

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԿԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գիտ. ջարտուղար), Ա. Հ. Ալյուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Բառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանգեյյան, Ա. Լ. Մեղոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

*Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:*  
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

ВФ 00416

Заказ 339

Изд. 1930

Тираж 600

Сдано в набор 10/XII 1960 г. Подписано к печати 10/II 1961 г.  
Объем 5,57 печ. л.

Типография Издательства АН АрмССР, Ереван. Барекамутян, 24.

УДМЭН

М. М. Дубинин

## Теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов

В современной технике все более широкое применение приобретают сорбционные методы для разделения газовых смесей, тонкой очистки и осушки газов, рекуперации паров летучих растворителей, очистки растворов и т. п. Большинство из них основано на физической адсорбции газов, паров и растворенных веществ. Среди обширного ассортимента промышленных адсорбентов важное значение имеют пористые углеродные адсорбенты—активные угли, адсорбционные свойства которых в зависимости от пористой структуры исходных органических материалов, метода и условий активирования могут изменяться в весьма широких пределах.

Именно эта особенность активных углей приводит к обилию типов и марок углей, выпускаемых многими фирмами капиталистических стран. Однако зарубежный опыт является мало показательным, так как в ряде стран конкурирующие фирмы производят близкие по свойствам образцы активных углей. Принципиально важным является научное обоснование необходимых типов и минимального числа марок активных углей в пределах каждого типа, которые целесообразно производить с целью удовлетворения потребностей сорбционной техники. Естественно, что решение такой задачи возможно на основе рациональной теории физической адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах.

На протяжении последних 10—15 лет в Лаборатории сорбционных процессов Института физической химии АН СССР были выполнены обширные исследования адсорбционных свойств и пористой структуры углеродных адсорбентов, явившиеся основой для создания потенциальной теории адсорбции газов и паров для адсорбентов с энергетически неоднородной поверхностью [1—4]. Теория устанавливает связь адсорбционных свойств активных углей с их микропористой структурой и приводит к уравнениям адсорбции, количественно описывающим адсорбционные равновесия в широких интервалах температур и давлений как в докритических областях, т. е. для парообразного состояния веществ, так и в закритических областях, когда адсорбируемые вещества являются газами.

Для решения поставленной задачи достаточно воспользоваться основами представлений о пористой структуре активных углей и основными идеями потенциальной теории адсорбции применительно к простейшему случаю адсорбции веществ в парообразном состоянии. Далее

мы ограничим нашу задачу рассмотрением активных углей только как адсорбентов и не будем касаться их применения в качестве основы для катализаторов.

Согласно нашим исследованиям, активные угли характеризуются полимодальным распределением объема пор по размерам. На графике рисунка 1 приведена дифференциальная кривая пористости для одного из изученных образцов.

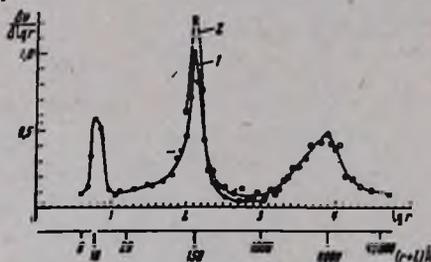


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения объема пор активного угля по эффективным радиусам ( $v$  см<sup>3</sup>/г,  $\text{Å}$ ).

Различными значками изображены практически совпадающие результаты, полученные разными методами — сорбционными и по вдавливаю ртути. Полимодальный характер распределения свидетельствует о том, что активный уголь содержит различные типы пор [5].

Наиболее мелкими порами активных углей являются микропоры. Их эффективные радиусы обычно не превышают  $10 \text{ Å}$ , и объем заключается в пределах  $0,2-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Но по причине малости размеров пор расчетная величина их удельной поверхности достигает  $500-900 \text{ м}^2/\text{г}$ . Более крупные по размерам переходные поры с эффективными радиусами в десятки и сотни  $\text{Å}$  в большинстве случаев представлены в активных углях в небольших объемах, около  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ . Их удельная поверхность выражается десятками  $\text{м}^2/\text{г}$ . И, наконец, наиболее крупные поры активных углей, или макропоры, с эффективными радиусами порядка тысяч  $\text{Å}$  характеризуются объемами в  $0,2-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  и очень малой удельной поверхностью, обычно заключающейся в пределах  $0,5-2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Из сопоставления величин удельных поверхностей активных углей можно сделать вывод о том, что для адсорбции основное значение имеет микропористая структура активных углей. Переходные и макропоры служат в адсорбционном процессе транспортными артериями, делающими легко доступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен или гранул активного угля.

Для физической адсорбции, обязанной проявлению дисперсионных сил, что типично для аполярных углеродных адсорбентов, характерно существенное влияние на адсорбируемость веществ микропористой структуры адсорбентов. В микропорах углей, размеры которых по порядку величин сравнимы с размерами адсорбируемых молекул, создаваемые противоположными стенками поля адсорбционные силы перекрываются. В результате в микропорах происходит повышение как энергии адсорбции, так и адсорбционных потенциалов, т. е. дифференциальной мольной работы, совершаемой адсорбционными силами. Такие адсорбенты нами были отнесены к первому структурному типу

[2]. Для адсорбентов второго структурного типа с более крупными микропорами практически отсутствует эффект повышения адсорбционных потенциалов, и по адсорбционным свойствам они отличаются от непористых углеродных адсорбентов главным образом по причине различия в удельных поверхностях [2].

Количественной характеристикой поля адсорбционных сил в потенциальной теории адсорбции является распределение объемов адсорбционного пространства  $W$  по адсорбционным потенциалам  $\epsilon$ . Эти распределения по-разному выражаются для адсорбентов первого и второго структурных типов. Очевидно, что в первом случае по причине повышения адсорбционных потенциалов, зависящего от размеров микропор, функция распределения будет являться отражением распределения собственно объема микропор по размерам.

На основании теоретических соображений и экспериментальных данных нами были получены следующие уравнения распределения, или характеристические уравнения:

$$W = W_0 e^{-\frac{\epsilon^2}{\beta}} \quad (1)$$

— для активных углей первого структурного типа

$$\text{и} \quad W = W'_0 e^{-\frac{m \cdot \epsilon}{\beta}} \quad (2)$$

для активных углей второго структурного типа. В этих уравнениях  $W_0$  и  $W'_0$  — предельные объемы адсорбционного пространства, причем для активных углей первого структурного типа предельный объем адсорбционного пространства  $W_0$  выражает объем микропор, так как адсорбция происходит в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства. Коэффициенты  $\beta$  учитывают природу адсорбируемого вещества. Для адсорбции, обязанной проявлению дисперсионных сил, уравнения (1) и (2) не зависят от температуры, так как адсорбционные потенциалы представляют собой работу не зависящих от температуры адсорбционных сил.

На основе характеристических уравнений могут быть получены термические уравнения адсорбции для активных углей предельных структурных типов, выражающие в явном виде зависимость величин адсорбции от равновесного относительного давления  $p/p_s$  и природы пара, а в неявном виде и от температуры  $T$ :

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s/p)^2} \quad (3)$$

— для активных углей первого структурного типа и

$$a = \frac{W'_0}{v} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p} \quad (4)$$

где  $B$  и  $A$  константы уравнений, прямо пропорциональные параметрам распределения  $k$  и  $m$ . Предельные объемы адсорбционного пространства  $W_0$  и  $W'_0$  также являются константами уравнений. Природа адсорбируемого вещества характеризуется упругостью насыщенного пара  $p_s$ , молярным объемом вещества в адсорбированном состоянии  $v$  и коэффициентом аффинности  $\beta$ . Способы вычисления  $v$  и  $\beta$  по физическим константам веществ приведены в наших работах [3,4].

На рисунке 2 изображены графически характеристические уравнения и изотермы адсорбции для активных углей предельных структурных типов. Чем мельче микропоры активного угля, тем более резко выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах и тем меньше по величине константа  $B$ . С уменьшением  $B$  кривая изотермы более круто поднимается в начальной области.

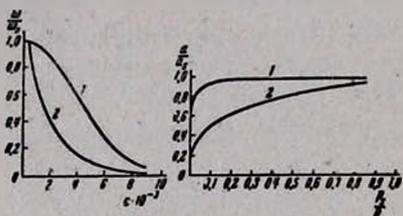


Рис. 2. Общая форма характеристических кривых (слева) и изотерм адсорбции (справа) для активных углей первого и второго структурных типов.

На рисунках 3 и 4 представлены экспериментальные данные в линейной форме по уравнению (3) и соответственно (4). Эти уравнения находятся в хорошем соответствии с опытными данными в широком интервале равновесных относительных давлений от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,1, т. е. в пределах четырех порядков величин.

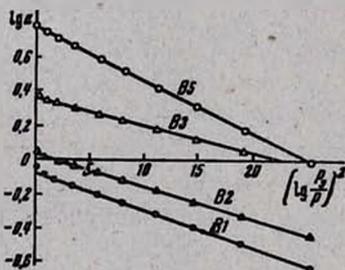


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола при  $20^\circ$  в линейной форме по уравнению (3).

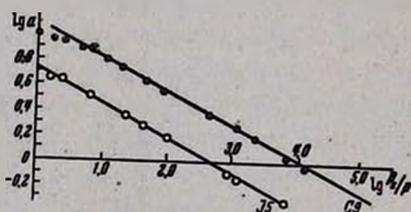


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола при  $20^\circ$  в линейной форме по уравнению (4).

В соответствии с основными областями применения активные угли целесообразно разделить на следующие типы: 1) газовые угли (тип Г), служащие для адсорбции газов и паров высоколетучих веществ; 2) рекуперационные угли (тип Р), предназначенные для поглощения и обратного возвращения на производство паров растворителей и 3) обесцвечивающие угли (тип О) для выделения веществ из растворов и обесцвечивания растворов и жидкостей.

При практическом применении активных углей как адсорбентов основное значение имеет адсорбционная способность не единицы массы

угля, а единицы объема его слоя зерен. Это обусловлено тем, что в адсорбционных аппаратах принимающий участие в адсорбции слой активного угля всегда занимает определенный объем. Если  $\Delta$  г/см<sup>3</sup> — масса единицы объема слоя зерен угля или его гравиметрическая плотность, то согласно (3) величина адсорбции в мМ/см<sup>3</sup> выразится:

$$a = \frac{W_0 \Delta}{v} e^{-B \frac{T}{P^2} (\lg P_s/P)^2} \quad (5)$$

Активные угли с более значительным объемом микропор обычно получают путем активирования исходных карбонизованных материалов до соответственно больших обгаров, т. е. меньших гравиметрических плотностей  $\Delta$ . Другими словами, с ростом  $W_0 \Delta$  уменьшается. Как можно легко показать, произведение  $W_0 \Delta$  в уравнении (5) изменяется не более, чем на 30% для всего реального интервала изменения предельных объемов адсорбционного пространства (объемов микропор) промышленных активных углей, от 0,2 до 0,6 см<sup>3</sup>/г [6]. В результате адсорбционные свойства активных углей в основном определяются величиной структурной константы  $B$ , входящей в экспоненту уравнения изотермы адсорбции (5) и соответственно константы  $A$  аналогичного уравнения изотермы адсорбции для активных углей второго структурного типа. Все изложенное позволяет установить рациональный структурный тип для каждой разновидности промышленных активных углей с пределами изменения констант  $B$  и  $A$  уравнений изотерм адсорбции.

Как уже было отмечено, газовые угли (тип Г) предназначаются для разделения смесей газов и паров веществ с высокой летучестью. Процесс разделения осуществляется в газовой фазе на установках с движущимися слоями активных углей. Разделяемые вещества обычно характеризуются относительно малой адсорбируемостью, так как представляют собой газы или пары в предкритической области. По теории наибольшей адсорбционной способностью по отношению к таким газам и парам будут обладать активные угли с мелкими микропорами, для которых существенно выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов, т. е. активные угли первого структурного типа. Достаточная эффективность десорбции при регенерации отработавшего угля не вызывает сомнений даже для случая активных углей с наиболее мелкими порами [6].

Целесообразным интервалом, в котором могут заключаться константы  $B$  для углей газового типа, является  $0,4 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-6}$  при стандартном паре бензоле. Более высокие значения констант  $B$  обычно достигаются при больших обгарах углей в процессе активирования, когда они практически содержат наряду с мелкими микропорами крупные микропоры, т. е. принадлежат к смешанному структурному типу [2]. Ассортимент промышленных углей газового типа целесооб-

разно иметь из четырех групп, которые характеризуются следующими величинами констант  $B \cdot 10^6$ :

Г—1	0,40—0,55
Г—2	0,55—0,70
Г—3	0,70—0,85
Г—4	0,85—1,00

Рекуперационные активные угли (тип Р) предназначены для поглощения и обратного возвращения на производство паров органических растворителей, таких, как бензина, этилового спирта, этилацетата и других с аналогичными физическими свойствами. Температура адсорбции этих веществ, как правило, лежит ниже их температур кипения при атмосферном давлении. Рекуперационные активные угли должны обладать не только высокой адсорбционной способностью в области средних концентраций паров (1—30 мг/л), но и в применяемых на практике условиях десорбции удерживать возможно меньшие количества осгаточных адсорбируемых паров, так как их полезная емкость выражается разностью адсорбционной способности и удерживающей способности для стационарного состояния угля после многократных циклов сорбция—десорбция.

Для решения вопроса о рациональном структурном типе рекуперационных углей были вычислены по уравнениям изотерм адсорбции (3) и (4) отношения величин адсорбции при  $100^\circ$ —обычной температуры десорбции и  $20^\circ$ —температуре адсорбции с учетом разбавления десорбируемого пара при промывании слоя угля инертным газом. В качестве модельного адсорбируемого вещества служил бензол при начальной концентрации 5 мг/л [6]. Этот анализ позволил установить, что протекание процесса десорбции будет в общем благоприятно для активных углей первого структурного типа при константе  $B > 1 \cdot 10^{-6}$  и, в особенности, для углей второго структурного типа при константе  $A > 2 \cdot 10^{-3}$ . Другими словами, для активных углей с указанными величинами констант уравнений изотерм адсорбции удерживающая способность в условиях десорбции будет относительно невелика, и они могут с хорошей эффективностью применяться в качестве рекуперационных углей.

На основании изложенного целесообразно иметь только две группы рекуперационных углей:

Р—1 первый структурный тип при  $B \cdot 10^6 > 1$

Р—2 второй структурный тип при  $A \cdot 10^3 = 2—3$

Следовало бы разработать методы получения активных углей с  $A \cdot 10^3 > 3$ , которые составили бы группу Р—3 рекуперационных углей.

В заключение рассмотрим структурные характеристики активных углей, предназначенных для адсорбции из жидкой фазы (активные угли типа 0). Адсорбция из жидкой фазы (растворы, органические жидкости и т. п.) может преследовать цели выделения компонентов смесей, обладающих относительно небольшими молекулярными весами,

или удаление окрашивающих или загрязняющих растворы примесей. Эти примеси обычно представляют собой относительно высокомолекулярные вещества и часто присутствуют в растворе как коллоиды с субмикроскопическими или микроскопическими частицами по данным ультрамикроскопического метода исследования.

Для адсорбции веществ с относительно небольшими молекулярными весами могут быть применены активные угли первого структурного типа, характеризующиеся не слишком малыми константами  $B$ , так как размеры молекул растворенных веществ обычно больше применяющихся в технике молекул газов и паров. В данном случае эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах углей будет играть положительную роль для увеличения адсорбируемости растворенных веществ.

Таким образом, первую разновидность активных углей для адсорбции из растворов типа ОI могут составлять активные угли первого структурного типа, аналогичные газовым углям групп Г-3 и Г-4. В результате для разновидности активных углей типа ОI целесообразно иметь две группы, отличные по структурным признакам:

ОI—1 первый структурный тип,  $B \cdot 10^9 = 0,70—0,85$

ОI—2 первый структурный тип,  $B \cdot 10^9 = 0,85—1,00$

Различие между газовыми углями и углями групп ОI будет заключаться в дисперсности (мелкое зernение или порошок) и в отсутствии в нужных случаях водорастворимых зольных элементов.

Эффективность адсорбции относительно высокомолекулярных и коллоидных примесей, обычно вызывающих окраску водных растворов и жидких продуктов, в первую очередь зависит от доступной для адсорбируемых частиц поверхности активного угля. Поэтому вторую разновидность углей для адсорбции из растворов должны составлять активные угли второго структурного типа с возможно более крупными микропорами. В результате для второй разновидности активных углей ОII целесообразно иметь две группы, отличные по структурным признакам:

ОII—1 второй структурный тип  $A \cdot 10^3 = 2—3$

ОII—2 второй структурный тип  $A \cdot 10^3 > 3$

в виде мелкого зernения и порошков, в необходимых случаях освобожденных от водорастворимых зольных элементов.

Как показали наши исследования, существующие образцы советских и зарубежных промышленных активных углей разных типов находятся в соответствии с приведенными выше структурными характеристиками [7]. Помимо этого, из теории вытекает необходимость разработки путей получения отсутствующих в технике групп активных углей Р-3 и ОII-2.

Մ. Մ. ԴՈՒՐԻՆԻՈՒ

ՏԻԶԻԿԱԿԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԹԵՈՐԻԱՆ ԵՎ ԱԴՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ  
ԳՈՐԾՆԱԿԱՆ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գազերի և գոլորշիների ֆիզիկական աղսորբցիայի պոտենցիալ թեորիան, որը զարգացնում են հեղինակն ու իր աշխատակիցները, սերտ կապակցություն է մտցնում աղսորբենտների միկրոծակոտիկեն կառուցվածքի և նրանց աղսորբցիոն հատկությունների միջև: Ջերմության և ճնշման լայն տիրույթում թեորիան քանակապես նկարագրում է աղսորբցիոն հավասարակշռություններն այն դեպքում, երբ աղսորբցիոն փոխներգործության համար որոշիչ նշանակություն են ունենում դիսպերսիոն ուժերը: Այդ պայմանը գործնականում միշտ էլ կատարվում է ծակոտեն ածխածնային աղսորբենտների՝ ակտիվ ածուխների համար, որոնք բաղկացած են ոչ պոլլար նյութից՝ ածուխից:

Մանր միկրոծակոտեն ակտիվ ածուխների համար, որոնց չափսերը կարգով համեմատելի են աղսորբվող մոլեկուլի չափսերին, միկրոանցքերում նկատվում է աղսորբցիոն պոտենցիալի մեծացում: Սոչոր միկրոծակոտեն ակտիվ ածուխների դեպքում աղսորբցիոն պոտենցիալի մեծացման էֆեկտը փաստորեն բացակայում է: Նշված սահմանային կառուցվածքային տիպի աղսորբենտների համար թեորիան բերում է հավասարակշռված աղսորբցիայի տարբեր հավասարումների: Ակտիվ ածուխի տեսակը (առաջին, երկրորդ կամ միջանկյալ-խառը) կարելի է որոշել գոլորշիների աղսորբցիայի իզոթերմերի չափման միջոցով, ընդ որում իզոթերմերի կառուցվածքային հաստատունները հանդիսանում են միկրոանցքերի պարամետրերը:

Փորձնական տվյալների և թեորետիկ նկատառումների հիման վրա տրված է արդյունաբերական ակտիվ ածուխների հիմնական տեսակների կառուցվածքային դասակարգումը: Գազային ակտիվ ածուխները, որոնք նախատեսված են շատ հեշտ ցնդող նյութերի գազերի և գոլորշիների աղսորբցիայի և աղսորբցիոն բաժանման համար, իրենցից ներկայացնում են կառուցային առաջին տիպի աղսորբենտներ: Ռեկուպերացիոն ածուխները, որոնք ծառայում են լուծիչների գոլորշիները կլանելու և արտադրությանը հետ վերադարձնելու համար, վերաբերվում են խառը կամ երկրորդ կառուցվածքային տիպին: Անգունացնող ածուխները, որոնք կիրառվում են լուծույթներից աղսորբելու համար, պատկանում են երկրորդ կառուցվածքային տիպին:

Աղսորբցիաների իզոթերմերի հավասարումների հաստատունների մեծության անալիզը արդյունաբերական ակտիվ ածուխների հիմնական տարատեսակների համար թույլ տվեց ամեն մի տիպի սահմաններում որոշել ակտիվ ածուխների տեսակների նպատակահարմար թիվը լուրաքանչյուր տարատեսակի սահմաններում, որը կարող է բավարարել ժամանակակից սորբցիոն տեխնիկայի պահանջները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, ЖФХ 21, 1351 (1947).
2. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ 23, 1129 (1949).
3. К. М. Николаев, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 1165.
4. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН 1960, 1153.
5. М. М. Дубинин, Успехи химии 24, 3 (1955).
6. М. М. Дубинин, ЖПХ (в печати).
7. М. М. Дубинин, ЖПХ (в печати).



Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян

## Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение VI. Влияние щелочи на кинетику реакций пересульфат—третичные амины

Ранее было показано [1], что скорость реакций перекись бензоила—алифатические амины возрастает с повышением основности как амина, так и органического растворителя.

Для установления количественной связи между щелочностью среды и скоростью реакции перекись—амин нами была изучена кинетика реакции водно-растворимой перекиси—пересульфата калия с диэтиловым амином в водных растворах едкого кали в широком интервале концентраций последнего [2]. Была установлена линейная зависимость между константой скорости второго порядка и концентрацией гидроокиси калия:

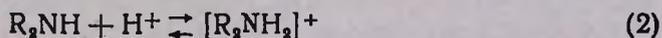
$$k = k_0 + a \cdot C_{\text{кон}}, \quad (1)$$

где  $k$ —константа скорости (в л. моль.<sup>-1</sup> мин.<sup>-1</sup>) реакции пересульфат—диэтиламин в присутствии КОН в растворе,  $k_0$ —константа скорости той же реакции в отсутствие КОН (щелочность только за счет амина),  $C_{\text{кон}}$ —концентрация КОН в растворе в моль/л и  $a$ —константа, зависящая от природы реагирующего с персульфатом амина.

Такая же зависимость была обнаружена и для реакции персульфат калия—пиперидин (еще не опубликованные результаты).

В случае реакции персульфат—диэтиламин обнаружено не только сильное ускорение реакции при повышении рН раствора, но и резкое изменение самой кинетики реакции\*.

Так как только свободный амин, а не сопряженная с последним кислота, способен вступать в реакцию с персульфатом калия [2], то на первый взгляд казалось, что влияние щелочи сказывается только на смещении равновесия



Однако такое допущение не приводило к удовлетворительному количественному объяснению результатов исследования. Повышение концентрации ионов  $OH^-$  в растворе не только приводит к возрастанию концентрации кинетически активного комплекса персульфат—амин

\* Эти результаты в скором времени будут опубликованы.

благодаря смещению равновесия (2) влево, но и к ускорению реакции распада этого комплекса на промежуточные продукты реакции. Если ионы  $\text{OH}'$  ускоряют реакцию распада комплекса персульфат—вторичные амины, то это значит, что реакция распада протекает по ионному механизму с отщеплением протона из комплекса амин—перекись. Для выявления наличия ионного механизма в реакциях персульфат—третичные амины необходимо было исследовать влияние сильной щелочи на скорость этих реакций.

### Экспериментальная часть

Методика очистки препаратов и исследования кинетики реакции уже описана [3].

*Влияние гидроокиси калия на кинетику реакции персульфат—триметиламин при 20°C.* Кинетические данные приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 следует, что: а) с повышением концентрации едкого кали ( $\text{pH} \approx 14$ ) реакция значительно ускоряется, б) самоускорение реакции усиливается.

*Влияние гидроокиси калия на кинетику реакции персульфат—триэтиламин.*

Более детально изучено влияние концентрации  $\text{KOH}$  на кинетику реакции персульфат—триэтиламин.

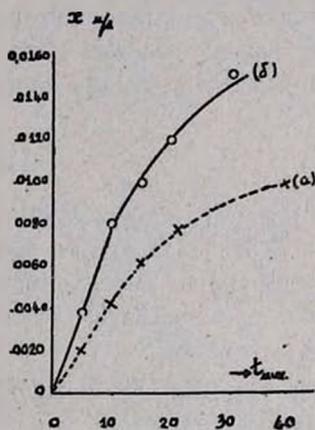
Для того, чтобы установить характер зависимости между скоростью реакции и концентрацией внесенной щелочи, сначала была исследована кинетика при разных начальных концентрациях едкого кали при  $[\text{P}]_0 = [\text{A}]_0 = 0,025$  моль/л и 20°C.

Полученные результаты приведены на рисунке 2 в координатах  $\frac{x}{p-x} - t$ .

