

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԿՐԱԿԱՆ ԿՈՒՅԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Այնուբյան,
Հ. Գ. Բաբայան, Դ. Տ. Քաղիստյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Ն.
Տեր-Մինասյան (գրատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян,
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.
Татевосян (ответ. редактор), Л. Е. Тер-Минасян (уче-
ный секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:



Сдано в производство 31/X 1963 г. Подписано к печати 30/XII 1963 г.

ВФ 07240. Заказ 427, изд. 2352, тираж 850, объем 6,5 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян 24

Н. Т. Ваграмян

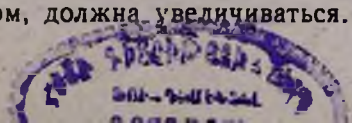
Распределение металла на поверхности электрода при осаждении реверсированным током

Улучшение равномерности распределения электролитического осадка на поверхности катода является весьма важной в практическом отношении задачей. В электролитах, где рассеивающая способность, как правило, невысока, для улучшения равномерности приходится пользоваться изменением геометрических условий, т. е. подбором соответствующих форм и размеров электродов, а также расстояния между ними [1]. Однако изменение геометрических параметров не во всех случаях достигает цели, и не всегда удобно им пользоваться. Осаждение металла реверсированным током в некоторых случаях дает возможность также значительно улучшить равномерность покрытий.

Поскольку при использовании реверсированного тока происходит периодическое осаждение и растворение металла и при этом процесс осаждения более продолжителен, чем растворение, то для достижения большей равномерности осадка необходимо, чтобы распределение тока было хуже в период растворения по сравнению с периодом осаждения. При соблюдении этих условий на участках электрода, где при катодной поляризации была высокая плотность тока, при анодной поляризации она будет еще выше. Это обеспечит повышенную растворимость на данных участках электрода и будет способствовать выравниванию электролитического осадка. Для нахождения этих условий следует обратиться к поляризационным кривым. Как известно, при одинаковых геометрических условиях ячейки равномерность осадка зависит от электропроводности электролита и от характера зависимости величины поляризации φ от плотности тока i . Чем больше наклон поляризационной кривой и электропроводность электролита κ , тем равномернее получается осадок. Величина $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta i}$ ха-

рактеризует равномерность распределения тока и металла на поверхности электрода [2,3]. В зависимости от характера изменения катодной и анодной поляризации от плотности тока при осаждении металлов реверсированным током могут иметь место три случая:

1. Если абсолютная величина поляризации и наклон поляризационных кривых при растворении металлов меньше, чем при осаждении $\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta i} < \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi_k}{\Delta i} \right)$, то равномерность осадка по сравнению с осадком, полученным постоянным током, должна увеличиваться.



2. В условиях, когда катодная поляризация значительно больше, чем анодная $\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi_a}{\Delta I} > \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi_k}{\Delta I}\right)$, можно ожидать ухудшения равномерности осадка.

3. Очевидно, что при симметричном расположении кривых поляризации катода и анода на основании вышеуказанного критерия равномерности можно ожидать одинакового распределения тока для осадка, полученного как реверсированным, так и постоянным токами.

Для установления закономерности распределения тока при осаждении постоянным и реверсированным токами нами изучалось электроосаждение хрома из обычных электролитов: 250 г/л хромового ангидрида с добавкой 2,5 г/л серной кислоты. Для проведения электролиза

реверсированным током пользовались схемой, приведенной на рисунке 1. В качестве объекта исследования был взят хром, так как в практическом отношении он представляет большой интерес.

При изучении распределения хрома применялся метод с разборным цилиндрическим катодом [2, 4]. Экспериментальные результаты представлены в виде кривых на рисунках 2 и 3. На оси ординат отложено отношение привеса осадка g_n на данном участке катода к усредненному привесу g_0 .

