց քլորաչրածնական ազերը: Նախնական փորձարկումները ցույց են տալիս, որ այդ ազերը հակատուբերկուլյոզային բարձր ակտիվություն չունեն:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Madinavelia, R. Swain, Biochem. J. 39, 85 (1945).
2. Fox, J. Org. Chem. 17, 5:5 (1952).
3. Н. Н. Буйнов, Э. Н. Черткова, Тезисы докладов научной сессии Свердловского областного н. и. туберк. и-та, Свердловск, 1953, стр. 13.
4. E. M. Brieger, V. E. Cosslett, Nature 171, № 4344, 211, (1953).
5. J. Kloss, Arch. pharmac. 287, 302 (1951) [С. А. 14690 g. (1957)].
6. А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, А. А. Дохикян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 273 (1958).
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 287 (1958).

В. Д. Азатян и Г. Т. Есаян

## Исследования в области эфиров сульфокислот

### Сообщение IV. Синтез *п*-хлорфениловых эфиров некоторых алифатических сульфокислот

В то время как галоидопроизводные фениловых эфиров ароматических сульфокислот исследованы достаточно подробно и некоторые из них, как известно, уже нашли применение в сельском хозяйстве в качестве акарицидов, аналогичные эфиры алифатических сульфокислот остаются почти неисследованными.

Нам показалось интересным просинтезировать ряд *п*-хлорфениловых эфиров алифатических сульфокислот для испытания их на акарицидно-инсектицидную активность.

Для синтезов этих эфиров мы исходили из хлорангидридов соответствующих алифатических сульфокислот и фенола. Полученные фениловые эфиры затем хлорировались по методу, предложенному Вольфсон, Мельниковым и др. [1] для фениловых эфиров метансульфокислоты- и ряда ароматических сульфокислот. Желаемые *п*-хлорфениловые эфиры были получены с выходами 72—87%, теоретического количества.

Образцы просинтезированных соединений были переданы в Институт земледелия МСХ АрмССР. По предварительным данным лабораторных испытаний некоторые из них показали высокую акарицидную активность. Подробные данные биологических испытаний будут сообщены позже.

### Экспериментальная часть

Для получения исходных хлорангидридов соответствующие алкантиоцианаты, а также хлористоводородные соли тиомочевины с 1,3-дихлорбутеном-2 и хлористым бензилом [2] хлорировались в водной среде [3].

*Фениловые эфиры алифатических сульфокислот.* В литературе описаны методы получения эфиров сульфокислот в присутствии пиридина и едких щелочей, а также поташа в среде ацетона и другие.

Фениловые эфиры мы получали взаимодействием эквимолекулярных количеств фенола, 10%-ного водного раствора едкого натра и соответствующих сульфохлоридов, прибавляемых по частям, при энергичном взбалтывании реакционной смеси в течение одного часа. Реакция экзотермическая. Водный слой экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к эфирному слою; последний трижды промывал-

$\text{RSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 

Таблица 1

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давл. в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ на S в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{C}_2\text{H}_5^*$	83,9	—	156,5—7,5	15	—	—	—	—	—	—
$\text{н-C}_2\text{H}_7$	74,2	—	183—185	36	1,5070	1,1896	50,09	49,861	16,18	16,01
$\text{н-C}_4\text{H}_9$	83,23**	—	166—166,5	10	1,50115	1,15733	54,564	54,479	15,25	14,964
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	73,0	—	166—167	15	1,5030	1,15755	54,72	51,479	15,45	14,964
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$	55,22***	—	184—186	10	1,5341	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	83,9	81—82	—	—	—	—	—	—	13,41	12,91

\* В литературе т. кип. не указана [4].

\*\* В среде пиридина 49,4%, в среде ацетона в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  58,55%.

\*\*\* Этот эфир ранее был получен с выходом 49,3% в среде бензола в присутствии KOH [5]; т. кип. 171—172° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,5330

 $\text{RSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ 

Таблица 2

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давл. в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ в %			
							найдено	вычислено	Cl		S	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{C}_2\text{H}_5$	87,4	—	163—166	10	1,5306	1,3715	49,75	50,11	16,59	16,06	14,25	14,53
$\text{н-C}_2\text{H}_7$	75,4	—	166—167,5	7,5	1,5338	1,3625	53,533	54,728	—	—	13,16	13,66
$\text{н-C}_4\text{H}_9$	80,0	—	186—189	7,0	1,5165	1,2543	59,944	59,346	14,53	14,26	12,94	12,89
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	84,0	—	185—186	17	1,5174	1,2594	59,79	59,346	14,67	14,25	13,21	12,89
$\text{CH}_2\text{Cl}=\text{CHCH}_2$	72,2	—	189—192*	9	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	70	85—86	221—225	8	—	—	—	—	—	12,54	11,44	11,34

\* Полученный ранее из *п*-хлорфенола эфир имел т. кип. 180—184° при 4 мм [5]. Нами выделена также фракция, кипящая при 180—185°/9 мм;  $n_D^{20}$  1,5360, по-видимому являющаяся низкокипящим геометрическим изомером.

ся слабым раствором щелочи для удаления непрореагировавшего фенола, затем водой, сушился над безводным хлористым кальцием и после удаления эфира разгонялся в вакууме.

Для сравнения фениловый эфир *n*-бутансульфокислоты был приготовлен также в среде пиридина и ацетона в присутствии поташа. При этом выходы эфиров в обоих случаях оказались значительно ниже, чем при первом методе.

Полученные эфиры и их некоторые константы приведены в таблице 1.

*Хлорфениловые эфиры* готовились хлорированием 15—35 г фениловых эфиров при нагревании на кипящей водяной бане в присутствии следов иода, до прибавления веса эфиров чуть больше, чем это требуется по теории. Продукт хлорирования затем подвергался разгонке в вакууме.