В большом интервале начальной концентрации едкого кали кинетические кривые не имеют сигмоидной формы. Рисунок 2 показывает, что при низких значениях  $S_{\text{кон}}$  реакция строго второго порядка, причем с одним молем персульфата реагирует один молямнина.

С повышением концентрации едкого кали кинетика реакции осложняется, порядок реакции постепенно отклоняется от второго.

Для того, чтобы установить количественную связь между скоростью реакции и концентрацией едкого кали, на абсциссе (см. рис. 3) нанесены значения начальных концентраций едкого кали, а на ординате—значения констант скорости реакции, вычисленные из тангенса



(а) в присутствии  $\text{KOH}$   
(б) в присутствии  $\text{KOH}$

Рис. 1.  $x$ —количество вошедшего в реакцию персульфата в моль/л;  $t$ —время в минутах.

угла прямых  $\frac{x}{p-x} - t$  (таким путем сравнены друг с другом только скорости „неискаженных“ реакций).

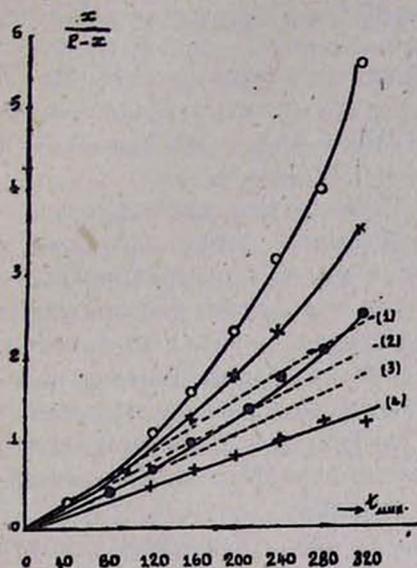


Рис. 2.

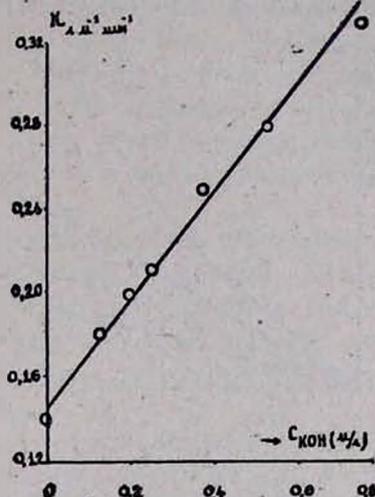


Рис. 3.

Рисунок 3 и таблица 1 показывают, что в интервале низких концентраций КОН, при которых отклонения от второго порядка не наблюдается, и в случае реакции персульфат—триэтиламин наблюдается прямолинейная зависимость между скоростью реакции и концентрацией КОН, описываемая уравнением (1).

Таблица 1

Скон (моль/л)	0	0,125	0,20	0,25	0,375	0,53	0,75
$k$ (л·моль· $^{-1}$ ·мин. $^{-1}$ )	0,14	0,18	0,20	0,21	0,25	0,28	0,33

В предыдущем сообщении было упомянуто, что в отсутствие в растворе КОН скорость реакции персульфат—триэтиламин также отклоняется от второго порядка при температурах выше 35°. Это отклонение (т. е. повышенный расход персульфата) было приписано тому, что образовавшийся в результате реакции персульфат—триэтиламин диэтилвиниламин также начинает окисляться персульфатом. При повышении температуры окислительный потенциал персульфат-иона возрастает, и такой трудно-окисляемый диэтилвиниламин также окисляется. Так как окислительный потенциал персульфата возрастает также и при повышении щелочности раствора (реакции Элбса), то отклонение скорости реакции персульфат—триэтиламин следует приписать дополнительному расходу персульфата в результате окисления диэтилвиниламина.

Естественно, что при концентрациях КОН, когда скорость реакции не отклоняется от второго порядка при сравнительно низких температурах, такое отклонение должно иметь место при повышении температуры. На рисунке 4 приведен график в координатах  $\frac{x}{p-x} - t$

для реакции персульфат—триэтиламин при температурах 15, 20, 25 и 30° и при начальных концентрациях  $[P]_0 = [A]_0 = 0,025$  моль/л и  $S_{\text{кон}} = 0,20$  моль/л.

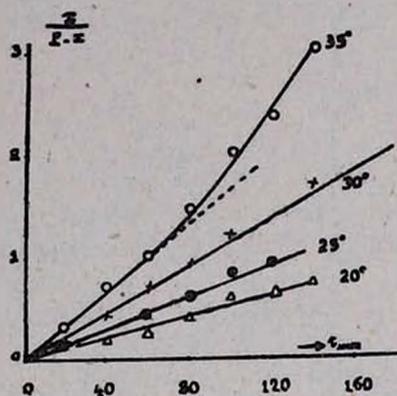


Рис. 4.

Повышение исходных концентраций амина также приводит к отклонению от второго порядка.

Все эти факты подтверждают ранее сделанное заключение о том, что дополнительный (против количества по второму порядку) расход персульфата обусловлен окислением продукта первой реакции—диэтилвимиламина.

Так как начальные участки всех кривых рисунка 4 прямолинейны, то температурная зависимость констант, вычисленных из этих участков, должна позволить рассчитать энергию активации „неискаженной“ добавочным расходом персульфата реакции персульфат—триэтиламин.

Данные расчета энергии активации этой реакции приведены в таблице 2 и на рисунке 5.

Таблица 2

T° K	293,3	298,2	303,2	308,2
$k$ (л·моль <sup>-1</sup> мин. <sup>-1</sup> )	0,2008	0,3160	0,4900	0,7390
$-\lg k$	0,6972	0,5003	0,3098	0,1314

На основании данных расчета константа скорости „неискаженной“ реакции персульфат калия—триэтиламин в присутствии КОН с концентрацией  $S_{\text{кон}} = 0,200$  моль/л описывается уравнением:

$$k = 6,32 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-15500/RT) \quad (2)$$

### Обсуждение результатов

Реакция триметиламина с персульфатом калия как в отсутствие [3], так и в присутствии гидроокиси калия протекает с самоускорением. Гидроокись калия, не изменяя кинетику, значительно увеличи-

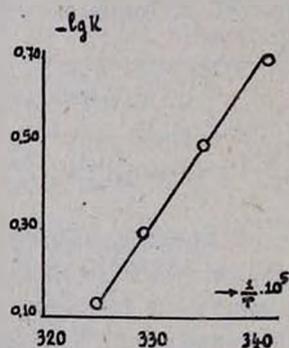


Рис. 5.

вает скорость как в начальный, так и в последующий периоды реакции. В присутствии едкого кали самоускорение усиливается. При концентрации гидроокиси калия в  $\sim 1$  моль/л концентрация свободного амина увеличивается в 1,05 раза, между тем как скорость реакции в первом периоде увеличивается в 1,4 раза (по сравнению со скоростью в отсутствие КОН). Из этого факта следует, что распад комплекса амин—перекись и в этом случае протекает, по-видимому, по ионному механизму. Самоускорение обусловлено, по всей вероятности, окислением промежуточных нестабильных и легко окисляемых веществ, благодаря чему расход персульфата по ходу реакции увеличивается. Гидроокись калия ускоряет как начальную, так и последующие стадии реакции (последнюю в 2,4 раза).

При исследовании реакции персульфата калия с триэтиламиноном в отсутствие гидроокиси калия [3] было установлено, что: а) образуется диэтилвиниламин, б) с одним молем персульфата реагируют три моля амина, в) до  $35^\circ$  не наблюдается отклонения скорости реакции от второго порядка, г) после завершения реакции среда становится кислой.

В присутствии гидроокиси калия: а) с одним молем персульфата реагирует один моль амина; роль остальных двух молей амина в данном случае выполняет гидроокись калия; б) окисление диэтилвиниламина персульфатом значительно облегчается. На основании данных этой работы возможно вывести зависимость скорости окисления диэтилвиниламина персульфатом от концентрации гидроокиси калия, если считать, что количество перерасходованного персульфата пошло на окисление диэтилвиниламина (перерасход по сравнению с количеством, рассчитанным по второму порядку). Если  $x$ —общий расход персульфата за время  $t$ , а  $x_1$ —расход персульфата на окисление только триэтиламина (по строго второму порядку) за то же время  $t$ , то  $\Delta x = x - x_1$ —перерасход персульфата на окисление диэтилвиниламина.

На рисунке 6 приведен график расхода персульфата на окисление диэтилвиниламина  $-\Delta x$  во времени при различных значениях  $S_{\text{кон}}$  (см. табл. 3).

Таблица 3

$S_{\text{кон}} = 0,75$  моль/л

$t$ мин.	0	40	80	120	160	200	240	280	320
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л оп.	0	4,53	8,56	11,80	14,20	16,30	17,60	18,70	19,90
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л выч.	0	4,53	8,56	11,00	12,67	13,94	14,79	15,62	16,90
$\Delta x$	0	0	0	0,80	1,53	2,36	2,81	3,08	3,00

Скон = 0,53 моль/л

t мин.	0	40	80	100	120	160	200	240	280	320
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л оп.	0	4,20	7,10	9,20	10,50	12,90	14,70	16,20	17,20	18,0
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л выч.	0	4,20	7,20	9,20	10,10	11,85	13,08	14,06	14,87	15,61
$\Delta x$	0	0	0	0	0,40	1,05	1,62	2,14	2,33	2,39

Скон = 0,375 моль/л

t мин.	0	40	80	100	120	160	200	240	280	320
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л оп.	0	3,22	7,39	9,50	11,70	13,50	14,75	16,00	16,50	16,85
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л выч.	0	3,22	7,39	9,50	11,32	12,58	13,61	14,42	14,87	15,20
$\Delta x$	0	0	0	0	0,38	0,92	1,14	1,58	1,63	1,65

Скон = 0,375 моль/л

t мин.	0	40	80	140	160	200	240	280	320
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л оп.	0	3,87	6,30	9,50	10,50	12,10	13,40	14,50	15,30
$\bar{x} \cdot 10^3$ м/л выч.	0	3,87	6,30	9,50	10,30	11,59	12,63	13,50	13,96
$\Delta x$	0	0	0	0	0,20	0,51	0,77	1,00	1,34

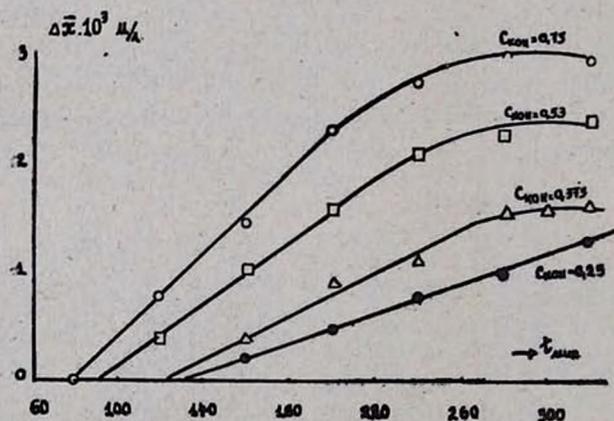


Рис. 6.

Из этого рисунка видно, что:

- перерасход персульфата имеет самоускоряющийся характер,
- период индукции ( $\tau$ ) реакции, которой обусловлено самоускорение, сокращается с возрастанием концентрации гидроокиси калия,

в) скорость в стационарной области  $W_2$  пропорциональна концентрации гидроокиси калия (см. табл. 4 и рис. 7).

Таблица 4

Скон (моль/л)	0,25	0,375	0,53	0,75
$W_2 \cdot 10^5$ м·л <sup>-1</sup> ·мин. <sup>-1</sup>	0,70	0,86	1,40	1,96

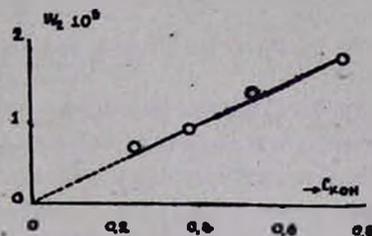


Рис. 7.

В отсутствие КОН удельная скорость реакции персульфат—триэтиламин выражается уравнением:

$$k = 1 \cdot 10^{11} \exp(-16000/RT) \quad (3)$$

а в присутствии КОН—уравнением:

$$k = 6,32 \cdot 10^{10} \exp(-15500/RT) \quad (2)$$

Из этих данных следует, что КОН влияет как на предэкспоненциальный множитель (он в 1,6 раза уменьшается), так и на энергию активации (уменьшение на 0,5 ккал).

Первое влияние объясняется тем, что при возрастании концентрации гидроксильных ионов уменьшается стойкость промежуточного комплекса, следовательно и  $\Delta S$  (изменение энтропии комплексообразования).

При анализе механизма реакции персульфат—триэтиламин было предположено [3], что комплекс перекись—амин может распадаться двумя путями: ионным и радикальным. Наблюдаемое понижение энергии активации можно объяснить тем, что прибавлением КОН увеличивается вероятность гетеролитического (ионного) распада персульфата (отрыв протона от молекулы амина). Этот вывод согласуется с данными Кольтгофа и Миллера [4], по которым энергия активации гетеролитического распада персульфата равна 26,0 ккал/моль, а гомолятического—33,5 ккал/моль, т. е. ионный распад протекает легче.

Аналогичное явление наблюдается и в случае реакции персульфат—диэтиламин, для которой в отсутствие едкого кали:

$$k = 1,35 \cdot 10^{11} \exp(-16880/RT), \quad (4)$$

а в присутствии КОН:

$$k = 6 \cdot 10^{10} \exp(-16300/RT), \quad (5)$$

т. е. уменьшение предэкспонента в 2,2 раза, а энергии активации на 0,5 ккал.

### Выводы

1. Доказано, что в присутствии едкого кали реакция персульфат—триметиламин заметно ускоряется и усиливается самоускоряющийся характер реакции.

2. С увеличением концентрации гидроксильных ионов скорость реакции персульфат—триэтиламин также заметно ускоряется, причем:

$$a) \quad k = k_0 + a \cdot C_{\text{кон}}$$

$$б) \quad k = 6,32 \cdot 10^{10} \exp(-15500/RT)$$

3. С увеличением концентрации едкого кали наблюдается постепенное отклонение реакции от второго порядка. Причиной отклонения является добавочный расход персульфата, ушедшего, по-видимому, на окисление образовавшегося диэтилвиниламина.

4. Окисление этого промежуточного соединения персульфатом также катализуется щелочью. Этот процесс носит самоускоряющийся характер, причем: а) с увеличением концентрации едкого кали индукционный период уменьшается, б) существует прямолинейная зависимость между концентрацией щелочи и скоростью добавочного расхода персульфата.

5. Показано, что увеличение концентрации едкого кали сказывается на уменьшении: а) предэкспоненциального множителя (уменьшение изменения энтропии ( $\Delta S$ ) процесса комплексообразования, т. е. увеличение нестойкости комплекса амин—персульфат) и б) энергии активации реакции (облегчение отрыва протона от молекулы амина, т. е. гетеролятический распад персульфата под действием амина).

Ереванский государственный университет  
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 17 V 1960

Ն. Մ. ԲԵՂԵՐԻԱՆ, Օ. Ա. ՉԱԼԹԿԿՅԱՆ

## ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏ-ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐՈՒՄ

Հաղորդում VI: Հիմքի ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-երրորդային ամինների ռեակցիաների կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ

1. հիմքի ավելացումով զգալիորեն արագանում է պերսուլֆատ-տրիմեթիլամին ռեակցիան, ըստ որում ավելի է շեշտվում նրա ինքնարագացող բնույթը:

2. Հիդրօքսիլ իոնների կոնցենտրացիայի աճման հետ զուգահեռ արագանում է պերսուլֆատ-տրիէթիլամին ռեակցիան:

Այս դեպքում՝

$$a) \quad k = k_0 + a \cdot C_{\text{кон}}$$

$$բ) \quad k = 6,32 \cdot 10^{10} \exp(-15500/RT)$$

3. Կալիումի հիդրօքսիդի քանակի ավելացման հետ երկրորդ կարգից շեղում է նկատվում, որի պատճառը, ըստ երևույթին, զույգած գիէթիլմինիլ-ամինի օքսիդացման վրա ծախսված պերսուլֆատի լրացուցիչ քանակն է:

4. Պերսուլֆատով այս միջանկյալ նյութի օքսիդացումը նույնպես կատարիզվում է հիմքով: Այս պրոցեսը ինքնարագացող բնույթ ունի, ըստ որում ա) հիմքի քանակի ավելացմանը զուգընթաց կարճանում է ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը,

բ) հիմքի կոնցենտրացիայի և պերսուլֆատի լրացուցիչ ծախսի արագության միջև գոյություն ունի ուղղազօային կախում:

5. Յուլյց է տրված, որ հիմքի կոնցենտրացիայի մեծացումը նվազեցնում է ա) նախացուցչային բազմապատկիչի արժեքը (նվազում է կոմպլեքսագոյացման պրոցեսի էներգիայի փոփոխությունը ( $\Delta S$ ), այսինքն աճում է ամին-պերսուլֆատ կոմպլեքսի անկայունությունը), բ) ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան (հեշտացնում է ամինի մոլեկուլից պրոտոնի պոկումը, այսինքն ամինի ազդեցության տակ պերսուլֆատի հետերոլիտիկ քայքայումը):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян Г. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 11, 2601 (1958).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 315 (1960).
4. J. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 2055 (1951).



М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, С. А. Газарян,  
 Г. А. Арутюнян, Г. С. Палян

## Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия

### Сообщение V

В предыдущих сообщениях [1] нами были рассмотрены результаты исследований по кинетике окисления  $\text{SO}_3^-$ -иона, образующегося при поглощении сернистого газа суспензиями гидроокиси кальция и магния кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота как инициатора. Нами рассматривались случаи, когда образуются трудно- и хорошо растворимые сульфаты из труднорастворимых сульфитов. Так, при окислении сульфита кальция процесс лимитируется концентрацией  $\text{SO}_3^-$ -ионов в растворе, а при окислении сульфита магния — концентрацией образующегося сульфата магния при содержании последнего в растворе более 23%.

В данном сообщении на примере сульфита калия рассматривается случай, когда сульфит растворим хорошо, а образующийся сульфат — труднее. Так, растворимость двуводного сульфата калия (при  $t=0^\circ$ ) составляет 106 г, а сульфата калия — 7,33 г в 100 мл воды. Этот случай окисления сульфита в сульфат представляет определенный интерес, так как концентрация  $\text{SO}_3^-$ -ионов в растворе достаточна, а образующийся сульфат переходит в осадок.

Кинетика процесса превращения  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$  изучалась на экспериментальной установке, описанной нами ранее [1]. Реактором служил барботер диаметром 3,5 см и объемом 200 см<sup>3</sup>. В качестве поглотителя использовался раствор гидроокиси калия, приготовленный из чистого КОН. После опытов образующаяся суспензия растворялась в воде, переводилась в мерную колбу, и определялось количество  $\text{SO}_3^-$ - и  $\text{SO}_4^-$ -ионов методом осаждения [2]. Анализ сернистого газа и окислов азота производился методом эвакуированных колб [3].

Изучалось влияние концентрации окислов азота, кислорода, сульфита калия, температуры, продолжительности опыта на процесс превращения  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$ .

*Влияние концентрации окислов азота и продолжительности опыта на интенсивность процесса и степень превращения  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$ .* Опыты проводились при следующих условиях: расход газовой смеси 2,35 мл/мин, концентрация кислорода — 20,8%, сульфита калия — 295 г/л, количество раствора — 100 мл, температура опыта — 25°C. Концентрация окислов азота изменялась от 0 до 1% (объемных). Результаты экспериментов представлены на рисунке 1. Как видно

из рисунка, с увеличением концентрации окислов азота от 0 до 1% степень превращения и интенсивность процесса растут в десять раз (соответственно от 5 до 50% и от 17,5 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час до 175 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час).

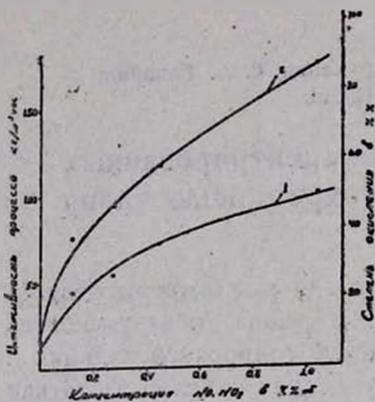


Рис. 1. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от концентрации окислов азота. 1—степень окисления; 2—интенсивность процесса.

При окислении сульфита калия кислородом воздуха (без окислов азота) увеличение продолжительности опыта не приводит к существенному росту степени превращения. Так, за пятнадцать минут 5,6% сульфита превращается в сульфат, а при увеличении времени окисления в 12 раз (180 минут) степень превращения растет лишь до 9,3%. В присутствии следов окислов азота (0,2% объемных) за указанный период времени степень окисления сульфита калия растет до 92,5%, интенсивность процесса падает от 83,5 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час до 36 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час.

Как следует из рисунков 2 и 3, при помощи только кислорода воздуха невозможно окислить сульфит калия в сульфат, а при наличии окислов азота как инициатора степень

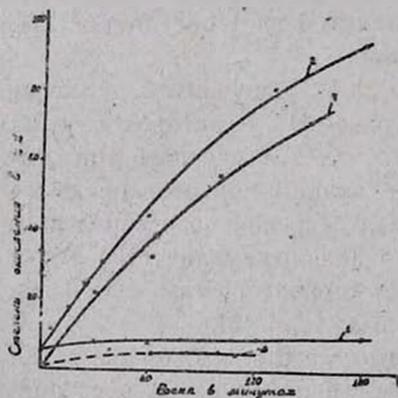


Рис. 2. Зависимость степени окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  от продолжительности опыта. 1—раздельная подача без  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 2—то же в присутствии  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 3—совместная подача без  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 4—то же в присутствии  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

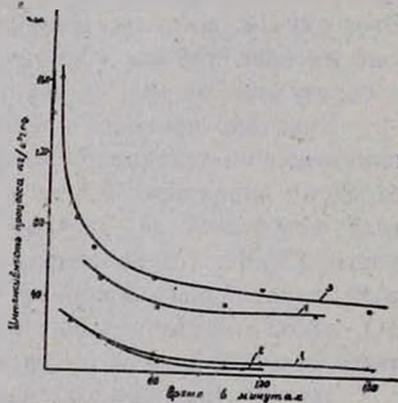


Рис. 3. Зависимость интенсивности процесса окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  от продолжительности опыта. 1—раздельная подача без  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 2—совместная подача без  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 3—раздельная подача в присутствии  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; 4—совместная подача в присутствии  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

превращения можно довести до 100%, получая при этом в осадке чистый сульфат калия. Как показали оптические наблюдения, кри-

сталлы  $K_2SO_4$  бесцветные, ромбические; полученные по данному методу идентичны с кристаллами химически чистого сульфата калия. Показатели преломления полученного продукта и сульфата калия „чистого для анализа“ одинаковы и равны 1,4945. Термограммы этих солей также идентичны (см. рис. 4, 5).

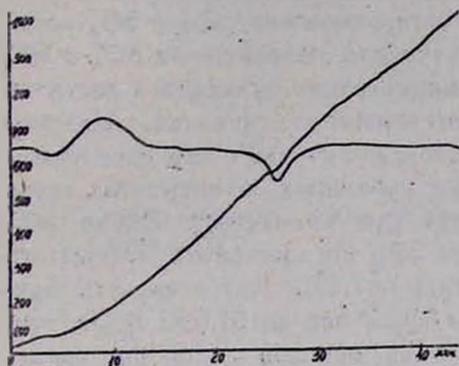


Рис. 4. Термограмма синтетического сульфата калия.

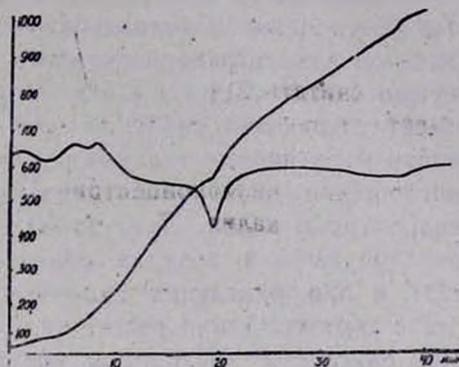


Рис. 5. Термограмма химически чистого сульфата калия.

*Влияние концентрации сульфита и сульфата калия в растворе, а также концентрации кислорода в газовой фазе на интенсивность процесса и степень превращения  $SO_3^*$  в  $SO_4^*$ .* В опытах концентрация  $K_2SO_3$  изменялась от 28,9 до 295 г/л (при расходе газовой смеси 2,35 нл/мин, концентрации окислов азота—0,2%, кислорода—20,8%, количестве раствора—100 мл, температуре опыта—25°).