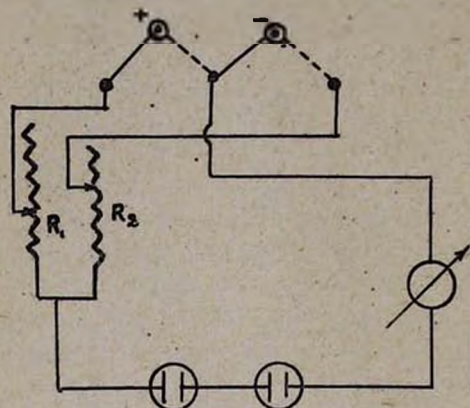


Рис. 1. Схема получения реверсированного тока.

а на оси абсцисс—номера шайбочек разборного катода. При данном методе идеальной рассеивающей способностью отвечало бы положение кривой, расположенной параллельно оси абсцисс (пунктирная линия).

На рисунке 2 приведены результаты исследования распределения хрома на поверхности катода, полученные постоянным и реверсированным токами при плотности тока $1,5 \text{ а/дм}^2$ и температуре 40° . Кривая 1 получена реверсированным током по режиму—3 минуты катодной поляризации, 3 секунды анодной. Для сравнения на рисунке 2 приведены также данные по распределению металла на поверхности электрода при постоянном токе (кривая 2).

Как видно из приведенных экспериментальных результатов, при постоянном и реверсированном токах распределение металла на поверхности электрода существенно не отличается. Распределение металла на катоде при электроосаждении хрома также было исследовано реверсированным током при температурах 50 и 60° ; результаты пред-

* Величина плотности тока и температура при проведении данной работы выбраны на основании предварительных опытов по получению качественных осадков.

ставлены на рисунке 3. Как видно из приведенных кривых, при указанных температурах распределение металла на поверхности электрода

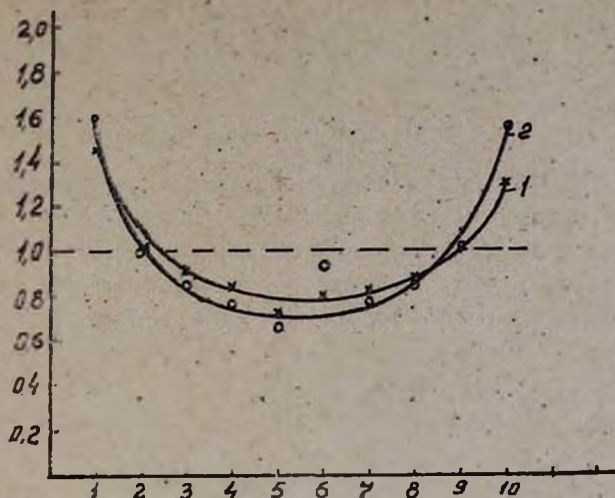


Рис. 2. Распределение хрома на поверхности катода при плотности тока $1,5 \text{ а/дм}^2$ и температуре 40° : 1—распределение хрома при наложении реверсированного тока, 2—то же при постоянном токе.

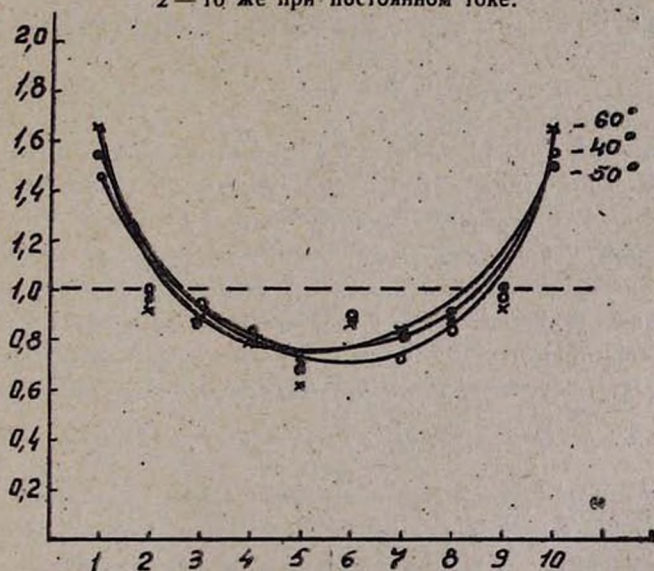


Рис. 3. Распределение хрома на поверхности катода при температурах 40 , 50 и 60° .