Полученные *n*-хлорфениловые эфиры и некоторые их константы приведены в таблице 2.

### В ы в о д ы

1. Просинтезировано шесть фениловых эфиров: этан-, *n*-пропан-, *n*-бутан-, изо-бутан-, 3-хлорбутен-2- и бензилсульфокислот для получения из них *n*-хлорпроизводных. Эфиры *n*-пропан-, *n*-бутан- и изо-бутансульфокислот описываются впервые. Выходы эфиров составляют 73—83% теоретического количества.

2. Хлорированием полученных фениловых эфиров алифатических сульфокислот при 100°, в присутствии следов иода, получены *n*-хлорзамещенные эфиры с выходом 70—87% теоретического количества. Все *n*-хлорфениловые эфиры, кроме эфира  $\gamma$ -хлоркаотилсульфокислоты также описываются впервые.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 VII 1957

### Վ. Դ. Ազատյան և Լ. Յ. Եսայան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՔՍՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV: Մի քանի ալիֆատիկ սուլֆոքսոնների  $\alpha$ -քլորֆենիլային էսթերների սինթեզի

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մինչդեռ արոմատիկ սուլֆոքսոնների ֆենիլային էսթերների հալոգենային ածանցյալներն ուսումնասիրված են բավականին մանրամասն կերպով և նրանցից մի քանիսն արդեն գործադրվում են գլուղատնտեսության մեջ որպես տիղասպան նյութեր (ակարիցիդներ), ալիֆատիկ սուլֆոքսոնների համանման էսթերները անցել են համարյա չուսումնասիրված:

Մենք հետաքրքիր համարեցինք սինթեզել ալիֆատի էսթերներ՝ նրանց տիղասպան-միջատասպան ակտիվությունը փորձարկելու նպատակով: Համա-

պատասխան ալիֆատիկ սուլֆոթթուների քլորանհիդրիդներից և ֆենոլներից սինթեզել ենք ֆենիլալին էսթերներ, ապա նրանց քլորել ենք 100°-ում, լողի հետքերի ներկալությամբ: Ցանկալիալ--քլորֆենիլալին էսթերների կլբերը կազմել են տեսականի 73—87%֊ը:

Մինթեզած միացությունների նմուշները հանձնված են Հալիական ՍՍՌ Գյուղատնտեսության մինիստրության Երկրագործության ինստիտուտին. լաբորատորական փորձարկումների նախնական տվյալների համաձայն էսթերներից մի քանիսը տիզասպան բարձր ակտիվություն են ցույց տվել: Փորձարկման մանրամասն տվյալները կհրապարակվեն առանձին:

Մինթեզել ենք վեց ֆենիլալին էսթերներ, որոնցից ն-պրոպան-, ն-բուտան-, և իզո-բուտանսուլֆոթթուների էսթերները գրականության մեջ նկարագրվում են առաջին անգամ:

Պատրաստած բոլոր էսթերների քլորումով ստացել ենք պ-քլորտեղակալված էսթերներ, որոնցից էթան-, ն-պրոպան-, ն-բուտան-, իզո-բուտան- և բենզիլսուլֆոթթուների էսթերները նույնպես նկարագրվում են առաջին անգամ:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Я. Мельников, И. М. Рублева, ЖОХ 26, 2579 (1956).
2. A. Claus, Ann. 179, 145 (1875); Stevens, J. Chem. Soc. 81, 79 (1912); H. Lecher, Ann. 438, 169 (1924); 445, 35, 7 (1925); C. Ziegler, J. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ VI, № 5—6, 107 (1953).
3. T. B. Johnson, I. B. Duglass J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939); T. B. Johnson J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 58, 1348 (1936); J. M. Sprague, T. B. Johnson J. Am. Chem. Soc., 59, 1837, 2439 (1937); C. Ziegler J. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Science, 83, 528 (1938).
4. D. Klatann, Ann. 583, 63 (1953).
5. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 277 (1957).



## Общая и физическая химия

<i>М. В. Дарбинян, А. С. Бурназян</i> —Термодинамика реакции восстановления окислов магния и кальция карбидом алюминия . . . . .	301
<i>Т. В. Крмоян, Г. И. Микаелян</i> —Адсорбционные свойства моносилката кальция . . . . .	307
<i>К. А. Костанян, С. О. Налчаджян</i> —О электропроводности расплавленных стекол . . . . .	317

## Неорганическая и аналитическая химия

<b><i>В. В. Лебединский</i></b> , <i>С. Н. Авакян</i> —Получение и исследование монопирридиновых комплексных соединений галогенидов кадмия . . . . .	321
<i>А. В. Абрамян</i> —Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта. Сообщение VII. Изучение кинетики и механизма разложения и растворения стекловидного базальта . . . . .	327

## Органическая химия

<i>С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян</i> —Химия винилацетилена. Сообщение XII. Присоединение диметиламина к дивинилацетиленовым углеводородам . . . . .	343
<i>А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабаян</i> —Исследования в области аминов и их производных. Сообщение III. Синтез метиловых эфиров некоторых алкил- <i>n</i> -алкоксибензилкарбаминновых кислот . . . . .	351
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян</i> —Исследования в области аминов и их производных. Сообщение IV. Синтез эфиров фенил-, бензил-, и <i>n</i> -алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот . . . . .	357
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Огансян</i> —Исследования в области аминов и их производных. Сообщение V. Гидразиды некоторых <i>n</i> -алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот как возможные противотуберкулезные средства . . . . .	363
<i>В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение IV. Синтез <i>n</i> -хлорфениловых эфиров некоторых алифатических сульфокислот . . . . .	369