Из результатов опытов следует (см. рис. 6), что при окислении сульфита калия кислородом воздуха без инициатора с повышением концентрации сульфита калия степень превращения падает. Так, при концентрации сульфита калия 28,9 г/л, при прочих равных условиях, окисляется 40% поглощенного сернистого газа, а при 295 г/л—8,1%. Однако интенсивность процесса в указанных условиях растет от 4,6 кг  $SO_2/м^3$  час до 9,5 кг  $SO_2/м^3$  час.

При наличии окислов азота степень превращения  $SO_3^*$  в  $SO_4^*$  по мере увеличения концентрации  $K_2SO_3$  снижается от 97,5 до 44,3%, но интенсивность процесса растет от 1,5 кг  $SO_2/м^3$  час до максимума

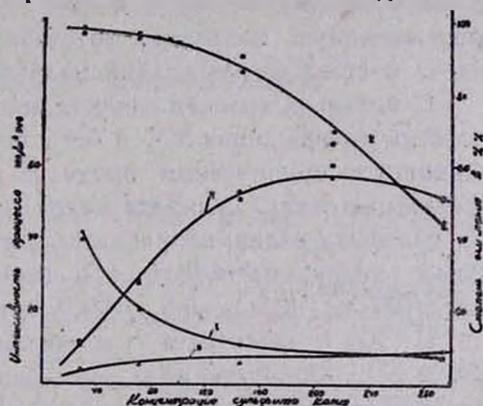


Рис. 6. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от концентрации  $K_2SO_3$ . 1—степень окисления без  $NO$ ,  $NO_2$ ; 2—то же в присутствии  $NO$ ,  $NO_2$ ; 3—интенсивность процесса без  $NO$ ,  $NO_2$ ; 4—интенсивность процесса в присутствии  $NO$ ,  $NO_2$ .

57,8 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час при концентрации  $\text{K}_2\text{SO}_3$  в растворе 214 г/л, и в дальнейшем медленно снижается. Наличие максимума на кривой интенсивности показывает, что рост концентрации сульфита калия в растворе до определенной степени положительно влияет на процесс превращения, а дальнейшее увеличение ее приводит к отрицательному влиянию на процесс превращения. Исходя из вышеуказанного, для обеспечения максимальной скорости окисления  $\text{SO}_3^*$  в  $\text{SO}_4^{2-}$  оптимальной концентрацией сульфита калия для превращения  $\text{SO}_3^*$  в  $\text{SO}_4^{2-}$  нужно считать 214 г/л  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Что концентрация сульфита в растворе имеет решающее значение для интенсивности процесса, наглядно видно из экспериментальных результатов, полученных при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия. Так, за 60 минут при совместной подаче  $\text{SO}_2$ , окислов азота и воздуха окисляется 36% поглощаемого сернистого газа, а при окислении сульфита калия—47,5%. Интенсивность процесса соответственно растет от 37 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час до 51,5 кг  $\text{SO}_2/\text{м}^3$  час. При окислении кислородом воздуха без окислов азота при совместной подаче интенсивность также падает (см. рис. 3).

Другим фактором, снижающим интенсивность процесса при совместной подаче, является pH раствора. Когда вначале поглощается сернистый газ, а потом окисляется образующийся сульфит калия, раствор имеет пониженный pH, что также положительно действует на процесс превращения  $\text{SO}_3^*$  в  $\text{SO}_4^{2-}$ .

При получении сульфита калия некоторая часть (5%) поглощаемого сернистого газа окисляется кислородом воздуха. Если учесть вышеуказанную поправку, то степень превращения при совместной подаче отстает от раздельной подачи на ~11%.

С целью выявления влияния концентрации  $\text{SO}_3^*$ -иона в растворе на скорость превращения  $\text{SO}_3^*$  в  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также возможности использования жидкости в циклическом процессе поглощения после декантации и фильтрации осадка сульфата калия нами исследовался процесс окисления сульфита калия, полученного поглощением сернистого газа гидроокисью калия, растворенной в фильтрате, имеющей состав  $\text{K}_2\text{SO}_3$ —18,8 г/100 мл;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ —5,2 г/100 мл; pH~9.

В 100 г фильтрата растворялось 7,1 г КОН и поглощался 1,38 л  $\text{SO}_2$ . Образующийся раствор сульфит-сульфата окислялся кислородом воздуха в присутствии окислов азота. Результат эксперимента представлен в таблице 1.

Концентрация кислорода в исходном газе нами изменялась от 8,5 до 21%. Как следует из экспериментальных данных, при снижении концентрации кислорода в газовой смеси в 2,5 раза степень превращения и интенсивность процесса снижается лишь на ~19%.

Этот факт показывает, что концентрация кислорода в исследуемых пределах не является решающим фактором в процессе окисления сульфита калия. В данном случае таковым является концентрация

Таблица 1

Зависимость степени окисления  $\text{SO}_2^*$  в  $\text{SO}_4^*$  и интенсивности процесса от концентрации сульфата калия

Концентрации в растворе г/л		Интенсивность процесса кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час	Примечание
$\text{K}_2\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$		
278	17	51,5	первичный раствор приготовлялся с оборотной жидкостью
263	48,8	35,2	

Расход газовой смеси 2,35 л/мин., продолжительность опыта — 60 мин., концентрация кислорода — 21%, окислов азота — 0,2%.

Таблица 2

Зависимость степени окисления  $\text{SO}_2^*$  в  $\text{SO}_4^*$  и интенсивности процесса от концентрации кислорода

Концентрация кислорода в %	Степень окисления $\text{SO}_2^*$ в $\text{SO}_4^*$ в %	Интенсивность процесса кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час
21	44,2	51,4
14,7	37,9	44,2
8,5	35,8	41,9

Расход газовой смеси — 2,35 л/мин., продолжительность опыта — 60 мин., концентрация сульфита калия — 215 г/л, окислов азота — 0,2%.

возбужденных ионов  $\text{SO}_3^*$ , следовательно концентрация  $\text{SO}_3^*$ -ионов в растворе и окислов азота в газовой смеси.

Как следует из экспериментальных результатов, при увеличении концентрации  $\text{SO}_4^*$ -иона в растворе в пределах от 17 до 48,8 г/л  $\text{K}_2\text{SO}_4$  интенсивность превращения снижается на ~32%.

*Влияние температуры на процесс превращения  $\text{SO}_2^*$  в  $\text{SO}_4^*$ .* Температура процесса изменялась от 3-х до 80°. Результаты экспериментов представлены на рисунке 7.

Как следует из рисунка, степень превращения и интенсивность процесса падает с увеличением температуры. Интенсивность процесса при окислении сульфитов кальция и магния, как уже нами сообщалось, проходила через максимум.

\* Продолжительность опытов при подаче только воздуха 50 минут, а в присутствии окислов азота — 20 минут.

Снижение скорости окисления в этом случае объясняется распадом радикал-ионов  $^*SO_3^-$  [1].

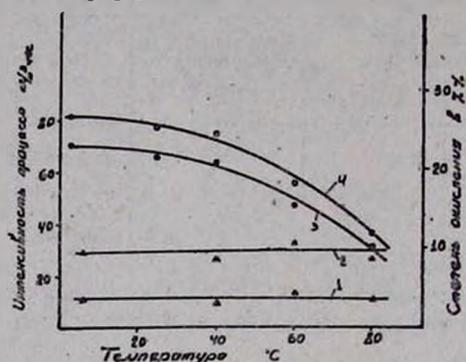


Рис. 7. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от температуры: 1—интенсивность процесса окисления без  $NO$ ,  $NO_2$ ; 2—степень окисления без  $NO$ ,  $NO_2$ ; 3—то же в присутствии  $NO$ ,  $NO_2$ ; 4—интенсивность процесса в присутствии  $NO$ ,  $NO_2$ .

## Выводы

1. Изучена кинетика окисления сульфита калия в сульфат кислородом воздуха в присутствии окислов азота как инициатора. Выявлено влияние концентрации кислорода, окислов азота, сульфита и сульфата калия, температуры на степень превращения  $SO_3^-$  в  $SO_4^-$  и интенсивность этого процесса. Установлено, что снижение концентрации кислорода в газовой смеси от 21 до 8,35% приводит к снижению интенсивности на 19%, при увеличении концентрации окислов азота в девять раз (от 0,12 до 1,04) степень превращения и интенсивность растут ~ в 2,3 раза. Увеличение концентрации сульфита калия до 214 г/л положительно влияет на интенсивность процесса; дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению интенсивности процесса. Увеличение концентрации сульфат-иона в растворе примерно в три раза приводит к снижению интенсивности процесса лишь на ~32%. Увеличение температуры процесса отрицательно влияет на процесс превращения  $SO_3^-$  в  $SO_4^-$ .

2. Показана возможность получения чистого сульфата калия в виде кристаллов из сульфита калия окислением последнего кислородом воздуха в присутствии окислов азота как инициатора.

3. Доказана возможность использования маточной жидкости для осуществления циклического процесса получения сульфата калия.

Մ. Գ. Մանգվելյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարաթառնյան,  
Ս. Ա. Ղազարյան, Գ. Ս. Հաբուսյունյան, Լ. Ս. Պապյան

## ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՈՎ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու մ V

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է օդի թթվածնով կալիումի սուլֆիտի օքսիդացումը՝ սուլֆատի, ազոտի օքսիդները օգտագործելով որպես ինիցիատոր: Ի հալտ է բերված թթվածնի, ազոտի օքսիդների, կալիումի սուլֆիտի և սուլֆատի կոնցենտրացիաների փոփոխության, ինչպես նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը  $\text{SO}_3$ -իոնի օքսիդացման աստիճանի և պրոցեսի ինտենսիվության վրա:

Ցուլց է տրված, որ թթվածնի կոնցենտրացիայի 21%-ից մինչև 8,35%, իսկ ազոտի օքսիդներինը 0,12%-ից մինչև 1,04% փոփոխությունը հանգեցնում է առաջին դեպքում պրոցեսի ինտենսիվության անկման 19%-ով, իսկ 2-րդ դեպքում՝ ինտենսիվության 2,3 անգամ բարձրացման: Ապացուցված է, որ կալիումի սուլֆիտի կոնցենտրացիան մինչև 214 գ/լ աճը դրական ազդեցություն է ունենում օքսիդացման պրոցեսի արագության վրա. կոնցենտրացիայի հետագա մեծացումը բացասաբար է ազդում պրոցեսի ինտենսիվության վրա: Կալիումի սուլֆատի կոնցենտրացիայի աճը նախնական լուծույթում մոտ 3 անգամ 32%-ով իջեցնում է օքսիդացման պրոցեսի արագությունը: Բացասաբար է ազդում նաև ջերմաստիճանի բարձրացումը: Ապացուցված է, որ կալիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով օքսիդացնելիս, որպես ինիցիատոր օգտագործելով ազոտի օքսիդները, հնարավոր է ստանալ մաքուր կալիումի սուլֆատ բյուրեղների ձևով:

Ցուլց է տրված, որ կալիումի սուլֆատի բյուրեղները անջատելուց հետո ստացված մալր լուծույթը կարելի է օգտագործել և ստեղծել կալիումի սուլֆատի ստացման ցիկլիկ պրոցես:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 165, 249, 313 (1959); 13, 101 (1960).
2. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, Н. П. Мусакин, Количественный анализ. Госхимиздат, Ленинград, 1955.
3. Методы анализа и контроль производства серной кислоты и суперфосфата. Госхимиздат, Москва, 1955.



С. В. Геворкян, Н. А. Гурович

## О взаимодействии галлата натрия с серной кислотой

Гидроокись галлия является почти идеальным амфотерным соединением, в силу чего может образовать ряд кислых и основных солей. Фрике и Мейринг [1] титрованием хлорида галлия едким натром обнаружили образование моно-, ди- и тригаллатов натрия. Нами также были получены эти растворы и выделены в донную фазу различные твердые галлаты [2].

На образование основных солей хлоридов и сульфатов указывают Иванов-Эмви, Рабовик [3], Тананаев с Баусовой [4]. Резник [5] было произведено потенциометрическое титрование раствора галлата натрия серной кислотой и установлено, что выпадение галлия в осадок происходит при рН от 9,8 до 4,1.

Хотя данные, полученные этими авторами, представляют значительный интерес, но они не являются точными, так как в случае потенциометрического титрования к концу его объемы растворов сильно изменялись, что несколько искажало полученные данные. Кроме того, этими авторами не были определены составы основных сульфатов галлия.

Таким образом, из литературы известно, что взаимодействие хлоридов и сульфатов галлия с едким натром приводит к образованию основных солей (растворимых и нерастворимых).

Для выяснения механизма разложения галлатных растворов и состава образующихся при этом соединений нами проведено изучение взаимодействия галлата натрия с серной кислотой методами физико-химического анализа: растворимости, измерения рН растворов, электропроводности и определения кажущегося объема осадков.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов служили разбавленные растворы галлата натрия и серная кислота.

Применяемый раствор галлата приготовлялся из насыщенного при 18°C раствора состава: 20%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 28%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и 52%  $\text{H}_2\text{O}$  [2] — разбавлением водой и содержал 0,9372 г/л  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и 2,22 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Раствор серной кислоты был приготовлен из фиксаляна.

При проведении опытов бралось постоянное количество (50 мл) исходного раствора галлата натрия, к которому всегда добавлялось 30,8 мл 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для нейтрализации свободной щелочи, а также перевода тригаллата в моногаллат натрия, и возрастающее от опыта к опыту количество серной кислоты, смесь разбавлялась до 100 мл де-

стиллированной водой, перемешивалась в термостате при  $18^{\circ}$  в течение двух часов, и после фильтрования в растворе определялось количество галлия и серной кислоты. Состав осадка определялся по разнице между данными анализа на галлий и серную кислоту в исходном растворе и фильтрате. Кроме того, в фильтрате производилось измерение рН и удельной электропроводности.

### Метод растворимости

На рисунке 1 и в таблице 1 (графы 1—8) приведены данные, полученные для реакции взаимодействия между раствором галлата натрия и серной кислотой методом растворимости.

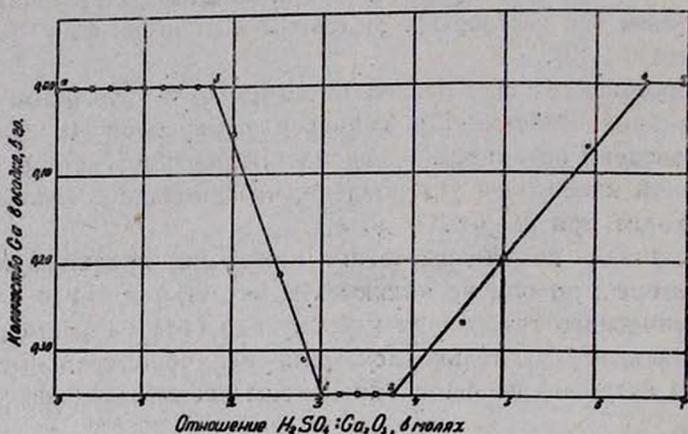
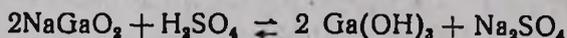


Рис. 1. Изменение растворимости галлия в зависимости от отношения  $H_2SO_4:Ga_2O_3$  в исходном растворе.

На рисунке 1, на участке кривой „а—б“ при отношении  $H_2SO_4:Ga_2O_3$  в исходном растворе до 1,76, где имели место нейтрализация свободной щелочи и перевод в моногаллат, раствор оставался все время прозрачным, образования труднорастворимых соединений не происходило—первая муть появилась лишь в точке „б“, то есть при соотношении  $H_2SO_4:Ga_2O_3=1,76$ . В точке „б“ кривая изменяет свое направление, что указывает на начало образования нового соединения—гидроокиси галлия:



Количество осадка гидроокиси галлия на участке кривой „б—в“ (при отношении  $H_2SO_4:Ga_2O_3 =$  от 1,76 до 3,0) постепенно возрастает; в точке „в“ весь галлий выпадает в осадок в виде гидроокиси галлия. Это видно из того, что на участке „б—в“ количество серной кислоты в исходном и конечном растворе оставалось постоянным. Кроме того, в точке „в“ весь галлий находится в осадке, а серной кислоты в осадке совершенно нет. Следовательно, в осадке находится только

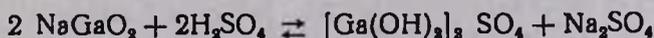
Таблица 1

Отношение H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в исход- ном растворе в молях	Количество H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в г в раст.				Количество галлия в г			рН	Удельная электропро- водность раствора × 10 <sup>3</sup>	Примечание
	нерасходо- ванное на разложе- ние галлата	в исходном рас- творе	в конечном рас- творе	в осадке	в исходном рас- творе	в конечном рас- творе	в осадке			
1,0	0,049	0,049	—	0,3486	0,3486	—	12,10	3,32	осадка нет	
2,0	0,098	0,098	—	0,3486	0,3486	—	12,10	3,30	.	
3,0	0,147	0,147	—	0,3486	0,3486	—	12,05	3,31	.	
4,0	0,196	0,196	—	0,3486	0,3486	—	12,05	3,30	.	
0,0	0,245	0,245	—	0,3486	0,3486	—	12,00	3,30	.	
0,2	0,294	0,294	—	0,3486	0,3486	—	11,95	3,30	.	
0,4	0,343	0,343	—	0,3486	0,3486	—	11,85	3,30	.	
0,6	0,392	0,392	—	0,3486	0,3486	—	11,70	3,27	.	
0,8	0,441	0,441	—	0,3486	0,3486	—	11,55	3,33	.	
1,0	0,490	0,490	—	0,3486	0,3486	—	11,42	3,30	.	
1,2	0,539	0,539	—	0,3486	0,3486	—	11,20	3,31	.	
1,4	0,588	0,588	—	0,3486	0,3486	—	10,89	3,31	.	
1,6	0,637	0,637	—	0,3486	0,3486	—	10,40	3,33	следы мутн	
1,8	0,686	0,686	—	0,3486	0,3400	0,0086	9,70	3,28	Ga(OH) <sub>3</sub> ,	
2,0	0,735	0,735	—	0,3486	0,2930	0,0556	6,75	3,30	обильный осадок	
2,53	0,855	0,855	—	0,3486	0,1325	0,2161	6,60	3,30	Ga(OH) <sub>3</sub> ,	
2,81	0,935	—	—	0,3486	0,0383	0,3103	6,60	3,30	.	
3,0	0,980	—	—	0,3486	—	0,3486	6,45	3,30	Ga(OH) <sub>3</sub> + основ-	
3,2	1,029	0,969	0,060	0,3436	—	—	4,75	3,40	ная соль	
3,4	—	—	—	0,3486	—	—	4,50	3,46	.	
3,6	—	—	—	0,3486	—	—	4,40	3,45	.	
3,8	1,176	0,896	0,280	0,3486	—	—	4,10	3,46	основная соль	
4,54	—	—	—	0,3486	0,0803	0,2683	3,40	3,82	начинается раство-	
5,9	—	—	—	0,3486	0,2766	0,0720	2,6	3,86	рение осадка	
6,54	1,835	1,835	—	0,3486	0,3486	—	2,5	4,24	осадок растворил-	
6,93	1,943	1,943	—	0,3486	—	—	2,45	4,48	ся	

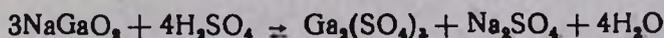
\* Точки отвечают процессу нейтрализации щелочи и переводу тригаллата натрия серной кислотой в моногаллат.

Ga(OH)<sub>3</sub>, на образование которого затрачивается приблизительно 1 моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Отрезок кривой „в—г“ (при отношении H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 3,0 до 3,8) отвечает образованию нерастворимой основной соли [Ga(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



При дальнейшем изменении отношения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 3,8 до 6,54 происходит растворение основной соли с образованием сульфата галлия Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:



Количество галлия в осадке (участок кривой „г—д“) начинает уменьшаться, а в точке „д“ весь галлий снова переходит в раствор.

*Измерение концентрации водородных ионов (потенциометрия)* производилось водородным электродом. На рисунке 2 и в таблице 1 (графа 9) приведены данные, полученные для реакции по методу измерения рН растворов. Из рисунка 2 и таблицы 1 видно, что с повышенным отношением  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходной смеси рН раствора падает.

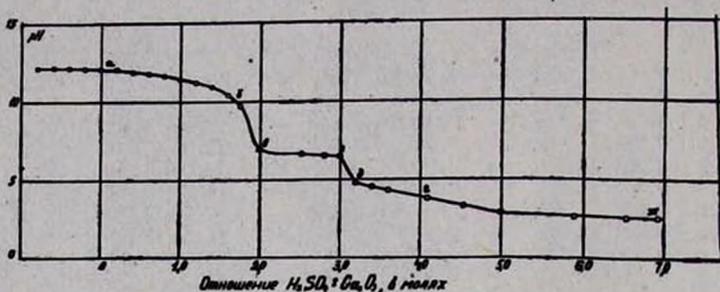


Рис. 2. Изменение рН растворов галлия в зависимости от отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходном растворе.

В интервале отношений  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 0 до 1,76 (отрезок кривой „а—б“) рН раствора почти не изменяется. В точке „б“ появляется первая муть гидроокиси галлия. При дальнейшем изменении отношения компонентов исходной смеси от 1,76 до 2,0 имеет место падение значения рН, — на кривой потенциометрического титрования имеется перегиб, указывающий на начало образования нового соединения — гидроокиси галлия.

На участке кривой „в—г“, характеризующемся отношением  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 2,0 до 3,0, рН раствора остается постоянным. Площадка кривой „в—г“ отвечает образованию гидроокиси галлия. В точке „г“ весь галлий находится в осадке в виде гидроокиси. При отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,0 до 3,2 на кривой наблюдается скачок рН, что указывает на начало образования нерастворимой основной соли.

На участке кривой (при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,2 до 3,8), по-видимому, происходит образование нерастворимой основной соли, а при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  (от 3,8 до 6,54) растворимого сульфата галлия и рН раствора падает. Перегиба, указывающего на начала образования  $Ga_2(SO_4)_3$ , на кривой не имеется.

*Измерение электропроводности* растворов производилось компенсационным методом. На рисунке 3 и в таблице 1 (графа 10) приведены данные по взаимодействию галлата натрия с серной кислотой методом измерения электропроводности. Из кривой видно, что при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходной смеси от 0,2 до 3,0 (отрезок кривой „а—б“) электропроводность раствора не изменяется. При этом имеет место образование гидроокиси галлия. Начиная с отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходной смеси, равного 3,0 (точка „б“ на кривой),

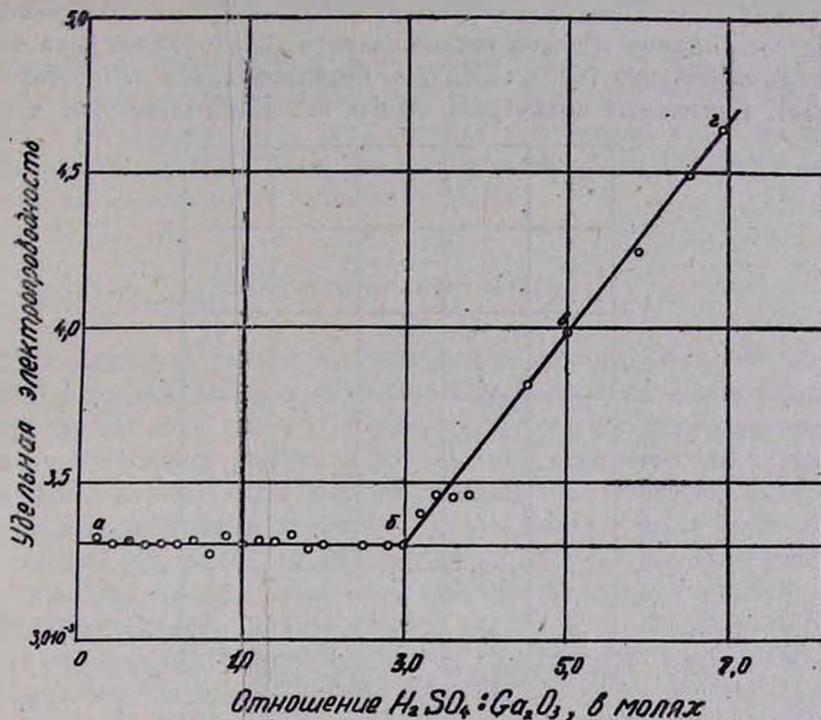


Рис. 3. Измерение удельной электропроводности растворов галлия в зависимости от отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходном растворе.

электропроводность раствора увеличивается. На участке кривой „б—в“ (отношение  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,0 до 6,0) вероятно происходит образование нерастворимой основной соли, а затем растворение осадка основной соли с образованием растворимого сульфата. При этом электропроводность раствора растет. Перегиб на кривой электропроводности указывает на начало образования нерастворимой основной соли.