существенно не меняется. Поляризационные кривые, снятые в вышеуказанных условиях осаждения хрома [5], показывают, что анодная и катодная поляризации по величине одинаковы и кривые симметричны. Поэтому имеет место одинаковое распределение тока на поверхности электрода как при растворении металла, так и при осаждении. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные при использовании

реверсированного тока, полностью подтверждают этот вывод и показывают, что на основании величины $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta i}$ возможно предсказать условия, при которых можно получить равномерные осадки.

В ы в о д ы

1. Показано, что при электроосаждении хрома реверсированным и постоянным токами степень равномерности осадка не изменяется, что согласуется с данными поляризационных кривых.

2. Установлено, что температура в интервале 40—60°С существенно не влияет на равномерность осадков, полученных постоянным и реверсированным токами.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 16 V 1963

Ն. Տ. Վահրամյան

ՄԵՏԱՂԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՎՐԱ ՌԵՎԵՐՍԻՍԻՎ ՀՈՍԱՆՔՈՎ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Այս աշխատանքում քննարկվում է քրոմապատման անհամաչափությունը, ցրման ցածր ունակությունը, նրա վերացման հնարավոր պատճառներից մեկի ներդրությունը։ Ուսումնասիրված է քրոմի էլեկտրալիտիկ նստեցումը ռեվերսիվ հոսանքով, այն համեմատելով նույն պայմաններում հաստատուն հոսանքով ստացվող նստվածքի համաչափության հետ։ Ուսումնասիրված է նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը քրոմական էլեկտրոլիտի նստեցման համաչափության վրա ռեվերսիվ և հաստատուն հոսանքի պայմաններում։ Ռեվերսիվ հոսանքով ստացվող ուլյալները ցույց են տալիս, և լրիվ ազդեցություն են ալն եզրակացությունը, որ $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta i}$ մեծության հիման վրա

կարելի է նախատեսել այն պայմանները, որոնց կիրառման դեպքում կստացվի ավելի համաչափ նստվածք։ Ցույց է տրված, որ քրոմի էլեկտրա-նստեցումը ռեվերսիվ և հաստատուն հոսանքով չի փոփոխում համաչափության աստիճանը, որը և համընկնում է պոլյարիզացիոն կորի հետ։ Միաժամանակ ցույց է տրված, որ ռեվերսիվ և հաստատուն հոսանքի պայմաններում ջերմաստիճանի փոփոխումը 40—60° սահմաններում նստվածքի համաչափության վրա էապես չի ազդում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Червова, А. Т. Ваграмян, Сб. Теория и практика электролитического хромирования. АН СССР, Москва, 1957, 208.
2. А. Т. Ваграмян, Т. Б. Ильина-Какуева, Распределение металлов на поверхности электродов при электроосаждении металлов. Metallurgizdat, Москва, 1955.
3. Н. Т. Ваграмян, Г. И. Кобосидзе, ЖПХ 33, 2731 (1960).
4. Н. Т. Ваграмян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 211 (1962).
5. Р. Бильфингер, Твердое хромирование. Машгиз, Москва, 1947.

С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Изучение перекись-аминных систем как инициаторов полимеризации

Ранее было показано [1], что при взаимодействии перекиси бензоила со вторичными алифатическими аминами скорость реакции растет с увеличением основности как самого амина, так и растворителя. На основании этих данных сделан вывод, что при реакции с сильноосновными аминами перекись бензоила (ПБ) распадается по месту перекисной связи преимущественно по ионному механизму, в отличие от реакций со слабоосновными аминами, как, например, дифениламин, аминоспирты, диметиланилин. Дальнейшие исследования показали, что, действительно, последние амины вступают в реакцию с перекисью бензоила по сложному механизму [2,3]. С дифениламином перекись бензоила реагирует явно по радикальному механизму: наличие свободных дифенилазотных радикалов было доказано в нашей лаборатории [4], а также Милютинской и Багдасарьяном [5]. О промежуточном образовании свободных бензоатных радикалов при реакции перекиси бензоила с дифениламином было сделано заключение по ингибированию этой реакции винилацетатом. При этом было показано, что при 20°C порядок реакции перекись—амин второй, а при более высоких температурах реакция претерпевает самоускорение. В этой же работе было показано [4], что при реакции перекиси бензоила с дифениламином первично образуются свободные дифенилазотные радикалы, а бензоатные свободные радикалы образуются в результате вторичных актов взаимодействия дифенилазотных свободных радикалов с молекулами перекиси.