*Измерение кажущегося объема осадков.* При изменении соотношения между компонентами в исходном растворе, в случае, когда образуются малорастворимые соединения, изменяется количество образующегося осадка, вследствие чего будет изменяться и объем осадка, что можно наблюдать визуально.

Методика работы заключалась в следующем: в градуированные цилиндры вводился исходный раствор галлата натрия в количестве 12,5 мл, 7,7 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$  и все возрастающее от опыта к опыту количество 0,1 н.  $H_2SO_4$ ; содержимое цилиндров доводилось дистиллированной водой до 25 мл. После приготовления смесей производилось их перемешивание в течение 20 минут, после чего цилиндры ставились в штатив и производился отсчет объема осадков через 2, 24 и 72 часа. Данные опытов приведены на рисунке 4 и в таблице 2. Из этой таблицы видно, что с течением времени происходит уплотнение осад-

Известия XIII, 6—26

ка и кажущийся объем осадка уменьшается. Однако это изменение кажущегося объема осадков весьма незначительно. Из рисунка 4 видно, что до отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходной смеси 1,76 осадок не выпадает. Измеримые количества осадка выпадают лишь при соотно-

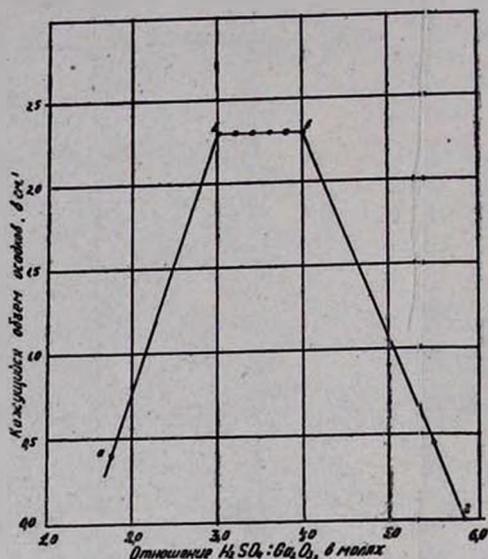


Рис. 4. Измерение кажущегося объема осадков в зависимости от отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходном растворе.

шениях исходных компонентов больших, чем 1,76. На участке кривой „а—б“ (при отношении от 1,76 до 3,0) образуется гидроксид галлия.

Таблица 2  
Изменение кажущегося объема осадков в зависимости от отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  в исходной смеси

Отношение $H_2SO_4 : Ga_2O_3$ в исходной смеси в молях	Кажущийся объем осадков в мл			Примечание
	через 2 ч.	через 24 ч.	через 72 ч.	
1,0	0,0	0,0	0,0	осадка нет
1,76	0,4	0,40	0,40	муть $Ga(OH)_3$
2,0	0,8	0,75	0,75	„
2,3	1,2	0,90	0,90	„
2,8	2,0	1,50	1,50	„
3,0	2,3	1,90	1,90	$Ga(OH)_3$ + основная соль
3,2	2,3	1,90	1,85	„
3,4	2,3	1,90	1,85	„
3,6	2,3	1,90	1,85	„
3,8	2,3	1,85	1,85	„
4,0	2,3	1,85	1,85	основная соль
4,54	1,8	1,35	1,35	„
5,0	0,9	0,7	0,7	„
5,5	0,45	0,40	0,4	раствор мутный
5,9	—	—	—	раствор прозрачен

Объем последней растет, достигая в точке „б“ максимального значения.

На участке кривой „б—в“ (при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,0 до 4,0) идет образование нерастворимой основной соли. В этом интервале осадок состоит из смеси двух донных фаз—гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли. На участке кривой „в—г“ имеет место образование растворимого сульфата галлия.

### Обсуждение результатов

В результате изучения взаимодействия раствора галлата натрия с серной кислотой методом растворимости можно сделать заключение, что разложение галлата натрия идет через последовательное образование гидроокиси галлия, нерастворимой основной соли и среднего сульфата галлия. При изучении реакции при помощи потенциометрического титрования выявлено, что на участке „в—г“ (рис. 2, при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 2,0 до 3,0) рН раствора остается постоянным. Площадка кривой „в—г“ отвечает образованию гидроокиси галлия. Ионы водорода, вносимые серной кислотой, полностью расходуются на образование гидроокиси галлия, вследствие чего концентрация водородных ионов в растворе не изменяется и рН раствора остается постоянным. Когда заканчивается этот процесс, то даже небольшой избыток серной кислоты значительно изменяет рН раствора. Перегиб „г—д“ кривой указывает на начало образования нового соединения—нерастворимой основной соли— $[Ga(OH)_2]_2SO_4$ . На участке кривой „д—е“ (при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,0 до 4) происходит переход гидроокиси в нерастворимую основную соль. Здесь имеет место взаимодействие ионов  $OH^-$  гидроокиси с ионами  $H^+$ , вводимыми серной кислотой, и поэтому общая концентрация ионов водорода в растворе почти постоянна, вследствие чего рН раствора изменяется очень медленно. В точке „е“ (отношение  $H_2SO_4 : Ga_2O_3 = 3,84$ ) вся гидроокись переходит в основную соль.

При дальнейшем изменении отношения  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  происходит, видимо, растворение основной соли и образование среднего сульфата галлия. При этом рН раствора не меняется, так как происходит взаимодействие  $OH^-$ -ионов (из основной соли) с ионами  $H^+$ , вносимыми серной кислотой. Переход основной соли в средний сульфат не характеризуется перегибом на кривой.

Итак; из кривой потенциометрического титрования можно сделать вывод, что разложение галлата натрия серной кислотой идет ступенчато, через образование гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли. Образование растворимого среднего сульфата на кривой рН не находит отражения.

При рассмотрении реакции методом измерения удельной электропроводности растворов видно, что при отношении  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  до 3,0 (отрезок „а—б“ рис. 3) электропроводность раствора остается постоянной. Это имеет место, по-видимому, из-за того, что первые порции добавляемой кислоты не могут заметным образом изменить электропроводности раствора на фоне большого количества ионов, находящихся в растворе.

На участке „б—в“ (отношение  $H_2SO_4 : Ga_2O_3$  от 3,0 до 7,0) вероятно происходит образование нерастворимой основной соли и сульфата галлия, и электропроводность растет за счет увеличения общего количества ионов в растворе при образовании растворимого среднего сульфата галлия. Кривая кажущегося объема осадков (рис. 4) характеризуется перегибами, отвечающими переходу гидроокиси галлия в нерастворимую основную соль и растворимый средний сульфат галлия.

### В ы в о д ы

1. Изучено взаимодействие раствора галлата натрия с серной кислотой методами растворимости, измерения рН растворов, удельной электропроводности и кажущегося объема осадков.

2. Показано, что разложение галлата натрия серной кислотой идет через последовательное образование гидроокиси галлия, нерастворимой основной соли и растворимого среднего сульфата галлия.

3. Образование гидроокиси галлия находит отражение на кривых растворимости, потенциометрического титрования и измерения кажущегося объема осадков.

4. Образование нерастворимой основной соли находит отражение на кривых растворимости, потенциометрического титрования, удельной электропроводности и измерения кажущегося объема осадков.

5. Образование растворимого среднего сульфата галлия фиксируется на кривых растворимости и измерения кажущегося объема осадков.

6. При разложении галлата натрия выделение галлия в осадок происходит в интервале рН 9,7—3,4, что хорошо согласуется с литературными данными.

Галлий практически полностью осаждается из растворов при рН 6,45—4,1. Осадок состоит из смеси гидроокиси галлия и нерастворимой основной соли.

Օ. Վ. Գեփորցյան և Վ. Ս. Գուրովիչ

ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՇԵՏ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԳԱԼԼԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գալլատների լուծույթների քալքայման մեխանիզմը և այդ դեպքում առաջացող միացությունների բաղադրությունը որոշելու համար (լուծելիությունը, լուծույթների pH-ի չափումը, էլեկտրահաղորդականություն և նստվածքների թվացող ծավալների որոշումը) ուսումնասիրել ենք  $H_2SO_4$ -ի հետ Na-ի գալլատի փոխազդեցությունը ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ Na-ի գալլատի քալքայումն  $H_2SO_4$ -ով ընթանում է գալլիումի հիդրօքսիդի անլուծելի հիմնային աղի և գալլիումի թթվային սուլֆատի հաջորդարար առաջացումով: Գալլիումի հիդրօքսիդի առաջացումն արտացոլվում է լուծելիության, պոտենցիոմետրիկ տիտրման և նստվածքների թվացող ծավալների չափման կորերով: Անլուծելի հիմնային աղերի առաջացումն արտացոլվում է լուծելիության կորերի, պոտենցիոմետրիկ տիտրման, անսակարար էլեկտրահաղորդականության և նստվածքների թվացող ծավալների չափման կորերով:

Գալլիումի լուծելի թթվային սուլֆատի առաջացումը գրանցվում է լուծելիության և նստվածքների թվացող ծավալների կորերի վրա: Na-ի գալլատի քալքայման ժամանակ գալլիումի անջատումը նստվածքում տեղի է ունենում  $pH = 9,7 - 3,4$  սահմանում, որը լավ համընկնում է գրականության տվյալների հետ:

Գալլիումը լուծույթներից գործնականորեն լրիվ նստում է, երբ  $pH = 6,45 - 4,1$ : Նստվածքը բաղկացած է լինում գալլիումի հիդրօքսիդի և հիմնային անլուծելի աղի՝  $[Ga(OH)_2]_2SO_4$  խառնուրդից:

Գալլիումի հիդրօքսիդի, անլուծելի հիմնային աղի և գալլիումի լուծվող թթու սուլֆատի առաջացումը տեղի է ունենում ոչ թե  $H_2SO_4:Ga_2O_3$  համարժեք հարաբերության դեպքում, այլ  $H_2SO_4$ -ի ավելցուկի ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Fricke, Meyring, Z. anorg. all. Ch. 176, 325 (1928).
2. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 10 (1957).
3. Б. И. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик, ЖОХ 18, 1061 (1947).
4. И. В. Танакаев, Н. В. Баусова, Химия редких элементов 2. ИОНХ, Москва, 1955.
5. П. А. Резник Кандидатская диссертация, Москва, 1953.



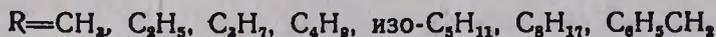
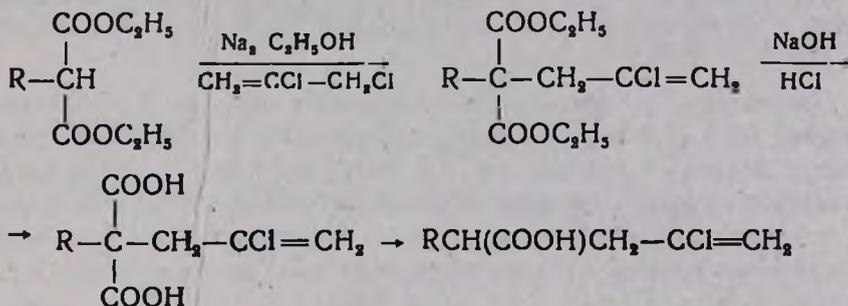
М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян

## Получение алкил-2-хлораллилуksусных кислот

Задавшись целью исследовать реакцию окисления  $\alpha$ -замещенных  $\gamma$ -хлор- $\gamma$ ,  $\delta$ -ненасыщенных кислот перекисью водорода [1], мы занялись синтезом алкил-2-хлораллилуksусных кислот.

Данная статья посвящена описанию способа получения  $\gamma$ -хлор- $\gamma$ ,  $\delta$ -ненасыщенных кислот, содержащих радикал в  $\alpha$ -положении.

Синтез таких кислот был осуществлен следующим путем:



В литературе известен только диэтиловый эфир этил-2-хлораллилмалоновой кислоты [2], при помощи которого получен барбитурат.

### Экспериментальная часть

*Получение диэтиловых эфиров 2-хлораллилалкилмалоновых кислот.* В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налито 300 мл абсолютного этилового спирта и прибавлено 23 г (1 г-ат.) мелконарезанного металлического натрия.

После полного реагирования натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты. Затем из капельной воронки по каплям прилито 111 г (1 моль) 2,3-дихлорпропена-1. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта выделившийся хлористый натр растворен в малом количестве воды. Водный слой отделен от маслянистого и несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки прибавлены к основному слою и высушены обезвоженным хлористым кальцием. После удаления эфира перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1



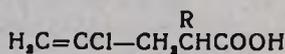
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Анализ на Сl в %	
						вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH <sub>3</sub>	78,0	116—118	6	1,4515	1,1106	60,31	60,71	14,65	14,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75,5	128—132	6	1,4522	1,0788	65,64	65,33	13,98	13,52
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72,4	133—134	6	1,4546	1,0740	69,91	69,95	12,92	12,83
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	61,4	145—150	6	1,4510	1,0306	74,91	74,57	12,095	12,29
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	77,0	143—146	3	1,4500	1,0329	79,08	79,19	11,40	11,65
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	76,5	182—183	8	1,4530	1,0021	93,42	93,05	10,02	10,24
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CH <sub>2</sub>	74,0	195—196	9	1,5070	1,1432	84,47	84,82	11,11	10,94

*Получение 2-хлораллилалкилуксусных кислот.* В ту же колбу помещено 60 г (1,4 моля) едкого натра и 65 мл воды. К теплomu раствору медленно прибавлено 0,5 моля диэтилового эфира 2-хлораллилалкилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение четырех часов, после чего растворена в воде. Раствор экстрагирован эфиром, остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции.

Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к маслянистому слою, высушены безводным сернокислым магнием.

После отгонки эфира остаток закристаллизовывался и был использован для получения 2-хлораллилалкилуксусных кислот. 2-Хлораллилалкилуксусные кислоты получены декарбокислированием 2-хлор-

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Анализ на Сl в %	
						вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH <sub>3</sub>	65,0	108—109	8	1,4625	1,1468	35,62	35,85	23,70	23,90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,1	125	5	1,4622	1,1027	40,53	40,46	22,065	21,84
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,0	128—129	5	1,4610	1,0725	45,15	45,08	20,10	20,11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60,0	133—136	5	1,4590	1,0359	50,25	49,82	18,488	18,63
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	65,0	130—134	3	1,4610	1,0338	54,23	54,32	16,964	17,35
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	68,0	170	3	1,4630	0,9908	68,51	68,18	14,0	14,40
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CH <sub>2</sub>	92,0	185	8	1,5323	1,1614	59,92	59,95	15,62	15,81

аллилалкилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 150—160°C и перегонкой под уменьшенным давлением.

Константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

### В ы в о д ы

1. Взаимодействием 2,3-дихлорпропена-1 с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот получены диэтиловые эфиры 2-хлораллилалкилмалоновой кислоты.

2. Гидролизом и последующим декарбоксилированием диэтиловых эфиров 2-хлораллилалкилмалоновых кислот получены соответствующие уксусные кислоты, которые описываются в литературе впервые.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 22 IX 1960

Մ. Տ. Դանգյան, է. Գ. Մեսրոպյան

## ԱԼԿԻԼ-2-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով ուսումնասիրել  $\alpha$ -տեղակալված  $\gamma$ -քլոր- $\gamma$ , $\delta$ -դիազեցած թթուների օքսիդացման ռեակցիան ջրածնի պերօքսիդով, մենք զբաղվեցինք այդ կարգի թթուների սինթեզով, որը կատարել ենք հետևյալ ընդհանուր եղանակով: Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի միջոցով ստացել ենք մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, բուտիլ-, իզոամիլ-, օկտիլ- և բենզիլ- $\gamma$ -քլորալլիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ, որոնց նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով ստացել ենք համապատասխան ալկիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթուները, իսկ վերջիններիս դեկարբօքսիլումով՝ համապատասխան քացախաթթուները, որոնք օգտագործվել են լակտոնների ստացման համար:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, там же 60, 9 (1957); М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, там же 44, 34 (1954); 55, 3 (1956), 60, 17 (1957); Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, там же 60, 34 (1957).
2. G. S. Skinner, R. Huber, J. Am. Chem. Soc. 73, 3321 (1951).



С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян

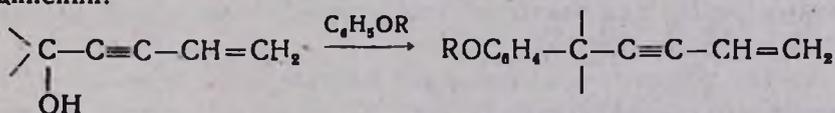
### Химия винилацетилена

Сообщение XXIV. Синтез алкилфенолов и их эфиров

Известно, что алкилфенолы и их эфиры нашли практическое применение в тяжелом органическом синтезе для получения разнообразных смол, пластификаторов, инсектофунгицидов и т. д.

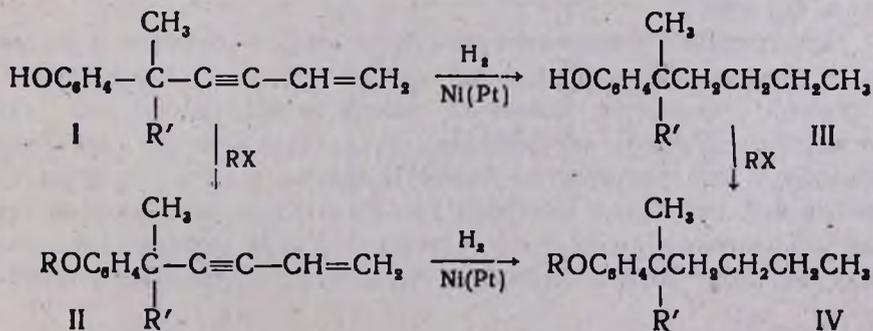
С целью синтеза таковых в настоящей работе мы изучали возможность получения 4-алкилфенолов и их эфиров путем гидрирования винилацетиленовых фенолов и их эфиров.

В одном из предыдущих сообщений нашей лаборатории [1] нами было показано, что вторичные и третичные винилацетиленовые спирты, содержащие алифатические, алициклические и гетероциклические радикалы, в присутствии фосфорной кислоты конденсируются с фенолом и анизолом с образованием соответствующих винилацетиленовых соединений:



При этом было установлено, что реакция алкилирования с фенолом протекает гораздо легче, чем с анизолом. Поэтому для синтеза эфиров 4-алкилфенолов намного выгоднее алкилировать фенол и из последнего получить соответствующий эфир, чем прямо алкилировать эфиры фенола.

Синтез винилацетиленовых фенолоэфиров (II) из соответствующих 4-замещенных фенолов (I) и алкилгалогидов осуществили как с помощью сухого порошкообразного едкого кали или натра, так и их водными растворами, а в некоторых случаях с помощью металлического натрия:



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>2</sub>CCl=CHCH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 X = Cl, Br, J

При гидрировании 4-винилэтилфенолов (I) и их эфиров (II) в растворе этилового спирта в присутствии никелевого катализатора (по Ренею), протравленного платиновым катализатором, под давлением водорода 25—30 атмосфер, во всех случаях с высоким выходом получены соответствующие 4-алкилфенолы (III) и их эфиры (IV, R=алкил, алкенил).

Интересно отметить, что при гидрировании хлоркритилового эфира (II, R=CH<sub>2</sub>CH=CClCH<sub>3</sub>), который получен из замещенного фенола (I) и 1,3-дихлорбутена-2, с хорошим выходом получается эфир (IV, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Следовательно, для синтеза эфира (IV, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) можно с успехом использовать отход производства—1,3-дихлорбутен-2.

Упомянутые выше эфиры 4-алкилфенолов (IV) получены также сначала гидрированием непредельных фенолов (I) до алкилфенолов (III), а затем их этерификацией. Константы некоторых синтезированных 4-замещенных предельных фенолоэфиров совпали с литературными данными [2, 3].

### Экспериментальная часть

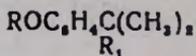
4-Замещенные непредельные фенолы (I) синтезированы методом, описанным ранее. Константы соответствующих соединений совпали с литературными данными [2].

*Синтез эфиров 4-замещенных непредельных фенолов.* Смесь 4-замещенного непредельного фенола (0,12 г-моля), сухого порошкообразного едкого натра или кали (0,1 г-моля) и соответствующего алкилгалонда (0,11 г-моля) в 50 мл этилового спирта нагревалась в течение 25—30 часов при кипении смеси. Затем, после отгонки спирта, реакционная смесь промывалась водой, верхний слой был высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. При этом получены соответствующие эфиры (II) с выходом 80—90%. Константы полученных соединений приведены в таблице.

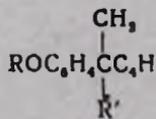
*Синтез эфиров 4-алкилфенолов (IV).* Синтез эфиров (IV) осуществлялся по вышеописанной прописи. При этом с хорошими выходами получены соответствующие эфиры, константы которых приведены в таблице.

*Гидрирование 4-замещенных непредельных фенолов и их эфиров.* 4-Замещенные непредельные фенолы (I) или их эфиры (II) в двукратном количестве этилового спирта в присутствии никелевого катализатора (Ренея), активированного незначительным количеством платинового катализатора (по Адамсу), гидрировались в течение 18—20 часов под давлением водорода 25—30 ат. Затем содержимое автоклава отфильтровывалось, и после отгонки спирта остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

R	R <sub>1</sub>	Выход %	Т. кип. в °С
CH <sub>3</sub>	C≡C—CH=CH <sub>2</sub>	85	112
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡C—CH=CH <sub>2</sub>	84	138—140
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C≡C—CH=CH <sub>2</sub>	87	135
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C≡C—CH=CH <sub>2</sub>	82	140
CH <sub>3</sub> CCl=CHCH <sub>3</sub>	C≡C—CH=CH <sub>2</sub>	89	168
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	258—260
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81	263
			130
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	120—121



Давление в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Анализ на С, Н в %			
			найдено	вычислено	найдено		вычислено	
					С	Н	С	Н
2	1,5365							
5	1,5280	0,9474	69,07	67,04	84,34	8,43	84,11	8,41
3	1,5270	0,9462	74,10	71,65	84,07 84,42	9,09 9,11	84,21	8,77
3	1,5242	0,9441	78,45	76,26	84,57 84,74	9,63 9,35	84,71	9,43
5	1,5442	1,0316	85,41	81,04	74,50 74,63	7,18 7,36	74,31	6,92
—	1,4990	0,9320	66,57	64,89	81,50 81,56	11,03 11,30	81,55	10,68
4	1,5000	0,9311	69,49	69,51	81,92	10,62	81,81	10,90
2	1,5050	0,9326	74,42	74,12	82,81 82,50	10,90 11,01	82,48	11,11



R'	R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	133	2	1,5070	0,9360
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	279—280	—	1,5180	0,9340
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	289	—	1,5108	0,9358
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>3</sub>	83	167	5	1,5197	1,0120
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>3</sub>	82	180	4	1,5232	1,0095
CH <sub>3</sub>	H	85	122	5	1,5150 <sup>(3)</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	84	131	4	1,5120	0,9431

MRD		Анализ на C,H в %			
найдено	вычислено	найдено		вычислено	
		C	H	C	H
78,84	78,75	82,57	11,13	82,25	11,29
79,14	78,75	81,90	11,14	82,25	11,29
		81,79	10,94		
83,84	83,36	82,10	11,52	82,44	11,45
		82,32	11,42		
84,03	83,52	72,30	8,60	72,37	8,55
		72,35	8,94		
89,37	88,13	73,17	9,01	73,46	9,13
		73,50	8,92		
—	—				
65,19	64,77	81,79	10,47	81,59	10,68

## Выводы

1. Показано, что при нагревании неперелых (I) и перелых (III) фенолов с алкилгалоидами в присутствии сухого порошкообразного едкого кали или натра или их водных растворов (а также металлического натрия) получают с хорошими выходами соответствующие фенолоэфиры (II, IV).