Согласно Грабаку [3], реакция перекиси бензоила с диметиланилином в растворе бензола характеризуется порядком $\frac{3}{2}$ по каждому из компонентов. В растворе стирола или четыреххлористого углерода порядок реакции снижается до первого относительно каждого компонента. На этом основании Грабак считает, что реакция перекиси бензоила с диметиланилином в растворе бензола является радикально-цепной. Хорнер [6] установил, что система диметиланилин—перекись бензоила инициирует полимеризацию виниловых соединений, причем инициирующим агентом является только бензоатный радикал [7,8].

Аминоспирты также являются слабыми основаниями, и их реакции с перекисью бензоила также, по-видимому, сопровождаются промежуточным образованием свободных радикалов [9]. В отличие от реакций персульфата калия с аминоспиртами в водных растворах перекись бензоила в органических средах вступает в реакцию с моноэтанол-

амином быстрее, чем с диэтаноломином, а с последним быстрее, чем с триэтаноломином. Из слабоосновных аминов пиридин не вступает в реакцию с перекисью бензоила до 40°.

Поскольку сильноосновные амины вступают в реакцию с перекисью бензоила преимущественно по ионному механизму, а слабоосновные амины—преимущественно по радикальному механизму, то интересно было проверить способность пар перекись бензоила—амины первой или второй группы инициировать полимеризацию винильных соединений, в частности винилацетата, в концентрированных метанольных растворах.

В настоящей статье приведены результаты предварительного исследования сравнительной способности пар перекись бензоила—амины инициировать полимеризацию винилацетата. В качестве аминов первой группы, вступающих в реакцию с ПБ по ионному механизму, взяты диэтил- и ди-*n*-бутиламины, а в качестве аминов второй группы—дифениламин, диметиланилин, аминоспирты, пиридин и ди- β -нафтиламин. Кинетика реакции последнего с перекисью бензоила подробно не изучена. Кроме перечисленных аминов, нами были взяты также три четвертичные аммониевые соли, вероятность реакции которых с перекисью бензоила мала (невозможность образования комплекса с ПБ).

Описание опытов и полученные результаты

Применяли свежеперегнанный винилацетат-ректификат, в котором определяли содержание уксусной кислоты, уксусного альдегида и стабилизатора. Грубо определяли также полимеризационную активность мономера по dilatометрическому методу в присутствии только ПБ в качестве инициатора полимеризации. Брали партии винилацетата, удовлетворяющие техническим условиям и имеющие одинаковые показатели. Метанол, применяемый нами в качестве растворителя, был осушен и перегнан согласно прописи. ПБ была очищена путем растворения в хлороформе, осаждения метанолом и сушки после тщательного промывания холодным метанолом в вакууме при 40°. Степень чистоты препарата проверялась йодометрическим анализом (содержание перекиси всегда было больше 99%). Амины очищались кипячением с твердым сухим едким кали и перегонкой под давлением 680 мм рт. ст., аминоспирты были перегнаны под остаточным давлением 2 мм рт. ст., диметиланилин был очищен от первичных и вторичных аминов кипячением с уксусным альдегидом. Дифениламин очищался возгонкой. Чистота аминов проверялась измерением физико-химических констант и ацидиметрическим титрованием определенной навески.