2. Установлено, что замещенные неперелые фенолы (I) и их эфиры (II) в спиртовом растворе в присутствии никелевого катализатора (по Ренею), протравленного платиновым катализатором (по Адамсу), под давлением водорода 25—30 атм. гладко гидрируются в перелые 4-замещенные фенолы (III) и их эфиры (IV).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 12 X 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXIV: Ալկիլֆենեոլների և ցրանց երբերների փոխարկում

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկատի ունենալով, որ ալկիլֆենոլները և նրանց եթերները ստացել են լայն կիրառական նշանակություն, մենք նպատակ ենք դրել սինթեզել այդ կարգի միացություններ, ելնելով համապատասխան վինիլացետիլենային ֆենոլներից և նրանց եթերներից:

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ տարբեր ռադիկալներ պարունակող երկրորդային և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտները ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ կոնդենսվում են ֆենոլի և անիզոլի հետ: Քանի որ ֆենոլի ալկիլման վերը նշված ռեակցիան ավելի լավ է ընթանում քան անիզոլինը, նպատակահարմար էր վերջիններս ստանալ համապատասխան վինիլացետիլենային ֆենոլներից և ալկիլհալոգեններից:

Պարզվել է, որ վինիլացետիլենային ֆենոլներից, ինչպես նաև համապատասխան հազեցած ֆենոլներից և ալկիլհալոգեններից, նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդների ջրալին (սպիրտային) լուծույթների ներկայությամբ լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան եթերներ:

Ապացուցվել է նաև, որ վինիլացետիլենային ֆենոլները, ինչպես նաև նրանց եթերները Ռենեյի նիկելի ներկայությամբ ջրածնի 25—30 մթն. ճնշման տակ հիդրվում են, առաջացնելով համապատասխան հազեցած ֆենոլներ և նրանց եթերները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Варданетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 251 (1960).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.
3. R. C. Huston, G. W. Hesrick, J. Am. Chem. Soc. 59, 2001 (1937).

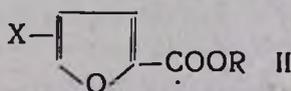
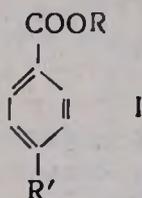


А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикян

## Исследования в области производных бензофурана

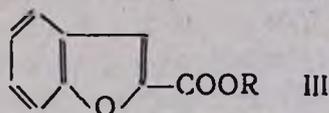
Сообщение V. Синтез некоторых аминоэфиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот

Сопоставление анестетической активности аминоэфиров замещенных бензойных (I) и фуран-2-карбоновых (II) кислот показало, что у соединений I структуры преобладают поверхностно-анестетические



R = остатки различных аминоспиртов,  
 R' = H; NH<sub>2</sub>; NHR; RO; X = H; CH<sub>3</sub>; ROCH<sub>3</sub>; Br

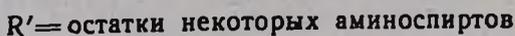
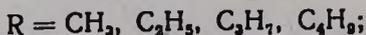
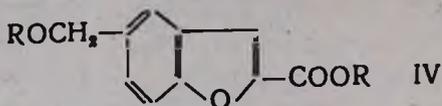
свойства, между тем как соединения II структуры являются лишь проводниковыми анестетиками [1, 2]. Для изучения вопроса, как изменится локализация анестетических свойств при сочетании бензольного и фуранового циклов в конденсированной структуре, одним из нас совместно с Аветикян еще в 1947 году были синтезированы [3] некоторые аминоэфиры кумариновой кислоты (III):



R = остатки различных аминоспиртов

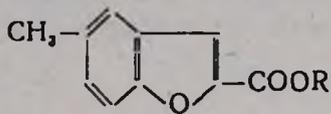
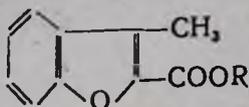
Из литературы известно, что действие местноанестезирующих веществ в значительной степени зависит от их липофильности [4].

Если анестезирующее вещество применяется в виде соли, то одним из решающих свойств является липофильность основания. Повышения липофильности можно, в общем, достичь путем увеличения липофильной (кислотной) части молекулы. Частным случаем повышения липофильности соединений является введение алкильных или алкоксильных групп. Это оправдало себя при синтезе аминоэфиров параалкоксибензойных кислот [5], которые оказались более активными, чем соответствующие им аминоэфиры бензойной кислоты. Исходя из этих данных, нами был синтезирован ряд аминоэфиров 5-алкоксиметилбензофуранкарбоновой кислоты (IV) [6]:

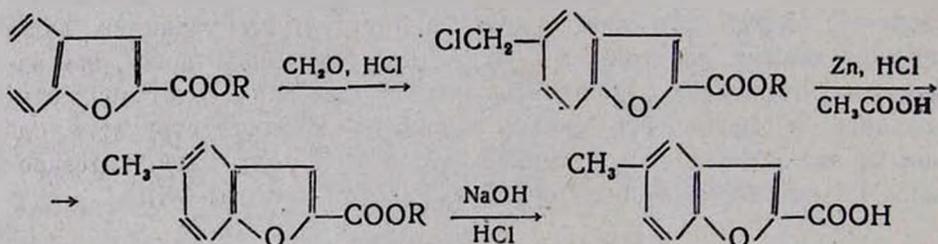


Аналогичные синтезы были проведены также некоторыми другими исследователями [7].

С целью дальнейшего расширения работ по изучению биологических свойств соединений этого ряда нами проведены синтезы аминокислот 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот (V, VI):



Синтез соединений формулы VI был осуществлен на основании работ по хлорметилированию эфиров бензофуран-2-карбоновых кислот [8]. При этом получают эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, восстановление и дальнейшее омыление которых приводит к 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоте:



3-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота была получена по разработанному Боеме [9] методу: конденсацией  $\alpha$ -хлорацетоуксусного эфира с фенолятом натрия, циклизацией образовавшегося промежуточного  $\alpha$ -феноксацетоуксусного эфира и последующим омылением.

Взаимодействием этих кислот с хлористым тионом (взятым в небольшом избытке) в среде абсолютного бензола или хлороформа были получены с достаточно хорошими выходами соответствующие хлорангидриды. Последние вводились в реакцию с различными аминокислотами, в результате чего было получено 25 аминокислот V и VI структур.

Интересно отметить, что хлориды некоторых аминокислот (табл. 1, соед. 2 и 8 и табл. 2, соед. 2) плохо растворяются в воде; поэтому используемый обычно способ выделения свободного основания через хлористоводородную соль в этих случаях не применим. Продукт реакции обрабатывается разбавленной щелочью, и выделившееся основание экстрагируется эфиром.

Большинство аминоэфиров представляет собой густые, слегка желтоватые жидкости; некоторые из них кристаллические продукты. Все они хорошо растворимы в обычных органических растворителях, нерастворимы в воде. Некоторые физико-химические константы, а также выходы аминоэфиров приведены в таблицах 1 и 2.

С целью испытания фармакологических свойств получены хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты аминоэфиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот.

### Экспериментальная часть

*5-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота* получена омылением метилового эфира 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты, синтезированного по разработанному нами ранее методу [8].

*3-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота* получена известным в литературе методом [9]—конденсацией  $\alpha$ -хлорацетоуксусного эфира с фенолятом натрия и последующей циклизацией образовавшегося  $\alpha$ -феноксацетоуксусного эфира; т. пл. 192—193°. Выход 90—95%.

*Хлорангидрид 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты.* В 250 мл колбу, снабженную газоотводной трубкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 17,6 г (0,1 моля) 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 15,4 г (0,13 моля) хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 6—7 часов. Затем отгоняют бензол и избыток хлористого тионила. Остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 124—126°/2 мм; выход 18,3 г. (94,5%). При стоянии кристаллизуется; т. пл. 64—65°.

Найдено %: Cl 18,36

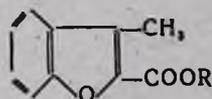
$C_{10}H_7ClO_2$ . Вычислено %: Cl 18,25.

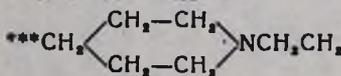
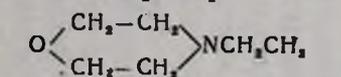
*Хлорангидрид 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты* получен аналогично хлорангидриду 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты; т. кип. 134—136°/6 мм, выход 80,9%.

*Аминоэфиры 5-метил- и 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты.* В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида 5- или 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 50 мл абсолютного бензола и при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям, приливают 0,1 моля соответствующего аминспирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4-х часов, по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором поташа, отделяют бензольный слой; к водному приливают несколько мл концентрированного раствора едкого натра и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенный бензольный слой и эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 1 и 2).

*Хлоргидраты аминоэфиров.* К эфирному раствору аминоэфира при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям, приливают эфирный раствор хлористого водорода до слабо кислой реакции на лакмус. Выпавший осадок отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

Таблица 1

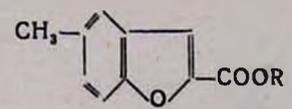


R	Выход в %	Г. кип. в С°	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
						найдепо	вычислено	С		Н		N		йод-метилат	йод-этилат	хлор-гидрат
								найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено			
*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	77,2	200—202	6	1,1134	1,5520	70,95	67,82	67,68	67,99	6,85	6,92	5,90	5,66	229—230	179—180	196—197
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	88,3	177—180	3	1,0741	1,5412	80,57	77,06	70,09	69,80	7,32	7,68	4,79	5,08	143—144	182—183	186—187
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H	79,6	184—185	3	1,0725	1,5370	80,15	77,06	69,50	69,80	7,42	7,68	5,21	5,08	85—86	140—142	169—170
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H	67,2	190—192	4	1,0578	1,5323	88,99	86,29	71,01	71,25	7,98	8,30	4,84	4,61	95—96	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H—C(CH <sub>3</sub> )H	87,5	212—213	6	1,0600	1,5344	84,90	81,67	70,37	70,37	7,84	8,01	5,12	4,84	115—116	—	175—177
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H—C(CH <sub>3</sub> )H	86,9	202—203	4	1,0313	1,5270	94,91	90,91	72,21	71,89	8,62	8,57	4,74	4,41	—	102—103	123—125
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	78,9	186—187	3	—	т. пл.	42—43	—	70,27	70,56	7,98	8,01	4,81	4,84	208—209	152—153	189—190
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	86,1	188—191	3	—	т. пл.	50—52	—	72,10	71,89	8,57	8,57	4,67	4,41	175—176	—	122—124
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH	73,7	182—184	2	—	т. пл.	38—40	—	67,26	67,00	8,08	7,94	8,90	9,20	230—231	—	155—156
** [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH	74,3	202—204	4	1,0609	1,5225	103,72	104,09	70,29	69,96	8,64	8,94	7,70	7,77	148—150	178—180	—
*** 	89,7	206—208	3	1,1222	1,5565	82,36	79,47	71,34	71,05	7,15	7,36	4,78	4,87	183—190	189—190	227—228
	87,8	206—208	3	1,1945	1,5645	78,81	76,50	66,31	66,41	6,50	6,61	4,97	4,84	222—223	156—157	220—221
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60,5	205—207	3	1,1378	1,5640	95,88	94,26	64,74	64,44	7,29	7,51	3,98	4,17	120—122	82—84	145—147

\* Аминоэфир синтезирован ранее [7].

\*\* Плавится при 41—43°.

\*\*\* Плавится при 55—56°.



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	p <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	С		Н		N		йод-метилат	йод-этилат	хлор-гидрат
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>12</sub>	76,5	178—181	2	1,1015	1,5490	71,39	67,82	67,77	67,99	6,96	6,92	5,48	5,66	185—186	149—151	183
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub>	87,7	184—185	3	1,0691	1,5387	80,62	77,06	70,04	69,80	7,41	7,68	4,99	5,08	135	186	179
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H	83,6	184—185	4	1,0662	1,5340	80,27	77,06	70,03	69,80	8,01	7,68	5,22	5,08	169—170	165	134—136
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H	69,8	199—201	7	1,0524	1,5310	89,17	86,29	71,14	71,25	8,37	8,30	4,87	4,61	179—181	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H—C(CH <sub>3</sub> )H	73,0	194—195	3	1,0648	1,5304	83,98	81,67	70,81	70,56	7,79	8,01	4,97	4,84	149—152	154—155	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )H—C(CH <sub>3</sub> )H	84,6	183—184	1	1,0321	1,5250	94,24	90,91	71,78	71,89	8,53	8,57	4,60	4,41	146—147	157—158	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	73,5	173—174	1		т. пл.	47—8°		70,47	70,56	7,96	8,01	4,58	4,84	195	152—154	171—172
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	74,6	204—205	5	1,0314	1,5217	93,80	90,91	71,57	71,89	8,55	8,57	4,35	4,41	191—192	—	119—120
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH	80,8	195—197	4	1,0662	1,5356	88,94	85,61	67,22	67,00	8,20	7,94	8,91	9,20	175—177	138—140	231
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH	75,6	205—207	4		т. пл.	46—47°		69,82	69,96	9,11	8,94	7,47	7,77	136—137	160—162	140
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>               CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	85,4	205—207	4	1,1205	1,5570	82,58	73,47	71,02	71,05	7,18	7,36	4,96	4,87	182—184	163—164	195—197
O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>               CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	78,8	210—212	4	1,1837	1,5610	79,13	76,50	66,68	66,41	6,60	6,61	5,14	4,84	205—206	164—165	210

*Йодалкилаты аминокэфиров.* К эфирному раствору аминокэфира приливают йодистый алкил; при стоянии выпадает осадок. В некоторых случаях требуется нагревание на водяной бане с обратным холодильником в течение нескольких часов. Выпавший осадок отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

### В ы в о д

С целью фармакологических испытаний взаимодействием хлорангидридов 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот с различными аминспиртами синтезированы 25 аминокэфиров, из них 24 описываются впервые.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 20 V 1960

Ս. Լ. Մճջոյան, Հ. Ս. Հարոյան, Մ. Հ. Կալդրիկյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V: 3- և 5-Մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը

### Ա մ փ ո ւ փ ո լ ո մ

Տեղակալված բենզոական թթուների [1] և ֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէսթերների (II) անեսթեզիա առաջացնելու հատկությունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ I տիպի միացությունները հիմնականում մակերևութային անեսթեզիա առաջացնող նյութեր են, իսկ II տիպի միացությունների մոտ գերակշռում է հաղորդակցական անեսթեզիան: Նպատակ ունենալով պարզել, թե՛ այդ հատկություններից որը կգերակշռի կոնդենսված բենզոֆուրանի օդակ պարունակող միացությունների մեջ, նախկինում մենք սինթեզել ենք տեղակալված բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի շարք ամինաէսթերներ:

Ներկա հաղորդման մեջ, որը հանդիսանում է այդ աշխատանքների շարունակությունը, նկարագրված է 3- և 5-մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի շարք ամինաէսթերների սինթեզը: 5-Մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն ստացել ենք տեքստում բերված սխեմայի համաձայն, 3-մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն՝ ա-քլորացնտաքացախաթթվական էսթերը կոնդենսելով նատրիումի ֆենոլատի հետ և առաջացած ֆենօքսիացնտաքացախաթթվական էսթերը ցիկլիզացիայի ենթարկելով: 3- և 5-Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուները բենզոլի կամ քլորոֆորմի միջավայրում թիոնիլի քլորիդի հետ փոխազդեցության մեջ դնելով ստացել ենք նրանց քլորանհիդրիդները, որոնցից մի շարք ամինաալիրտների փոխազդեցությամբ ստացել ենք համապատասխան ամինաէսթերները:

Հնդամենը սինթեզել ենք 3- և 5-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների 25 ամինաէսթերները, ինչպես նաև նրանց քլորհիդրատները, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

Սինթեզված միացութիւնների որոշ ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, ЖОХ 18, 751, 767 (1946); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР 17, 145 (1953).
2. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 18, 107 (1953).
3. С. Г. Аветикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1948.
4. J. C. Gray, J. C. Geddes, J. Pharm. Pharmacol. 8, 89 (1954).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН АН АрмССР 18, 75 (1954); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, А. Н. Огансян, ДАН АрмССР 18, 7 (1954); А. Л. Мнджоян, Л. В. Гюлбудагян, Изв. АН АрмССР, ХН 9, 37 (1956).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 193 (1958).
7. R. O. Clinton, M. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 73, 1852 (1951). R. O. Clinton, Ам. пат. 2,652, 399 (1954) [С. А. 49, 381в (1955)].
8. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 45 (1958).
9. W. R. Vochte, Org. Synt. 33, 43 (1953).



Г. Т. Есаян, М. А. Григорян

## Исследования в области эфиров сульфокислот

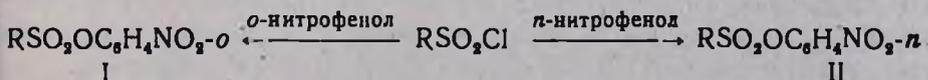
### Сообщение VII. Синтез нитро- и хлорнитрофениловых сульфозэфиров

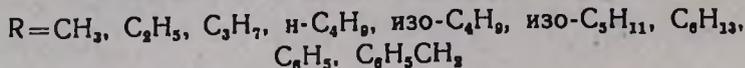
Нитро- и хлорнитрофениловые эфиры сульфокислот, в особенности алифатического ряда, относительно мало изучены, между тем по аналогии с хлорфениловыми эфирами бензол- и *n*-хлорбензолсульфокислот („эфирсульфонат“ и другие), с одной стороны, и эфирами фосфорных и тиофосфорных кислот, содержащими нитро- и хлорнитрофениловые группы (параоксон, тиофос, хлортион), — с другой, можно ожидать, что среди этих соединений окажутся активные инсектициды и акарициды.

В настоящем сообщении приведены данные по синтезу *o*- и *n*-нитро- и 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров бензол- и ряда алкансульфокислот.

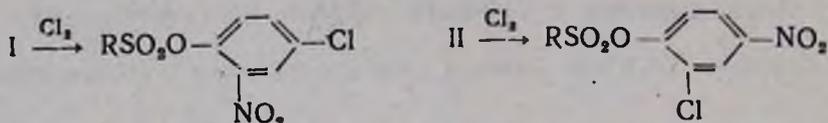
*o*- и *n*-Нитрофениловые эфиры бензолсульфокислоты были ранее синтезированы взаимодействием бензолсульфохлорида с соответствующим нитрофенолом в слабо щелочной среде [1]. Нами были описаны *o*-нитрофениловые эфиры бутан- и  $\gamma$ -хлоркротилсульфокислот [2], полученные взаимодействием *o*-нитрофенола с соответствующими сульфохлоридами в присутствии едкого кали в бензоле. В литературе описан также синтез *n*-нитрофенилового эфира метансульфокислоты нитрованием фенолового эфира [3].

Исходя из данных исследований по получению феноловых и других ариловых эфиров сульфокислот, конденсация *o*- и *n*-нитрофенолов с сульфохлоридами была проведена в присутствии водного раствора едкого натра (10%) при комнатной температуре. Первые члены ряда алкансульфохлоридов, как и бензол- и бензилсульфохлориды, легко реагировали с нитрофенолами в этих условиях. По мере увеличения алифатического радикала сульфохлорида реакция затрудняется, что отражается на выходе сульфозэфира. В случае гексансульфохлорида получить *o*- и *n*-нитрофениловые эфиры в аналогичных условиях не удалось. Они были синтезированы в присутствии едкого кали в бензоле при нагревании. В случае октилсульфохлорида конденсация с нитрофенолами практически не имела места как в присутствии водной щелочи при комнатной температуре, так и едкого кали в бензоле при нагревании.





По аналогии с феноловыми эфирами сульфокислот [4] можно было бы ожидать, что хлорирование *о*- и *п*-нитрофениловых сульфозэфиров приведет к образованию 2-нитро-4-хлор- и 4-нитро-2-хлорфениловых эфиров соответственно:



Возможность осуществления этих реакций была изучена на примере *о*-нитрофениловых эфиров бензол- и метансульфокислот и *п*-нитрофениловых эфиров бензол- и бутансульфокислот. Выяснено, что хлорирование практически не имеет места даже при нагревании до 200° и в присутствии катализатора—йода. Эти данные показывают, что наличие нитро-группы как в орто-, так и пара-положениях в нитрофениловых сульфозэфирах препятствует введению атома хлора в бензольное кольцо.

Некоторые 2-нитро-4-хлорфениловые сульфозэфиры ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{н-С}_4\text{H}_9, \text{С}_6\text{H}_5, \text{С}_6\text{H}_5\text{СН}_2$ ) синтезированы взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами в присутствии щелочных агентов, аналогично получению 2-нитро-4-хлорфенилового эфира *п*-толуолсульфокислоты [5].

При применении водного раствора едкого натра в качестве щелочного агента только в случае бензолсульфохлорида удалось получить сульфозэфир. Остальные сульфозэфиры получены в присутствии пиридина.

На примере 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров пропан- и бензолсульфокислот и *п*-нитрофенилового эфира бутансульфокислоты было показано, что 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот гидролизуются легче (в присутствии водного раствора едкого натра), чем *п*-нитрофениловые эфиры алкансульфокислот и 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры ароматических сульфокислот. Этим можно объяснить, что 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот получают только в условиях, исключающих гидролиз, как, например, — в пиридине.

Синтезированные сульфозэфиры переданы на испытание в Институт земледелия МСХ АрмССР. По имеющимся данным предварительных испытаний, проводимых под руководством Г. М. Марджаняна, *о*- и *п*-нитрофениловые эфиры алкансульфокислот со средним молекулярным весом ( $R = \text{пропил, бутил}$ ) показали высокую афицидную активность (объект—персиковая тля на табаке). Эти же эфиры оказались эффективными акарицидами (объект—паутинный клещик на хлопчатнике). Более подробно об инсектицидных и акарицидных свойствах синтезированных сульфозэфиров будет сообщено отдельно.

## Экспериментальная часть

Исходные алкансульфохлориды получены хлорированием в водной среде соответствующих тиоцианатов, а бензилсульфохлорид—хлорированием хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины [6]. 2-Нитро-4-хлорфенол получен хлорированием *o*-нитрофенола [7].

*Взаимодействие *o*- и *p*-нитрофенолов с сульфохлоридами в присутствии водного раствора едкого натра\**. Смесь эквивалентных количеств нитрофенола, сульфохлорида и едкого натра (10%-ный водный раствор) энергично перемешивалась в течение 5—6 часов при комнатной температуре. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился над  $\text{CaCl}_2$ ; после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Нитрофениловые эфиры с высокой точкой плавления выделялись из реакционной смеси в виде осадка, очищались осаждением водой из их ацетонного раствора.

**o*- и *p*-Нитрофениловые эфиры гексансульфоокислоты*. Смесь 9,1 г нитрофенола (0,065 моля), 3,6 г едкого кали (0,065 моля) и 200 мл сухого бензола кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. После охлаждения прибавлено 11,9 г гексансульфохлорида, и кипячение продолжено еще 6 часов, прибавлено 35 мл воды, бензольный слой отделен, промыт 50%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и высушен над хлористым кальцием. После удаления бензола на водяной бане остаток перегнан в вакууме.

Выходы и характеристика синтезированных нитрофениловых сульфозэфиров приведены в таблицах 1 и 2.

*Действие хлора на *o*- и *p*-нитрофениловые сульфозэфиры*. Хлорирование велось при температуре кипящей водяной бани—95°, при 150 и при 200° в присутствии и в отсутствие катализатора—иода. Во всех случаях привес реакционной смеси после пропуска хлора до постоянного веса был незначителен. Содержание в нем хлора после промывки водой и экстракцией эфиром—следы. В случае пропуска хлора при 95 и 150° исходный нитрофениловый эфир практически полностью получался обратно, при 200° имело место значительное осмоление.

*Взаимодействие 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами*. К охлажденной льдом смеси 3,5 г хлорнитрофенола (0,02 моля) и 0,02 моля алкансульфохлорида прибавлялось постепенно 12 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 5—6 дней, после чего прибавлялась разбавленная соляная кислота. Выделившийся сульфозфир экстрагировался эфиром. Дальнейшая обработка—как в случае получения нитрофениловых сульфозэфиров в присутствии водного раствора едкого натра.

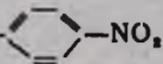
\* В этих работах принимали участие С. А. Петросян и А. Х. Григорян.

R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С
CH <sub>3</sub>	водный раствор NaOH	64,5	89—92*	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	52,2	47	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	54,3	64	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	50,9	—	220—223/15 мм
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	37,8	—	184—185/4 мм
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	38,1	—	231—233/11 мм
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	КОН в бензоле	17,1	—	232/9 мм
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	водный раствор NaOH	87,7	83**	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	.	65,7	100	—

\* По литературным данным, т. пл. 94—95° [3].

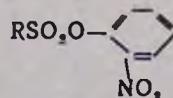
\*\* По литературным данным, т. пл. 82° [1].

Таблица 1



$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		% S		% N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
—	—	—	—	15,15	14,75	5,85	6,45
—	—	—	—	13,89	13,85	5,78	6,06
—	—	—	—	13,23	13,06	5,65	5,71
1,5310	1,3241	60,84	60,68	12,39	12,35	5,66	5,40
1,5295	1,3169	60,70	60,68	12,68	12,35	5,80	5,40
1,5285	1,2546	67,03	65,30	11,64	11,72	5,53	5,13
1,5350	1,2477	71,61	69,91	10,57	11,15	5,05	4,87
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10,79	10,92	4,74	4,78

Таблица 2



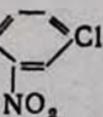
R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		% S		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	водный раствор NaOH	61,4	87—90	—	—	—	—	—	14,88	14,75	6,21	6,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	27,8	—	185/14 мм	1,5381	1,4007	51,50	51,44	13,58	13,85	6,00	6,06
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	31,0	—	190/13 мм	1,5311	1,3644	55,56	56,06	12,96	13,06	5,69	5,71
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	52,5	—	192*/6 мм	1,5217	1,2821	61,58	60,68	12,34	12,35	5,40	5,40
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	39,7	—	191/12 мм	1,5200	1,2936	60,84	60,68	11,74	12,35	5,34	5,40
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	27,0	—	201/9 мм	1,5155	1,2680	64,90	65,30	11,60	11,72	5,28	5,13
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	KOH в бензоле	25,7	—	220—225/17 мм	1,5182	1,2287	70,78	69,91	12,12	11,15	5,10	4,87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	водный раствор NaOH	63,0	66—68**	—	—	—	—	—	—	—	4,88	5,01
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	.	52,3	74—76	—	—	—	—	—	11,38	10,92	4,76	4,78

\* По литературным данным, т. кип. 189—190°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,5250;  $d_4^{20}$  1,2815 [2а].

\*\* По литературным данным, т. пл. 75° [1].

R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	пиридин	24,0	74	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	53,6	—	189/9 мм	1,5420
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	27,9	—	216/21 мм	1,5370
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	водный раствор NaOH	98,7	74—76	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	пиридин	65,6	115—117	—	—

Таблица 3



$d_4^{20}$	MRD		% S		% Cl		% N	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
—	—	—	12,66	12,72	14,70	14,12	4,96	5,56
1,4183	62,02	60,93	12,07	11,45	12,36	12,70	5,29	5,04
1,3777	65,73	65,55	10,73	10,90	12,68	12,09	5,19	4,76
—	—	—	9,80	10,22	11,69	11,32	4,64	4,48
—	—	—	9,60	9,77	10,91	10,84	4,31	4,27

2-Нитро-4-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты получен в условиях синтеза нитрофениловых сульфозэфиров—в присутствии водного раствора едкого натра.

Выходы и характеристика синтезированных 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров приведены в таблице 3.

*Гидролиз нитро- и хлорнитрофениловых сульфозэфиров.* Смесь 2,6 г *p*-нитрофенилового эфира бутансульфокислоты (0,01 моля) и 4 мл 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась в течение 4 часов при комнатной температуре, после чего реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Получено ~0,3 г сырого натриевого производного *p*-нитрофенола (проверено превращением в *p*-нитрофенол обработкой соляной кислотой). Из эфирного экстракта получено обратно 2,2 г исходного сульфозэфира (проверено по константам).

Аналогично гидролизом 1,5 г 2-нитро-4-хлорфенилового эфира бензолсульфокислоты (0,005 моля) получено 0,2 г фенолята и 1,1 г исходного сульфозэфира, а гидролизом 2,8 г (0,01 моля) 2-нитро-4-хлорфенилового эфира пропансульфокислоты—0,8 г фенолята и 1 г исходного сульфозэфира.

### В ы в о д ы

1. Взаимодействием *o*- и *p*-нитрофенолов с метан-, этан-, пропан-, *n*-бутан-, изобутан-, изопентан-, *n*-гексан-, бензил- и бензолсульфохлоридами в присутствии щелочи получены *o*- и *p*-нитрофениловые эфиры соответствующих сульфокислот.

2. Показано, что *o*- и *p*-нитрофениловые сульфозэфиры не реагируют с хлором в условиях хлорирования фениловых эфиров.

3. 2-Нитро-4-хлорфениловые эфиры метан-, пропан-, *n*-бутан- и бензилсульфокислот синтезированы взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с соответствующими сульфохлоридами в пиридине, а 2-нитро-4-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты—в присутствии водного раствора едкого натра.

4. Показано, что в отличие от *p*-нитрофениловых эфиров алкансульфокислот и 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров ароматических сульфокислот 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот легко гидролизуются в присутствии водного раствора едкого натра.

## Հ. Ց. Ծսայան. Մ. Ա. Գրիգորյան

### ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VII: Նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Սուլֆոթիթուների նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային էսթերները համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված, մինչդեռ այդ միացությունները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ակարիցիդներ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված են բենզոլսուլֆոթիթի և մի շարք ալկանսուլֆոթիթուների օ- և պ-նիտրո-, ինչպես և Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզը և հատկությունները:

օ- և պ-նիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերները բավարարելով ստացել ենք նիտրոֆենոլի և համապատասխան սուլֆոքլորիդի փոխազդեցությամբ ջրային NaOH-ի ներկայությամբ, կամ KOH-ի ներկայությամբ բենզոլի միջավայրում:

Այդ նույն եղանակը կիրառելի է բենզոլսուլֆոթիթի Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերի ստացման համար:

Ալկանսուլֆոթիթուների Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերները հաջողվել է ստանալ պիրիդինի ներկայությամբ, երբ բացառվում է այդ սուլֆոէսթերների հիդրոլիզը:

Ցույց է տրված, որ ինչպես օ- այնպես էլ պ-նիտրոֆենիլայինսուլֆոէսթերները սուլֆոթիթուների ֆենիլային և քլորֆենիլային էսթերների քլորման պայմաններում չեն ենթարկվում քլորման, որը բացատրվում է նիտրոլամբի ազդեցությամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Gzorgescu, Bull. Soc. Scinte, Bucuresci 8, 669 [C. 1900, I, 543].
2. а) Գ. Թ. Եսայան, Ա. Գ. Վարձայան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 119 (1958); б) Գ. Թ. Եսայան, Գ. Մ. Մարձջանյան, Ք. Օ. Օգանեսյան, Ա. Կ. Ստյան, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
3. E. Schall, J. pr. [2] 48, 247 (1893).
4. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володочич, Н. Н. Мельников, Н. М. Рублева, ЖОХ 28, 2579 (1956); В. Д. Азатян, Գ. Թ. Եսայան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
5. E. Misslin, A. Bau, Helv. chim. Acta 2, 298 (1919).
6. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 81, 2548 (1939).
7. A. Faust, E. Saame, Ann., spl. 7, 195 (1870).

Հայկական ՍՍՌ-ի ԳԱ «Տեղեկագրի, ԳԳ» XIII հատորում զետեղված հոդվածների

Ըճգիտաբուր և ֆիզիկական բիւհա

59

Ա. 2. Այլուչյան— Մետաղական նիկելի և ալյումինիումի օքսիդի վրա նստեցրած նիկելը՝ որպէս հիդրօքսի կատալիզատորներ: Հաղորդում II: Նիկելի ացետատից ստացված կատալիզատորների գենեզիսը և ակտիվութունը . . . . .	3
Ա. 2. Այլուչյան, Մ. 2. Մանտիկյան— Հիդրօքսի ազոտրեցիտի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութունը: Հաղորդում V: Միլիկազելի վրա ազոտրեցիտի Pd-Քլ խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութունը . . . . .	307
Մ. Մ. Գուրիսից— Տիգրիկական ազոտրեցիտի թերթիան և ազոտրեցիտների զոքսիդական կիրառումը . . . . .	377
Ն. Մ. Բեյլերյան, Հ. Հ. Չալիկյան— Կալիումի պերսուլֆատ-ամինի աեակցիան ջրային լուծույթներում: Հաղորդում VI: Հիմքի ազդեցութան ուսումնասիրութունը պերսուլֆատ-երրորդային ամիններ աեակցիաների կինետիկայի վրա	387
Է. Ա. Հայկազյան, Ռ. Ա. Առաքելյան— Էլեկտրոդային պրոցեսները ացետոնիտարիում: Հնդրորդում I: Քլորի աեոդային անջատումը պլատինի վրա ջրային ջրածնի ացետոնիտարիային լուծույթում . . . . .	335
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Նզանյան— Ալյումինատային լուծույթներից մետաղական գալլիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ուսումնասիրութունը: Հաղորդում I . . . . .	81
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Նզանյան— Կաթոդային բեեոացումը գալլատային լուծույթներից գալլիումի նստեցման ժամանակ: Հաղորդում II . . . . .	91
Հ. Հ. Չալիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան— Պերսուլֆատ-ամինի աեակցիաների կինետիկան ջրային լուծույթներում: Հաղորդում V: Տրիմեթիլ- և արիէթիլամինների և կալիումի պերսուլֆատի միջև ընթացող աեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրութունը . . . . .	315
Վ. Ն. Տեր-Մինասյան— Օ-Տիտրիլինդիամինի էլեկտրաաինթեզը: Հաղորդում IV: Կաթոլիտի բազադրութան ազդեցութունն օ-նիտրոաինիլինի էլեկտրավերականգնման վրա . . . . .	335

Անօրգանական և անալիտիկ բիւհա

Վ. Ա. Աբրահամյան, Ս. Մ. Աբաշյան, Մ. Ա. Բալյան— Հալոգենների միկրոորոշումը օրգանական միացութունների մեջ: Հաղորդում II: C, H, O, Cl, S և C, H, O, N, Cl, S բազադրութունն ունեցող օրգանական միացութունների մեջ ջրերի և ծծումբի համատեղ որոշման նոր միկրոեղանակ . . . . .	343
Ս. Ն. Ավազյան— Կալիումի ջրերի դեպիլիդիային և դիանիլինային կոմպլեքսային միացութունների մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկութունների ուսումնասիրութունը . . . . .	107
Ս. Վ. Գեորգյան, Ն. Ա. Գուրովիչ— Մծմբական թթվի հեա նստրեումի գալլատի աեակցիայի մասին . . . . .	405

Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Գ. Եկեղյան, Ռ. Ն. Պողոսյան— Դուրմիտի վերամշակման մեթոդների հետախուզումը: Հաղորդում III. Գիպտի և անիաթթվի հետ զուգորդության փոխադրեցուցության մասին . . . . . 17

Վ. Մ. Քառայան— Հնանցման և կոմպլեքսազոյացման պոսեդիտների և սեպիտների պլատինե ինդիկատորային էլեկտրոդ . . . . . 333

Վ. Մ. Քառայան, Լ. Ա. Էլիազյան— Ցերիումի սպեկտրաֆոտոմետրիկ որոշումը ուլտրամանուշակագույն մարզում . . . . . 345

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Հ. Ս. Պասյան, Ն. Մ. Գրիգորյան, Ռ. Լ. Միրումյան— Փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային գազերի կլանումը հիմքերով և կաբոնատներով: Հաղորդում IV: Կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով . . . . . 101

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Օ. Կարախանյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Գ. Ա. Հսրուբյանյան, Հ. Ս. Պասյան— Փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային գազերի կլանումը կալիումի հիդրօքսիդով . . . . . 307

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Վ. Գեղղյան, Գ. Գ. Ասլանյան— Կալցիումի մետաֆոսֆատի և սոդայի միջև տեղի ունեցող փոխանակման սեպիտային ուսումնասիրումը . . . . . 235

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Էղոյան, Ս. Ս. Ոսկանյան— Ջրի հինգ մուլեկուլ պարունակող նաաբիումի հիդրոմետաֆոսֆատի ստացման ուղիների որոնում . . . . . 111

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Սայամյան, Ս. Ս. Ոսկանյան— Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-KOH-H<sub>2</sub>O քառակոմպոնենտ սիստեմի լուծելիության իզոթերմը 0°-ում . . . . . 25

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Սայադյան, Հ. Ա. Աբրահամյան, Զ. Ա. Միրայելյան, Է. Ս. Ղափանցյան— Պոնոմարյով-Սաժինի մեթոդով նեֆելինային սպարների մշակումից առաջացած հիմքա-կալցիումական նստվածքի քայքայման եղանակ . . . . . 117

Օրգանական բիմիա

Վ. Գ. Ազատյան— Մետաղական ալյումինիումի գործադրությանը օրգանական սինթեզում: Հաղորդում V: Ֆենոլի ալկիլումը մոնոբրոմալկիլներով . . . . . 181

Մ. Տ. Դանդյան, Ս. Վ. Առաքելյան— Մի բանի նոր չհաղեցած թթուների էսթերների ստացումը . . . . . 51

Մ. Տ. Դանդյան, Է. Գ. Մեսրոպյան— α-Ալիլ-β-ացետալպրոպիոնաթթուների ստացումը: Հաղորդում II . . . . . 173

Մ. Տ. Դանդյան, Է. Գ. Մեսրոպյան— Ալիլ-2-քլորալիլթացախաթթուների ստացումը . . . . . 415

Մ. Տ. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնգաբյան— Ալիլ-γ-քլորալիլթացախաթթուների ստացումը . . . . . 259

Վ. Վ. Դովարյան, Թ. Օ. Զաքրյան— Հետազոտությանը հերթիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում V: Արօքսի-և հալոգենաքացախաթթուների γ-քլոր-կրոտիլային ամիդներ . . . . . 187

Ա. Հ. Դուրգարյան, Ա. Հ. Տիտանյան— 1-Քլոր-1,2-էպօքսիդների ստացումը և սեպիտների և կալցիումի I: Տեղակալված 2-քլոր-, 2,3-էպօքսիդուտանների սինթեզը . . . . . 243

Հ. Տ. Սայան— Թիոմիզանյուրի փոխադրեցուցությունը 2-քլոր-2,3-դեքլոր-և 2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլբուտանների հետ . . . . . 217

Հ. Տ. Սայան, Մ. Ա. Գրիգորյան— Հետազոտությանը սուլֆոթթուների բնագավառում: Հաղորդում VII: Նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերների սինթեզը . . . . . 437

Ս. Գ. Էքմեքչյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան— Մորֆինի անացյալները: Հաղորդում II: 3-Մեթօքսի-4,5-էպօքսի-6,7-(2',3'-ինդոլ)-N-մեթիլմորֆինան . . . . . 301

Ա. Գ. Քերգյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան— Հետազոտությանը ինդոլի անացյալների բնագավառում: Հաղորդում V: 2,3-Դիմեթիլ-5-ամինամեթիլինդոլներ . . . . . 192

Ա. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան— Հետազոտություններ զիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում I: 1,2,3,4, 5,6-ձեռքարտրհեքսեն-3-ի մոդիֆիկացիաները և նրանց հիման վրա կատար- ված սինթեզներ	155
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Գաբրիելյան— Հետազոտություններ զիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում III: Սինթեզներ 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3-ի բազայի վրա	165
Ա. Մ. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան— Հետազոտություններ զիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: 1,2,3,4,5,6-ձեքսաբլորհեքսեն-3-ի կոնդենսումը բենզոլի հետ	269
Ա. Ն. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան— Ուսու մետաիրություններ զիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային միացությունների բնագավառում: Հաղորդում V: 1,2, 5,6-Տետրաֆենիլ-3,4-դիբլորհեքսեն-3-ի մի քանի սեպտիստների մասին	351
Լ. Զ. Ղազարյան, Ս. Գ. Ավետիսյան— Ացետիլենային բազմատույն ալկոհոլների ստացումը: Հաղորդում IV	139
Լ. Զ. Ղազարյան, Ք. Հ. Զապրոսյան— Պոլիվինիլբուտիլալի ստացումը պոլիվինիլա-ցետաատի և դիմեթիլբուտիլալի ալկոհոլային խմբերի փոխադարձ ազդակալ-մամբ	37
Ա. Լ. Մնջոյան, Ս. Գ. Աղբալյան— Սինթեզներ հարմինի և տետրահիդրոհարմինի հի-ման վրա: Հաղորդում I: Հարմինի օքսիդացումը սելենի օքսիդով	207
Ա. Լ. Մնջոյան, Ս. Գ. Աղբալյան— Սինթեզներ հարմինի և տետրահիդրոհարմինի հիման վրա: Հաղորդում III: Հարմինի և տետրահիդրոհարմինի ցիանեթիլումը	297
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան, Վ. Ե. Բաղալյան— Հետա-զոտություններ թիոֆենի և տետրահիդրոթիոֆենի (թիոֆանի) բնագավա-ռում: Հաղորդում I: Տետրահիդրոթիոֆեն-2,5-դիկարբոնաթթվի մի քանի ամի-նաէթերները սինթեզը	63
Ա. Լ. Մնջոյան, Ն. Ա. Բաբիյան, Հ. Հ. Գամբուրյան— Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների բնագավառում: Հաղորդում XXIII: Սաթաթթվի ալիլի-թիոդիալիլամինաէթիլէթերներ	177
Ա. Լ. Մնջոյան, Ա. Գ. Քերոյան, Փ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Քաղեսոյան— Հետազոտու-թյուններ ինդոլի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: Դիալիլի- [β-ալիլի-γ-(2-մեթիլինդոլի-3)]-պոպիլամիններ	69
Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան— Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածանցյալ-ների բնագավառում: Հաղորդում III: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մի քա-նի մեկ-և երկ-N-տեղակալված ամիդների սինթեզը և նրանց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով	55
Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան— Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածան-ցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: 2,3-նիհիդրոբենզոֆուրան-2-կար-բոնաթթվի մի քանի մանու- և երկտեղակալված ամիդների սինթեզը և նրանց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով	365
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Հ. Ս. Ազարյան— Հետազոտություններ խինոլինի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում I: Մինոլինի հիդրոլիզը նիկելը քրոմի օքսիդի վրա արգյունաբերական կատալիզատորի միջոցով	287
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Գ. Աղբալյան— Սինթեզներ հարմինի և տե-րահիդրոհարմինի հիման վրա: Հաղորդում II: Py-N-Տետրահիդրոհարմինի սի-մետրիկ α,ω-պոլիմեթիլեն-բիս-լոզոբոլային ամոնիակային ազերի սինթեզը	311
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան— Հետազոտություններ բենզո-ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում V: 3- և 5-Մեթիլբենզո-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէթերների սինթեզը	435
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ք. Ռ. Հովսեփյան— Մի քանի ամինամիացություն-ների սինթեզը 4-ալկոքսիբենզիլբլորիդների հիման վրա	275
Հ. Լ. Մնջոյան, Գ. Մ. Պողոսյան— Հետազոտություններ β-ամինակետոնների ածան-ցյալների բնագավառում: Հաղորդում I: Մի քանի α-ֆենիլ-β-դիալիլամի-նա-4-ալկոքսիպրոպիոնֆենոններ	357

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան -- Վինիլացեաթիւնի քիմիան: Հաղորդում XX: Ամիններէի և ամանիակի միացումը վինիլացեաթիւնային աետարահիդրո-4-պիրանոլներին և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլներին . . . . . 133

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան -- Վինիլացեաթիւնի քիմիան: Հաղորդում XXI: Վինիլացեաթիւնային ամինների սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 141

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան -- Վինիլացեաթիւնի քիմիան: Հաղորդում XXIV: Ալկիլֆենոլների և նրանց եթերների սինթեզը . . . . . 419

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Քոստանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան -- Վինիլացեաթիւնի քիմիան: Հաղորդում XXII: α,β-Գիջլորէթիլէթերի միացումը 2-քլորբուտադիէն-1,3-ին և ստացված տրէքլորիդի փոխարկումները . . . . . 147

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Լ. Վ. Օզանովա -- Ալիլքլորիդների քիմիան: Հաղորդում I: 1-Նիտրիլ-6-ալկիլօքսիպենտեն-3-ների սինթեզը . . . . . 347

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Շ. Լ. Շաղբաթյան, Մ. Բ. Սրվյան -- Նոր պլաստիֆիկատորների սինթեզ՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի բազայի վրա . . . . . 31

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղանյան -- Վինիլացեաթիւնի քիմիան: Հաղորդում XXIII: Վինիլացեաթիւնային ֆենոլների և նրանց մեթիլէթերների սինթեզը . . . . . 251

Ա. Գ. Բանքանյան -- Մագնէզիումի բիմուտիզը (Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>) որպէս ռեզոնկցիչ: Հաղորդում II . . . . . 45

**УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,**  
опубликованных в „Известиях АН АрмССР, ХН“ за 1960 г.

**Общая и физическая химия**

<i>Э. А. Айказян, Р. А. Аракелян</i> — Электродные процессы в ацетонитриле. Сообщение I. Анодное выделение хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода . . . . .	225
<i>А. А. Алчуджан</i> — Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение II. Генезис и активность катализаторов, полученных из ацетата никеля . . . . .	3
<i>А. А. Алчуджан, М. А. Мантукьян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. Сообщение V. Исследование смешанных Pd-Pt-катализаторов на силикагеле . . . . .	307
<i>Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян</i> — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение VI. Влияние щелочи на кинетику реакций персульфат—третичные амины . . . . .	387
<i>М. М. Дубинин</i> — Теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов . . . . .	377
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян</i> — Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов. Сообщение I . . . . .	81
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян</i> — Катодная поляризация галлия при осаждении галлия из галлатных растворов. Сообщение II . . . . .	91
<i>Л. Е. Тер-Минасян</i> — Электросинтез <i>o</i> -фенилендиамина. Сообщение IV. Влияние состава католита на электровосстановление <i>o</i> -нитроанилина . . . . .	325
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян</i> — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение V. Кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтиламинами . . . . .	315

**Неорганическая и аналитическая химия**

<i>А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян</i> — Микроопределение галогенов в органических соединениях. Сообщение II. Новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S . . . . .	343
<i>С. Н. Авакян</i> — Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия . . . . .	107
<i>С. В. Геворкян, Н. А. Гурович</i> — О взаимодействии галлата натрия с серной кислотой . . . . .	405
<i>М. В. Дарбинян, С. Г. Шевкоян, Р. У. Погосян</i> — Изыскание методов переработки доломитов. Сообщение III. О взаимодействии доломита с гипсом и углекислотой . . . . .	17
<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян</i> — Изучение обменной реакции между метасиликатом кальция и карбонатом натрия . . . . .	235

<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян</i> — Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды . . . . .	111
<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян</i> — Диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ . Сообщение I. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 0°C . . . . .	25
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния . . . . .	101
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, С. А. Газарян, Г. А. Арутюнян, Г. С. Папян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия. Сообщение V . . . . .	397
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Саядян, А. А. Абрамян, Дж. А. Микаелян, Э. Е. Капанцян</i> — Способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева и Сажина. Сообщение I . . . . .	117
<i>В. М. Тараян</i> — Потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом . . . . .	333
<i>В. М. Тараян, Л. А. Элиазян</i> — Спектрофотометрическое определение церия в ультрафиолете . . . . .	245

#### Органическая химия

<i>В. Д. Азатян</i> — Применение металлического алюминия в органическом синтезе. Сообщение V. Алкилирование фенола монобромалкилами . . . . .	181
<i>А. Н. Акопян, В. С. Асламазян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение II. Модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 и синтеза на их базе . . . . .	155
<i>А. Н. Акопян, Г. А. Габриэлян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение III. Синтезы на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 . . . . .	165
<i>А. II. Акопян, А. М. Саакян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение IV. Изучение реакции конденсации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с бензолом . . . . .	269
<i>А. Н. Акопян, А. М. Саакян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение V. Некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 . . . . .	351
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XX. Присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам . . . . .	133
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXI. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов . . . . .	141
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, С. К. Вардапетян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXIV. Синтез алкилфенолов и их эфиров . . . . .	419
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXIII. Синтез винилацетиленовых фенолов и их метиловых эфиров . . . . .	251
<i>С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова</i> — Химия аллилхлоридов. Сообщение I. Синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2 . . . . .	347
<i>С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Ш. Л. Шагбатын, М. Б. Ордян</i> — Синтез новых пластификаторов на базе 1,3-дихлорбутена-2 . . . . .	31
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXII. Присоединение $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутадиему-1,3 и превращения полученных трихлоридов . . . . .	147

<i>М. Т. Дангян, С. В. Аракелян</i> — Получение некоторых новых непредельных сложных эфиров . . . . .	51
<i>М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян</i> — Получение $\alpha$ алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернистой кислотой гидролизом. Сообщение II . . . . .	173
<i>М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян</i> — Получение алкил-2-хлораллилуксусных кислот	415
<i>М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян</i> — Получение алкил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот . . . . .	259
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрын</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение V. $\gamma$ -Хлоркротиловые амиды ароматических и галондуксусных кислот . . . . .	187
<i>А. А. Дургарян, С. А. Титанян</i> — Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов. Сообщение I Синтез замещенных 2-хлор-2,3-эпоксидбутанов . . . . .	263
<i>Г. Т. Есаян</i> — Взаимодействие тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами . . . . .	217
<i>Г. Т. Есаян, М. А. Григорян</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение VII. Синтез нитро- и хлорнитрофениловых сульфозфиров . . . . .	433
<i>Л. Э. Казарян, С. Г. Аветикян</i> — К синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов. Сообщение IV . . . . .	129
<i>Л. Э. Казарян, Т. О. Запросян</i> — К синтезу поливинилбутираля обменом спиртовыми группами поливинилацетата и диметилбутираля . . . . .	37
<i>А. Г. Канкянян</i> — Висмутид магния ( $Mg_3Bi_2$ ) как восстановитель. Сообщение II . . . . .	45
<i>А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение I. Окисление гармина селенистым ангидридом . . . . .	207
<i>А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение III. Цианэтилирование тетрагидрогармина и гармина . . . . .	297
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение II. Синтез симметричных $\alpha, \omega$ -полиметилен-бис-четвертичных аммониевых солей $Ru-N$ -тетрагидрогармина . . . . .	211
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян</i> — Исследования в области производных хинолина. Сообщение I. Гидрирование хинолина на промышленном катализаторе никель на окиси хрома . . . . .	287
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение V. Синтез некоторых аминоксифиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот . . . . .	425
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян</i> — Синтез некоторых аминоксифиров на базе 4-алкоксибензилхлоридов . . . . .	275
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Абрикян, А. Н. Оганесян, В. Е. Бадалян</i> — Исследования в области производных тиофена и тетрагидротиофена (тиофана). Сообщение I. Синтез некоторых аминоксифиров тетрагидротиофен-2,5-дикарбоновой кислоты . . . . .	63
<i>А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабилян, А. А. Гамбуриян</i> — Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот. Сообщение XXIII. Алкилтиодиаалкиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты . . . . .	177
<i>А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение III. Синтез некоторых моно- и ди- $N$ -замещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития . . . . .	55
<i>А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение IV. Синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития . . . . .	365
<i>А. Л. Мнджоян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение IV. Диалкил- $[\beta$ -алкил- $\gamma$ -(2-метилвиндилил-3)]-пропиламини . . . . .	69

О. Л. Миджоян, Г. М. Погосян — Исследования в области производных аминокетонов. Сообщение I. Некоторые $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламино-4-алкоксипропиофеноны . . . . .	357
А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян — Исследования в области производных индола. Сообщение V. 2,3-Диметил-5-аминометилиндола . . . . .	193
С. П. Экмекджян, Г. Т. Татевосян — Производные морфина. Сообщение II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индола)-N-метилморфина . . . . .	201

**УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,**  
опубликованных в „Известиях АН АрмССР, ХН“ за 1960 г.

**Общая и физическая химия**

<i>Э. А. Айказян, Р. А. Аракелян</i> — Электродные процессы в ацетонитриле. Сообщение I. Анодное выделение хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода . . . . .	225
<i>А. А. Алчуджан</i> — Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение II. Генезис и активность катализаторов, полученных из ацетата никеля . . . . .	3
<i>А. А. Алчуджан, М. А. Мантукьян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. Сообщение V. Исследование смешанных Pd-Pt-катализаторов на силикагеле . . . . .	307
<i>Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян</i> — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение VI. Влияние щелочи на кинетику реакций персульфат—третичные амины . . . . .	387
<i>М. М. Дубинин</i> — Теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов . . . . .	377
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян</i> — Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов. Сообщение I . . . . .	81
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян</i> — Катодная поляризация галлия при осаждении галлия из галлатных растворов. Сообщение II . . . . .	91
<i>Л. Е. Тер-Минасян</i> — Электросинтез <i>o</i> -фенилендиамина. Сообщение IV. Влияние состава католита на электровосстановление <i>o</i> -нитроанилина . . . . .	325
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян</i> — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение V. Кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтиламинами . . . . .	315

**Неорганическая и аналитическая химия**

<i>А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян</i> — Микроопределение галогенов в органических соединениях. Сообщение II. Новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S . . . . .	343
<i>С. Н. Авакян</i> — Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия . . . . .	107
<i>С. В. Геворкян, Н. А. Гурович</i> — О взаимодействии галлата натрия с серной кислотой . . . . .	405
<i>М. В. Дарбинян, С. Г. Шевкоян, Р. У. Погосян</i> — Изыскание методов переработки доломитов. Сообщение III. О взаимодействии доломита с гипсом и углекислотой . . . . .	17
<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян</i> — Изучение обменной реакции между метасиликатом кальция и карбонатом натрия . . . . .	235

<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян</i> — Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды . . . . .	111
<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян</i> — Диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Сообщение I. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{KOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ при 0°C . . . . .	25
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния . . . . .	101
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, С. А. Газарян, Г. А. Арутюнян, Г. С. Папян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия. Сообщение V . . . . .	397
<i>М. Г. Манвелян, А. Г. Саядян, А. А. Абрамян, Дж. А. Микаелян, Э. Е. Капанцян</i> — Способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева и Сажина. Сообщение I . . . . .	117
<i>В. М. Тараян</i> — Потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом . . . . .	333
<i>В. М. Тараян, Л. А. Элиазян</i> — Спектрофотометрическое определение церия в ультрафиолете . . . . .	245

#### Органическая химия

<i>В. Д. Азатян</i> — Применение металлического алюминия в органическом синтезе. Сообщение V. Алкилирование фенола монобромалкилами . . . . .	181
<i>А. Н. Акопян, В. С. Асламазян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение II. Модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 и синтеза на их базе . . . . .	155
<i>А. Н. Акопян, Г. А. Габриэлян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение III. Синтезы на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 . . . . .	165
<i>А. II. Акопян, А. М. Саакян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение IV. Изучение реакции конденсации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с бензолом . . . . .	269
<i>А. Н. Акопян, А. М. Саакян</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение V. Некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 . . . . .	351
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XX. Присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам . . . . .	133
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXI. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов . . . . .	141
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, С. К. Вардапетян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXIV. Синтез алкилфенолов и их эфиров . . . . .	419
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадянян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXIII. Синтез винилацетиленовых фенолов и их метиловых эфиров . . . . .	251
<i>С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова</i> — Химия аллилхлоридов. Сообщение I. Синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2 . . . . .	347
<i>С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Ш. Л. Шагбатын, М. Б. Ордян</i> — Синтез новых пластификаторов на базе 1,3-дихлорбутена-2 . . . . .	31
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXII. Присоединение $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутадиему-1,3 и превращения полученных трихлоридов . . . . .	147

<i>М. Т. Дангян, С. В. Аракелян</i> — Получение некоторых новых непредельных сложных эфиров . . . . .	51
<i>М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян</i> — Получение $\alpha$ алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернистой кислотой гидролизом. Сообщение II . . . . .	173
<i>М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян</i> — Получение алкил-2-хлораллилуксусных кислот	415
<i>М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян</i> — Получение алкил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот . . . . .	259
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрын</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение V. $\gamma$ -Хлоркротиловые амиды ароматических и галондуксусных кислот . . . . .	187
<i>А. А. Дургарян, С. А. Титанян</i> — Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов. Сообщение I Синтез замещенных 2-хлор-2,3-эпоксидбутанов . . . . .	263
<i>Г. Т. Есаян</i> — Взаимодействие тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами . . . . .	217
<i>Г. Т. Есаян, М. А. Григорян</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение VII. Синтез нитро- и хлорнитрофениловых сульфозфиров . . . . .	433
<i>Л. Э. Казарян, С. Г. Аветикян</i> — К синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов. Сообщение IV . . . . .	129
<i>Л. Э. Казарян, Т. О. Запросян</i> — К синтезу поливинилбутираля обменом спиртовыми группами поливинилацетата и диметилбутираля . . . . .	37
<i>А. Г. Канкянян</i> — Висмутид магния ( $Mg_2Bi_2$ ) как восстановитель. Сообщение II . . . . .	45
<i>А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение I. Окисление гармина селенистым ангидридом . . . . .	207
<i>А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение III. Цианэтилирование тетрагидрогармина и гармина . . . . .	297
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, С. Г. Агбальян</i> — Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение II. Синтез симметричных $\alpha, \omega$ -полиметиллен-бис-четвертичных аммониевых солей $Ru-N$ -тетрагидрогармина . . . . .	211
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян</i> — Исследования в области производных хинолина. Сообщение I. Гидрирование хинолина на промышленном катализаторе никель на окиси хрома . . . . .	287
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение V. Синтез некоторых аминоксифиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот . . . . .	425
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян</i> — Синтез некоторых аминоксифиров на базе 4-алкоксибензилхлоридов . . . . .	275
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Абрикян, А. Н. Оганесян, В. Е. Бадалян</i> — Исследования в области производных тиофена и тетрагидротиофена (тиофана). Сообщение I. Синтез некоторых аминоксифиров тетрагидротиофен-2,5-дикарбоновой кислоты . . . . .	63
<i>А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабилян, А. А. Гамбуриян</i> — Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот. Сообщение XXIII. Алкилтиодиаалкиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты . . . . .	177
<i>А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение III. Синтез некоторых моно- и ди-N-замещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития . . . . .	55
<i>А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикиян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение IV. Синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития . . . . .	365
<i>А. Л. Мнджоян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение IV. Диалкил- $\{ \beta$ -алкил- $\gamma$ -(2-метилвиндолил-3) }-пропиламина . . . . .	69

О. Л. Миджоян, Г. М. Погосян — Исследования в области производных аминокетонов. Сообщение I. Некоторые $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламино-4-алкоксипропиофеноны . . . . .	357
А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян — Исследования в области производных индола. Сообщение V. 2,3-Диметил-5-аминометилиндола . . . . .	193
С. П. Экмекджян, Г. Т. Татевосян — Производные морфина. Сообщение II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индола)-N-метилморфина . . . . .	201

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

Աբրահամյան Ա. Ա., Աբաշյան Ս. Մ., Բալլան Մ. Ա., հալոգեններէ միկրոսոբոյումը օրգանական միացութիւններէ մեջ, II, C, H, O, Cl, S և C, H, O, N, Cl, S բաղադրութիւնն ունեցող օրգանական միացութիւններէ մեջ ըլորի և ծծումբի որոշման նոր միկրոսոբոյումը—343:

Աբրահամյան Հ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ. Ազատյան Վ. Գ., մետաղական ալումինիումի գործադրութիւնը օրգանական սինթէզում, V, Ֆինոլի ալկիլումը մոնոքրոմալիկիլներով—181:

Ազարյան Հ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ. Աբաշյան Ս. Մ., տես Աբրահամյան Ա. Ա.

Ալշուշյան Ա. Հ., մետաղական նիկելի և ալումինիումի օքսիդի վրա նստեցրած նիկելը՝ որպէս հիդրման կատալիզատորներ, II, նիկելի ացետատից ստացված կատալիզատորներէ գենեզիսը և ակտիվութիւնը—3:

—Մանտիկյան Մ. Հ., հիդրման ազոտրոցիոն խառը կատալիզատորներէ ուսումնասիրութիւնը, V, սիլիկատի վրա ազոտրոցված Pd-Pt խառը կատալիզատորներէ ուսումնասիրութիւնը—307:

Աղբալյան Ս. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Առաքելյան Ռ. Ա., տես Հայկազյան Ե. Ա.

Առաքելյան Ս. Վ., տես Դանդայան Մ. Տ.

Ասլամազյան Վ. Ս., տես Հակոբյան Ա. Ն.

Ասլանյան Գ. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Ավագյան Ս. Ն., կազմի մասի ըլորիդի դիպիրիդինային և դիանիլինային կոմպլեքսային միացութիւններէ մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւններէ ուսումնասիրութիւնը—107:

Ալիբաիբյան Ս. Գ., տես Ղազարյան Լ. Զ.

Աֆրիկյան Վ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաբայան Հ. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Բաբիյան Ն. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաղայան Վ. Ս., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաղանյան Ե. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Բալլան Մ. Ա., տես Աբրահամյան Ա. Ա.

Բելլերյան Ն. Մ., տես Չալթիկյան Հ. Հ.

—Չալթիկյան Հ. Հ., կալիումի պերսուլֆատ-ամին սեպտիան ջրային լուծույթներում, VI, հիմքի ազդեցության ուսումնասիրութիւնը պերսուլֆատ-երբորդային ամիններ սեպտիաններէ կենսիկայի վրա—387:

Գաբրիելյան Հ. Ա., տես Հակոբյան Ա. Ն.

Գամբուրյան Հ. Հ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Գրիգորյան Գ. Հ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Գրիգորյան Մ. Ա., տես Սոսոյան Հ. Տ.

Գրիգորյան Ն. Մ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Գուրովիչ Ն. Ա., տես Գևորգյան Ս. Վ.

Գևորգյան Ս. Վ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

—Գուրովիչ Ն. Ա., ծծմբական թթվի հետ նատրիումի գալլատի սեպտիայի մոսին—405:

Դանդայան Մ. Տ., Առաքելյան Ս. Վ., մի քանի նոր շնորհեցած թթուներէ էօթերներէ ստացումը—51:

—Մետրոպյան Է. Գ., α-ալկիլ-β-ացետիլպրոպիոնաթթուներէ ստացումը, II—173; ալկիլ-β-ըլորալիլքացախաթթուներէ ստացումը—415:

—Շահնագարյան Գ. Մ., ալկիլ-γ-ըլորալիլքացախաթթուներէ ստացումը—259:

Դարբինյան Մ. Վ., Շեկոյան Ա. Գ., Պողոսյան Ռ. Հ., զոլոմիտի վերամշակման մեթոդներէ հետախուզումը, III, զիպոի և անիթթի հետ զոլոմիտի փոխադրման մասին— 17:

Դավթարյան Վ. Վ., Չաքրյան Թ. Օ., հետազոտութիւններ հեբրիցիդներէ սինթէզի ընթացվառում, V, արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուներէ γ-ըլորպրոպիլային ամիդներ— 167:

Դուրիցին Մ. Մ., Յիզիկական ազոտրոցիայի թերիան և ազոտրեկաններէ գործնական կիրառումը—377:

Դուրգարյան Ա. Հ., Տիտանյան Ս. Հ., 1-ըլօք-1,2-էպօքսիդներէ ստացումը և սեպտիանները, I, սեպտիկաված 2-ըլօք-2,3-էպօքսիթուտաններէ սինթէզը—263:

- Նզամյան Ա. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Նդոյան Ռ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Նոայան Հ. Տ., Թիոմեզանյութի փոխադրեցուցությունը 3-բլոր-, 3,3-դիբլոր- և 2, 3,3-տրիբլոր-3-մեթիլբրուտանների հետ—217:
- Գրիգորյան Մ. Ա., հեռագրառութուններ սուլֆոթթթուների բնագավառում, VII, Նիտրո- և բլորնիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերների սինթեզը—433:
- Չապրոսյան Թ. Հ., տես Ղազարյան Ա. Զ.
- Էլիազյան Լ. Ա., տես Քառասյան Վ. Մ.
- Էքմեքչյան Ա. Գ., Քաղևայան Գ. Տ., մորֆինի ածանցյալները, 11, 3-մեթօբի-4,6-էպօբի-6,7- (2',3'-ինզոլա) -N-մեթիլմորֆինան-201:
- Քաղևայան Գ. Տ., տես Էքմեքչյան Մ. Գ., Քերզյան Ա. Գ. և Մնջոյան Ա. Լ.
- Քառասյան Վ. Մ., նստեցման և կուպլեքսազոնայցման պոտենցիոմետրիկ ուսակցիաները պլաստին ինդիկատորային էլեկտրոդով—333:
- Էլիազյան Լ. Ա., ցերիումի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշումը ուլտրամանուշակագույն մարզում—245:
- Քերզյան Ա. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Քաղևայան Գ. Տ., հետադրառութուններ ինզոլի ածանցյալների բնագավառում, V, 2,3-դիմեթիլ-5-ամինամեթիլինզոլներ—193:
- Քոստուցյան Հ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
- Կալըրիկյան Մ. Հ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Կարախանյան Ս. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Հակոբյան Ա. Մ., Ասլամազյան Վ. Ս., հետադրառութունների դիֆինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում, 11, 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ի մոդիֆիկացիաները և նրանց հիման վրա կատարված սինթեզներ—153:
- Գրիգորյան Հ. Ա., հետադրառութուններ դիֆինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում, 111, սինթեզներ 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ի բազայի վրա—165:
- Սահակյան Ա. Մ., հետադրառութուններ դիֆինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում, IV, 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ի կոնդենսումը բենզոլի հետ—269; V, 1,2,3,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիբլորհեքսեն-3-ի մի ջանի սեպտիաների մասին—351:
- Հակոբյան Ժ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

- Հայկազյան Է. Ա., Առաքելյան Ռ. Ա. էլեկտրոդային պրոցեսները ազեոտնիտրոլում, I, բլորի անոդային անջատումը պլաստին վրա քլորալթրածնի ազեոտնիտրիլային լուծույթում—235:
- Հարոյան Հ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Հարությունյան Գ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Հովհաննիսյան Ա. Ն., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Հովսեփյան Թ. Ռ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Ղազարյան Ա. Զ., Ավետիսյան Ս. Գ., ազեոտնիտրիլային բազմատոմ ալկոհոլների ստացումը, IV—129:
- Չապրոսյան Թ. Հ., պոլիֆինիլբուտաթիլ ստացումը պոլիֆինիլացետատի և դիմեթիլբրուտիթիլի ալկոհոլային խմբերի փոխազարձ տեղակալմամբ—37:
- Ղազարյան Ս. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Ղափանցյան Է. Ս., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Գեղարզյան Ս. Վ., Ասլամյան Գ. Գ., կալցիումի մետաբիլեկատի և սոդայի միջև տեղի ունեցող փոխանակման ուսակցիայի ուսումնասիրումը—233:
- Բաբայան Հ. Գ., Նդոյան Ռ. Ա., Ոսկանյան Ս. Ա., ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասալիկատի ստացման ուղիների որոնում—111:
- Բաբայան Հ. Գ., Սայամյան Է. Ա., Ոսկանյան Ս. Ա., Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-KOH-H<sub>2</sub>O ջրաակոմպոնենտ սեռտեմի լուծելիության իզոթերմը 0°-ում—251:
- Գրիգորյան Գ. Հ., Կարախանյան Ս. Ա., Ղազարյան Ս. Ա., Հարությունյան Գ. Ա., Պապյան Հ. Ա., փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային զազների կլանումը կալիումի հիդրօքսիդով, V—397:
- Գրիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա., Պապյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ն. Մ., Միրումյան Ռ. Լ., փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային զազների կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով, IV, կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով—101:
- Նզամյան Ա. Գ., լյուումինատային լուծույթներից մետաղական գալլիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ուսումնասիրումը, I—81; կաթոզային բեզեռումը զալլատային լուծույթներից զալլիումի նստեցման մասինակ, 11—81:
- Սայամյան Ա. Գ., Աբրահամյան Հ. Ա., Միրաբեյան Զ. Ա., Ղափանցյան Է. Ն.,

- Պանոսյան Վ. Պ., Գեորգիոսի և Գրիգորի անվան հիմնական դպրոցի անվան հիմնադրամատուցողը—117:
- Մեսրոպյան Է. Գ., տես Դանդան Մ. Ց.
- Մեսրոպյան Լ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
- Միրումյան Ռ. Լ., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Միրայեկյան Ջ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Մեջրյան Ա. Լ., Աղբալյան Ա. Գ., սինթեզներ հարմիր և անարահիդրոհարմիր հիման վրա, I, հարմիր օքսիդացումը սելենի օքսիդով—207; II, հարմիր և անարահիդրոհարմիր ցիանիդներ—207:
- Աֆրիկյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ա. Ն., Բաղդադյան Վ. Ս., հետազոտություններ թիոֆենի և անարահիդրոթիոֆենի բնագավառում, I, անարահիդրոթիոֆեն—2, 5-գիդրոհարմիր թիոֆենի քանի ամինաէտիլների սինթեզը—63:
- Բաբյան Ն. Ա., Գամբուրյան Հ. Հ., հետազոտություններ երկհիմն կարբոնատների բնագավառում, XXIII, սոլիդ թիոֆենի ալիլիթիոլիտի ամինաէտիլներ—177:
- Թերզյան Ա. Գ., Հակոբյան Ժ. Գ., Փաղևանյան Գ. Ց., հետազոտություններ ինդոլի ածանցյալների բնագավառում, IV, գիդրոլիզ-թիոֆենի (2-մեթիլիդոլիլ-3)-պրոպիլամիններ—80:
- Վալդրիկյան Մ. Հ., հետազոտություններ բնագավառում, III, բենզոթիոլան-2-կարբոնատի մի քանի մեկ-և երկ-N-անոլային ամինների սինթեզը և նրանց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով—53; IV, 2,3-գիդրոբենզոթիոլան-2-կարբոնատի մի քանի մոնո- և երկանոլային ամինների սինթեզը և նրանց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով—363:
- Հարոյան Հ. Ա., Ազարյան Հ. Ս., հետազոտություններ թիոֆենի ածանցյալների բնագավառում, I, թիոֆենի հիդրոլիզի և երկ-Ն-անոլային ամինների սինթեզը—280:
- Հարոյան Հ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ., սինթեզներ հարմիր և անարահիդրոհարմիր հիման վրա, II, Py-N-տեստահիդրոհարմիր սինթեզի օքսիդի վրա աղյուսաբերական կատալիզատորի միջոցով—280:
- Հարոյան Հ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ., սինթեզներ հարմիր և անարահիդրոհարմիր հիման վրա, II, Py-N-տեստահիդրոհարմիր սինթեզի օքսիդի վրա աղյուսաբերական կատալիզատորի միջոցով—280:
- Հարոյան Հ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ.,

- հետազոտություններ բենզոթիոլանի ածանցյալների բնագավառում, V, 3-և 5-մեթիլիդոլիտի ամինների սինթեզը—423:
- Հարոյան Հ. Ա., Հովսեփյան Ք. Ռ., մի քանի ամինադիտոլանների սինթեզը 4-ալիլօքսիբենզիլթիոլիդների հիման վրա—276:
- Մեջրյան Հ. Լ., Պողոսյան Գ. Մ., հետազոտություններ թիոֆենի ածանցյալների բնագավառում, I, մի քանի օքսիդիլ-3-գիդրոլիտի ամինա-4-ալիլօքսիդի սինթեզներ—337:
- Մուսախանյան Գ. Ա., տես Վարդանյան Ս. Հ. Շահնազարյան Գ. Մ., տես Դանդան Մ. Ց. Շաղբարյան Ե. Լ., տես Վարդանյան Ս. Հ. Շեկոյան Ս. Գ., տես Դարբինյան Մ. Վ. Ոսկանյան Ս. Ս., տես Մանվելյան Մ. Գ. Զալբիկյան Հ. Հ., տես Բելլերյան Ն. Մ. —Բելլերյան Ն. Մ., պերուլիֆատ-ամին և ակցիտանների կինետիկան ջրային լուծույթներում, V, սրիմեթիլ և սրիեթիլ-ամինների և կալիումի պերուլիֆատի միջև ընթացող ակցիտանի կինետիկայի ուսումնասիրությունը—316:
- Զաքարյան Ք. Օ., տես Դանդան Վ. Վ. Պապյան Հ. Ս., տես Մանվելյան Մ. Գ. Պողոսյան Գ. Մ., տես Մեջրյան Հ. Հ. Պողոսյան Ռ. Հ., տես Դարբինյան Ս. Վ. Սահակյան Ա. Մ., տես Հակոբյան Ա. Մ. Սայադյան Ա. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ. Սայադյան Է. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ. Վաղդանյան Ս. Հ., Բաղդադյան Ե. Հ., վինիլացիտիլիդի քիմիան, XX, ամինների և ամոնիակի միացումը վինիլացետիլենային անարահիդրո-4-պիրոլիդիններին և անարահիդրո-6-թիոպիրոլիններին—133; XXI, վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները—141:
- Բաղդադյան Ե. Հ., Վարդապետյան Ս. Ղ., վինիլացետիլենի քիմիան, XXIV, ալիլիդոլիտների և նրանց եթերների սինթեզը—410:
- Թոսուցյան Հ. Հ., Մեսրոպյան Լ. Գ., վինիլացետիլենի քիմիան, XXI, օքսիդիլթիոլիտների միացումը 2-քլորբուտանի հետ—133-ին և ստացված օքսիդիլթիոլիտի փոխարկումները—147:
- Մուսախանյան Գ. Ա., Շաղբարյան Ե. Լ., Օրդյան Մ. Բ., նոր պլաստիֆիկատորների սինթեզը՝ 1,3-գիդրոբուտեն-2-ի բազայի վրա—31:

—Մուսխանյան Գ. Ա., Օգանովա Լ. Վ.,  
ալիբլորիզների թիմիան, I, 1-նիտ-  
րի-6-ակիօքսիպենտեն-2-նիթի սին-  
թեզը—347:

—Վարդապետյան Ս. Ղ., Բաղանյան  
Շ. Ն., վինիլացետիլենի թիմիան, XXIII,  
վինիլացետիլենի ֆենսլիների և նրանց  
մեթիլեթերների սինթեզը—351:

Վարդապետյան Ս. Ղ., աես Վարդանյան  
Ս. Հ.

Տեր-Մինասյան Լ. Ն., օ-ֆենիլենդիամիլի

էլեկտրասինթեզը, IV, կ-թուրիտի բա-  
զազրության ազդեցութունն օ-նիտ-  
րոանիլիլի էլեկտրավերականգնման  
վրա—325:

Տիտանյան Ս. Հ., աես Դուրգարյան Ա. Հ.  
Քանքանյան Ա. Գ., մազնեզիումի բիսմու-  
տիզը (Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>) որպես աեզուկցիչ,  
II—15:

Օգանովա Լ. Վ., աես Վարդանյան Ս. Հ.  
Օրդյան Մ. Բ., աես Վարդանյան Ս. Հ.

## УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Абрамян А. А., Аташян С. М., Балян М. А.*, микроопределение галогенов в органических соединениях, II, новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С,Н, О,Сl,S и С,Н,О,N,Cl,S — 343.
- Авакян С. Н.*, исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия—107.
- Аветикян С. Г.*, см. Казарян Л. З.
- Азбалаян С. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Азарян А. С.*, см. Миджоян А. Л.
- Азатян В. Д.*, применение металлического алюминия в органическом синтезе, V, алкилирование фенола монобромалкилами—181.
- Айказян Э. А., Аракелян Р. А.*, электродные процессы в ацетонитриле, I, анодное выделение хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода—225.
- Акопян А. Н., Асламазян В. С.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, II, модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 и синтеза на их базе—155.
- Габриэлян Г. А.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, III, синтеза на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3—165.
- Саакян А. М.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, IV, изучение реакции конденсации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с бензолом—269; V, некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3—351.
- Акопян Ж. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Алчуджан А. А.*, изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования, II, генезис и активность катализаторов, полученных из ацетата никеля—3.
- Мантикян М. А.*, исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования, V, исследование смешанных Pd—Pt-катализаторов на силикагеле—307.
- Аракелян Р. А.*, см. Айказян Э. А.
- Аракелян С. В.*, см. Дангян М. Т.
- Ароян А. А.* см. Миджоян А. Л.
- Арутюнян Г. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Асламазян В. С.*, см. Акопян А. Н.
- Асланян Д. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Аташян С. М.*, см. Абрамян А. А.
- Африкян В. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Бабаян Г. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Бабиян Н. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Бадалян В. Е.*, см. Миджоян А. Л.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартамян С. А.
- Балян М. А.*, см. Абрамян А. А.
- Бейлерян Н. М.*, см. Чалтыкян О. А.
- Чалтыкян О. А.*, реакция персульфата калия с аминами в водных растворах, VI, влияние щелочи на кинетику реакций персульфат—третичные амины—387.
- Вартамян С. А., Баданян Ш. О.*, химия винилацетилена, XX, присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам—133; XXI, синтез и превращения винилацетиленовых аминов—141.
- Баданян Ш. О., Вардапетян С. К.*, химия винилацетилена, XXIV, синтез алкилфенолов и их эфиров—419.
- Вардапетян С. К., Баданян Ш. О.*, химия винилацетилена, XXIII, синтез винилацетиленовых фенолов и их метиловых эфиров—251.
- Мусаханян Г. А., Оганова Л. В.*, химия алилхлоридов, I, синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2—347.
- Мусаханян Г. А., Шагбатын Ш. Л.*,

- Ордян М. Б.*, синтез новых пластификаторов на базе 1,3-дихлорбутена-2—31.
- Тосунян А. О., Месропян Л. Г.*, химия винилацетиленов, XXII, присоединение  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутадиеву-1,3 и превращения полученных трихлоридов—147.
- Вардапетян С. К.*, см. Вартанян С. А.
- Восканян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Габриэлян Г. А.*, см. Акопян А. Н.
- Газарян С. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Гамбурян А. А.* см. Мнджоян А. Л.
- Геворкян С. В.*, см. Манвелян М. Г.
- Гурович Н. А.*, о взаимодействии галлата натрия с серной кислотой—405.
- Григорян Г. О.*, см. Манвелян М. Г.
- Григорян М. А.*, см. Есаян Г. Т.
- Григорян Н. М.*, см. Манвелян М. Г.
- Дангян М. Т., Аракелян С. В.*, получение некоторых новых непредельных сложных эфиров—51.
- Месропян Э. Г.*, получение  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернокислотным гидролизом, II—173; получение алкил-2-хлораллилдусусных кислот—415.
- Шахназарян Г. М.*, получение алкил- $\gamma$ -хлораллилдусусных кислот—259.
- Дарбинян М. В., Шекоян С. Г., Погосян Р. У.*, изыскание методов переработки доломитов, III, о взаимодействии доломита с гипсом и углекислотой—17.
- Довлатян В. В., Чакрян Т. О.*, исследования в области синтеза гербицидов, V,  $\gamma$ -хлоркротиловые амиды ароксин и галоидусусных кислот—187.
- Дубинин М. М.*, теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов—377.
- Дургарян А. А., Титанян С. А.*, получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов, I, синтез замещенных 2-хлор-2,3-эпоксидобутанов—263.
- Еганян А. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Едоян Р. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Есаян Г. Т.*, взаимодействие тиомочевны с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами—217.
- Григорян М. А.*, исследования в области эфиров сульфокислот, VI, синтез нитро- и хлорнигрофениловых сульфозэфиров—433.
- Запросян Т. О.*, см. Казарян Л. З.
- Казарян Л. З., Аветикян С. Г.*, к синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов, IV—129.
- Запросян Т. О.*, к синтезу поливинилбутирала обменом спиртовыми группами поливинилацетата и диметилбутирала—37.
- Калдрикия М. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Канкян А. Г.*, висмутид магния ( $Mg, Bi_2$ ) как восстановитель, II—45.
- Капанцян Э. Е.*, см. Манвелян М. Г.
- Карахачян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Геворкян С. В., Асланян Д. Г.*, изучение обменной реакции между метасиликатом кальция и карбонатом натрия—235.
- Бабаян Г. Г., Едоян Р. С., Восканян С. С.*, изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды—111.
- Бабаян Г. Г., Саямян Э. А., Восканян С. С.*, диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы  $Na_2SiO_3 - K_2SiO_3 - NaOH - KOH - H_2O$ , I, изотерма растворимости системы  $Na_2SiO_3 - KOH - H_2O$  при  $0^\circ C$ —25.
- Григорян Г. О., Газарян С. А., Папян Г. С., Григорян Н. М., Мурумян Р. Л.*, совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами, IV, поглощение гидроокисью магния—101.
- Григорян Г. О., Карахачян С. С., Газарян С. А., Арутюнян Г. А., Папян Г. С.*, совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия, V—397.
- Еганян А. Г.*, исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов, I—81; катодная поляризация галлия при осаждении галлия из галлатных растворов, II—91
- Саямян А. Г., Абрамян А. А., Микаелян Д. А., Капанцян Э. Е.*, способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева-Сажина, I—117.

- Мантикян М. А.*, см. Алчуджан А. А.  
*Месропян Л. Г.*, см. Вартамян С. А.  
*Месропян Э. Г.*, см. Дангян М. Т.  
*Микавян Д. А.*, см. Манвелян М. Г.  
*Мирумян Р. Л.*, см. Манвелян М. Г.  
*Миджоян А. Л., Агбалян С. Г.*, синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина, I, окисление гармина селенистым ангидридом—207; III, цианэтилирование тетрагидрогармина и гармина—297.
- Ароян А. А., Агбалян С. Г.*, синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина, II, синтез симметричных  $\alpha, \omega$ -полиметилена-бис-четвертичных аммониевых солей Ру-N-тетрагидрогармина—211.
- Ароян А. А., Азарян А. С.*, исследования в области производных хинолина, I, гидрирование хинолина на промышленном катализаторе никель на окиси хрома—287.
- Ароян А. А., Калдрикян М. А.*, исследования в области производных бензофурана, V, синтез некоторых аминозфиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот—425.
- Ароян А. А., Овсепян Т. Р.*, синтез некоторых аминосоединений на базе 4-алкоксибензилхлоридов—275.
- Африкян В. Г., Оганесян А. И., Бадалян В. Е.*, исследования в области производных тиофена и тетрагидро-тиофена (тиофана), I, синтез некоторых аминозфиров тетрагидротииофен-2,5-дикарбоновой кислоты—63.
- Бабиян Н. А., Гамбуриян А. А.*, исследования в области производных двусосновых карбоновых кислот, XXIII, алкилтиодиакиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты—177.
- Калдрикян М. А.*, исследования в области производных бензофурана, III, синтез некоторых моно- и ди-N-замещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития—55; IV, синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития—365.
- Терзян А. Г., Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т.*, исследования в области производных индола, IV, диакил [ $\beta$ -акил- $\gamma$ -(2-метилиндолия-3)]-пропиль амины—69.
- Миджоян О. Л., Погосян Г. М.*, исследования в области производных аминокетовов, I, некоторые  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламино-4-алкоксипропифеноны—357.
- Мусаханян Г. А.*, см. Вартамян С. А.  
*Овсепян Т. Р.*, см. Миджоян А. Л.  
*Оганесян А. Н.*, см. Миджоян А. Л.  
*Оганова Л. В.*, см. Вартамян С. А.  
*Папян Г. С.*, см. Манвелян М. Г.  
*Погосян Г. М.*, см. Миджоян О. Л.  
*Погосян Р. У.* см. Дарбинян М. В.  
*Саакян А. М.*, см. Акопян А. Н.  
*Саядян А. Г.*, см. Манвелян М. Г.  
*Саямян Э. А.*, см. Манвелян М. Г.  
*Тараян В. М.*, потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом—333.
- Элиазян Л. А.*, спектрофотометрическое определение церия в ультрафиолете—245.
- Татевосян Г. Т.*, см. Миджоян А. Л., Терзян А. Г. и Экмекджян С. П.  
*Терзян А. Г.*, см. Миджоян А. Л.  
 —*Татевосян Г. Т.*, исследования в области производных индола, V, 2,3-диметил-5-аминометилндола—193.
- Тер-Минасян Л. Е.*, электросинтез *o*-фенилендиамина, IV, влияние состава катода на электровосстановление *o*-нитроанилина—325.
- Титанян С. А.*, см. Дургарян А. А.  
*Тосунян А. О.*, см. Вартамян С. А.  
*Чакрян Т. О.*, см. Довлатян В. В.  
*Чалтыкян О. А.*, см. Бейлерян Н. М.
- Бейлерян Н. М.*, реакция персульфата калия с аминами в водных растворах, V, кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтилминами—315.
- Шагбатян Ш. Л.*, см. Вартамян С. А.  
*Шахназарян Г. М.*, см. Дангян М. Т.  
*Шакоян С. Г.*, см. Дарбинян М. В.  
*Экмекджян С. П., Татевосян Г. Т.*, производные морфина, II, 3-метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индола)-N-метилморфина—201.

## УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Абрамян А. А., Аташян С. М., Балян М. А.*, микроопределение галогенов в органических соединениях, II, новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С,Н, О,Сl,S и С,Н,О,N,Cl,S — 343.
- Авакян С. Н.*, исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия—107.
- Аветикян С. Г.*, см. Казарян Л. З.
- Азбалаян С. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Азарян А. С.*, см. Миджоян А. Л.
- Азатян В. Д.*, применение металлического алюминия в органическом синтезе, V, алкилирование фенола монобромалкилами—181.
- Айказян Э. А., Аракелян Р. А.*, электродные процессы в ацетонитриле, I, анодное выделение хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода—225.
- Акопян А. Н., Асламазян В. С.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, II, модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 и синтеза на их базе—155.
- Габриэлян Г. А.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, III, синтеза на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3—165.
- Саакян А. М.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных, IV, изучение реакции конденсации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с бензолом—269; V, некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3—351.
- Акопян Ж. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Алчуджан А. А.*, изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования, II, генезис и активность катализаторов, полученных из ацетата никеля—3.
- Мантикян М. А.*, исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования, V, исследование смешанных Pd—Pt-катализаторов на силикагеле—307.
- Аракелян Р. А.*, см. Айказян Э. А.
- Аракелян С. В.*, см. Дангян М. Т.
- Ароян А. А.* см. Миджоян А. Л.
- Арутюнян Г. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Асламазян В. С.*, см. Акопян А. Н.
- Асланян Д. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Аташян С. М.*, см. Абрамян А. А.
- Африкян В. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Бабаян Г. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Бабиян Н. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Бадалян В. Е.*, см. Миджоян А. Л.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартанян С. А.
- Балян М. А.*, см. Абрамян А. А.
- Бейлерян Н. М.*, см. Чалтыкян О. А.
- Чалтыкян О. А.*, реакция персульфата калия с аминами в водных растворах, VI, влияние щелочи на кинетику реакций персульфат—третичные амины—387.
- Вартанян С. А., Баданян Ш. О.*, химия винилацетилена, XX, присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам— 133; XXI, синтез и превращения винилацетиленовых аминов—141.
- Баданян Ш. О., Вардапетян С. К.*, химия винилацетилена, XXIV, синтез алкилфенолов и их эфиров—419.
- Вардапетян С. К., Баданян Ш. О.*, химия винилацетилена, XXIII, синтез винилацетиленовых фенолов и их метиловых эфиров—251.
- Мусаханян Г. А., Оганова Л. В.*, химия алилхлоридов, I, синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2—347.
- Мусаханян Г. А., Шагбатын Ш. Л.*,

- Ордян М. Б.*, синтез новых пластификаторов на базе 1,3-дихлорбутена-2—31.
- Тосунян А. О., Месропян Л. Г.*, химия винилацетиленов, XXII, присоединение  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутадиеву-1,3 и превращения полученных трихлоридов—147.
- Вардапетян С. К.*, см. Вартанян С. А.
- Восканян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Габриэлян Г. А.*, см. Акопян А. Н.
- Газарян С. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Гамбурян А. А.* см. Мнджоян А. Л.
- Геворкян С. В.*, см. Манвелян М. Г.
- Гурович Н. А.*, о взаимодействии галлата натрия с серной кислотой—405.
- Григорян Г. О.*, см. Манвелян М. Г.
- Григорян М. А.*, см. Есаян Г. Т.
- Григорян Н. М.*, см. Манвелян М. Г.
- Дангян М. Т., Аракелян С. В.*, получение некоторых новых непредельных сложных эфиров—51.
- Месропян Э. Г.*, получение  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернокислотным гидролизом, II—173; получение алкил-2-хлораллилдусусных кислот—415.
- Шахназарян Г. М.*, получение алкил- $\gamma$ -хлораллилдусусных кислот—259.
- Дарбинян М. В., Шекоян С. Г., Погосян Р. У.*, изыскание методов переработки доломитов, III, о взаимодействии доломита с гипсом и углекислотой—17.
- Довлатян В. В., Чакрян Т. О.*, исследования в области синтеза гербицидов, V,  $\gamma$ -хлоркротиловые амиды ароксин и галоидусусных кислот—187.
- Дубинин М. М.*, теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов—377.
- Дургарян А. А., Титанян С. А.*, получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов, I, синтез замещенных 2-хлор-2,3-эпоксидобутанов—263.
- Еганян А. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Едоян Р. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Есаян Г. Т.*, взаимодействие тиомочевны с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами—217.
- Григорян М. А.*, исследования в области эфиров сульфокислот, VI, синтез нитро- и хлорнигрофениловых сульфозэфиров—433.
- Запросян Т. О.*, см. Казарян Л. З.
- Казарян Л. З., Аветикян С. Г.*, к синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов, IV—129.
- Запросян Т. О.*, к синтезу поливинилбутирала обменом спиртовыми группами поливинилацетата и диметилбутирала—37.
- Калдрикия М. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Канкян А. Г.*, висмутид магния ( $Mg_2Bi_2$ ) как восстановитель, II—45.
- Капанцян Э. Е.*, см. Манвелян М. Г.
- Карахачян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Геворкян С. В., Асланян Д. Г.*, изучение обменной реакции между метасиликатом кальция и карбонатом натрия—235.
- Бабаян Г. Г., Едоян Р. С., Восканян С. С.*, изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды—111.
- Бабаян Г. Г., Саямян Э. А., Восканян С. С.*, диаграмма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы  $Na_2SiO_3 - K_2SiO_3 - NaOH - KOH - H_2O$ , I, изотерма растворимости системы  $Na_2SiO_3 - KOH - H_2O$  при  $0^\circ C$ —25.
- Григорян Г. О., Газарян С. А., Папян Г. С., Григорян Н. М., Мурумян Р. Л.*, совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами, IV, поглощение гидроокисью магния—101.
- Григорян Г. О., Карахачян С. С., Газарян С. А., Арутюнян Г. А., Папян Г. С.*, совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия, V—397.
- Еганян А. Г.*, исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов, I—81; катодная поляризация галлия при осаждении галлия из галлатных растворов, II—91
- Саямян А. Г., Абрамян А. А., Микаелян Д. А., Капанцян Э. Е.*, способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева-Сажина, I—117.

- Мантикян М. А.*, см. Алчуджан А. А.  
*Месропян Л. Г.*, см. Вартамян С. А.  
*Месропян Э. Г.*, см. Дангян М. Т.  
*Микавян Д. А.*, см. Манвелян М. Г.  
*Мирумян Р. Л.*, см. Манвелян М. Г.  
*Миджоян А. Л., Агбалян С. Г.*, синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина, I, окисление гармина селенистым ангидридом—207; III, цианэтилирование тетрагидрогармина и гармина—297.
- Ароян А. А., Агбалян С. Г.*, синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина, II, синтез симметричных  $\alpha$ ,  $\omega$ -полиметилена-бис-четвертичных аммониевых солей Ру-N-тетрагидрогармина—211.
- Ароян А. А., Азарян А. С.*, исследования в области производных хинолина, I, гидрирование хинолина на промышленном катализаторе никель на окиси хрома—287.
- Ароян А. А., Калдрикян М. А.*, исследования в области производных бензофурана, V, синтез некоторых аминозфиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот—425.
- Ароян А. А., Овсепян Т. Р.*, синтез некоторых аминосоединений на базе 4-алкоксибензилхлоридов—275.
- Африкян В. Г., Оганесян А. И., Бадалян В. Е.*, исследования в области производных тиофена и тетрагидро-тиофена (тиофана), I, синтез некоторых аминозфиров тетрагидротииофен-2,5-дикарбоновой кислоты—63.
- Бабиян Н. А., Гамбуриян А. А.*, исследования в области производных двусосновых карбоновых кислот, XXIII, алкилтиодиакиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты—177.
- Калдрикян М. А.*, исследования в области производных бензофурана, III, синтез некоторых моно- и ди-N-замещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития—55; IV, синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития—365.
- Терзян А. Г., Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т.*, исследования в области производных индола, IV, диалкил [ $\beta$ -алкил- $\gamma$ -(2-метилиндолия-3)]-пропиль амины—69.
- Миджоян О. Л., Погосян Г. М.*, исследования в области производных аминокетонов, I, некоторые  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламино-4-алкоксипропифеноны—357.
- Мусаханян Г. А.*, см. Вартамян С. А.  
*Овсепян Т. Р.*, см. Миджоян А. Л.  
*Оганесян А. Н.*, см. Миджоян А. Л.  
*Оганова Л. В.*, см. Вартамян С. А.  
*Папян Г. С.*, см. Манвелян М. Г.  
*Погосян Г. М.*, см. Миджоян О. Л.  
*Погосян Р. У.* см. Дарбинян М. В.  
*Саакян А. М.*, см. Акопян А. Н.  
*Саядян А. Г.*, см. Манвелян М. Г.  
*Саямян Э. А.*, см. Манвелян М. Г.  
*Тараян В. М.*, потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом—333.
- Элиазян Л. А.*, спектрофотометрическое определение церия в ультрафиолете—245.
- Татевосян Г. Т.*, см. Миджоян А. Л., Терзян А. Г. и Экмекджян С. П.  
*Терзян А. Г.*, см. Миджоян А. Л.  
 —*Татевосян Г. Т.*, исследования в области производных индола, V, 2,3-диметил-5-аминометилндола—193.
- Тер-Минасян Л. Е.*, электросинтез *o*-фенилендиамина, IV, влияние состава катода на электровосстановление *o*-нитроанилина—325.
- Титанян С. А.*, см. Дургарян А. А.  
*Тосунян А. О.*, см. Вартамян С. А.  
*Чакрян Т. О.*, см. Довлатян В. В.  
*Чалтыкян О. А.*, см. Бейлерян Н. М.
- Бейлерян Н. М.*, реакция персульфата калия с аминами в водных растворах, V, кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтилминами—315.
- Шагбатян Ш. Л.*, см. Вартамян С. А.  
*Шахназарян Г. М.*, см. Дангян М. Т.  
*Шакоян С. Г.*, см. Дарбинян М. В.  
*Экмекджян С. П., Татевосян Г. Т.*, производные морфина, II, 3-метокси-4, 5-эпокси-6,7-(2',3'-индола)-N-метилморфина—201.

# Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Յ Ո Ւ Ն

## Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Մ. Մ. Դուբինին— Ֆեզիկական ազոտրոբիայի թեորիան և ազոտրոբիաների գործնական կերտումը . . . . . 377
- Ն. Մ. Բելյարյան. Հ. Հ. Չայրիկյան— Կալիումի պերուլիֆատ-ամին սեպտիան Ղրա-յին լուծուիթներում: Հազորդում VI: Հիմքի ազդեցության ուսումնասիրու-թյունը պերուլիֆատ-երրորդային ամիններ սեպտիաների կենսաբիոլոգիական վրա . . . . . 387

## Ս.Նորզանական և անալիտիկ բիմիա

- Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Գ. Ա. Հարությունյան, Հ. Ս. Պապյան.— Փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոդային գազերի կլանումը կալիումի հեքսոքսիդով: Հազորդում V . . . . . 397
- Ս. Վ. Գեորգյան, Ն. Ա. Գուրովիչ— Ծծմբական թթվի հետ նատրիումի դալլատի սեպտիայի մասին . . . . . 406

## Օրգանական բիմիա

- Մ. Տ. Դանդյան, Է. Գ. Մեսրոբյան — Ալկիլ-2-քլորալիլիքացախաթթուների ստացումը . . . . . 416
- Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հազորդում XXIV: Ալկիլֆենայների և նրանց եթերների սինթեզը . . . . . 419
- Ա. Լ. Մեջրյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Հ. Կալիբիկյան— Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հազորդում V: 3- և 5-Սեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը . . . . . 423
- Հ. Տ. Ստայան, Մ. Ա. Գրիգորյան— Հետազոտություններ ուլֆոթթուների բնագավառում: Հազորդում VII: Նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային սուլֆուէսթերների սինթեզը . . . . . 433

## Հավելվածներ

- Յանկ ՀՍՍՌ ԳԱ «Տեղեկագրի, ԳԳ» XIII հատարում գետեղված հոդվածների . . . . . 441
- Հեղինակների ցանկ . . . . . 449

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр
<b>Общая и физическая химия</b>	
<i>М. М. Дубинин</i> — Теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов . . . . .	377
<i>Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян</i> — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение VI. Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат-третичные амины . . . . .	387
<b>Неорганическая и аналитическая химия</b>	
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, С. А. Газарян, Г. А. Арутюнян, Г. С. Палян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия. Сообщение V . . . . .	397
<i>С. В. Геворкян, Н. А. Гурович</i> — О взаимодействии галлата натрия с серной кислотой . . . . .	405
<b>Органическая химия</b>	
<i>М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян</i> — Получение алкил-2-хлораллилдусусных кислот	415
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXIV. Синтез алкилфенолов и их эфиров . . . . .	419
<i>А. Л. Минджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение V, Синтез некоторых аминоэфиров 3- и 5-метилбензофуран-2-карбоновых кислот . . . . .	425
<i>Г. Т. Есаян, М. А. Григорян</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение VII. Синтез нитро- и хлорнитрофениловых сульфозэфиров . . . . .	433
Указатель статей, опубликованных в „Известиях АН АрмССР, ХН“ . . . . .	445
Указатель авторов . . . . .	453