Полимеризация винилацетата в присутствии данного инициатора проводилась в откачанных и запаянных ампулах при $50 \pm 0,05^\circ$. Для всех опытов брали 20 г винилацетата и 5 г метанола. Количества компонентов инициаторов варьировались от опыта к опыту. Эффективность инициирующих систем определялась по повышению вязкости (точнее,

по изменению времени истечения в капилляре одного и того же вискозиметра при одной и той же температуре) после шести часов протекания процесса.

В таблице 1 приведены результаты определения иницирующей способности ПБ с 12 различными аминами и четвертичными аммониевыми солями. В этих опытах ПБ введена в раствор в количестве 0,15% от веса винилацетата (т. е. 0,03 г), а амин—0,9 молей на моль перекиси.

Таблица 1

Иницирующая способность пар перекись бензонил—амины при полимеризации винилацетата в метанольном растворе при 50°
(Винилацетата в ампулах 20 г, метанола 5 г)

№	Наименование амина	Основ- ность амина pK	Количество амина в г	Время истечения раствора в сек.	Окраска раствора после полиме- ризации
1	диэтиламин	2,90	0,0073	30	светло-желтая
2	ди-н-бутиламин	2,69	0,0144	25	желтая
3	дифениламин	14	0,0188	23	бесцветная
4	диметиланилин	9,62	0,0145	нестек. полимер	бесцветная
5	пиридин	8,69	0,009	22	оранжевая
6	ди-3-нафтиламин	10	0,0153	22	оранжевая
7	моноэтанолламин	4,56	0,007	1140	бесцветная
8	диэтанолламин	5,12	0,0117	1500	бесцветная
9	триэтанолламин	6,23	0,015	очень вязкий	бесцветная
10	тетраметиламмоний йодистый	—	0,03	23	
11	тетраметиламмоний хлористый	—	0,024	22	
12	тетраэтиламмоний йодистый	—	0,027	23	
13	контрольная (без инициатора)	—	—	21 ± 1	

Как видно из данных таблицы, при 50° пары ПБ с пиридином, дифениламино, ди-3-нафтиламино и четвертичными аммониевыми солями практически совсем не иницируют полимеризацию винилацетата в метанольном растворе. В присутствии инициатора ПБ—ди-н-бутиламин и ПБ—диэтиламин полимеризация винилацетата протекает в очень малой степени, причем в присутствии ПБ—диэтиламин несколько больше, чем в присутствии ПБ—дибутиламин. Полимеризация винилацетата довольно интенсивно протекает в присутствии инициаторов ПБ—диметиланилин и ПБ—аминоспирты.

В дальнейшем опыты были проведены с системами ПБ—аминоспирты при различных молярных соотношениях компонентов и при различных абсолютных концентрациях последних.

Из таблицы 2 видно, что скорость полимеризации проходит через максимум при изменении молярного отношения П/А. Этот максимум при 30 и 37° лежит при молярном отношении П/А = 0,625, а при 45° П/А = 1,25. При изменении концентраций перекиси и этаноламина, с сохранением молярного отношения П/А постоянным, скорость полимеризации также проходит через максимум, как это видно из таблицы 3.

Таблица 2

Влияние молярного соотношения ПБ и моноэтаноламина (П/А) на скорость полимеризации винилацетата в метанольном растворе при разных температурах (За меру скорости принято время истечения раствора по прошествии шести часов от начала опыта.)*

№	П/А (моль/л : моль/л)	Время истечения в секундах		
		при 30°	при 37°	при 45°
1	0,025/0,005=5	21	21	25
2	0,025/0,01=2,5	23	23	395*
3	0,025/0,02=1,25	110	2124*	3188*
4	0,025/0,04=0,625	1600*	2924*	2880*
5	0,025/0,08=0,31	560*	2476*	2280*
6	0,025/0,16=0,156	452*	408*	1526*

Как и следовало ожидать, увеличение абсолютных концентраций компонентов инициатора, с одной стороны, увеличивает скорость полимеризации, а с другой—уменьшает среднюю степень полимеризации, поэтому время истечения раствора по прошествии шести часов проходит через максимум.

Таблица 3

Влияние абсолютной концентрации компонентов иницирующей системы ПБ—моноэтаноламин на скорость полимеризации в метанольном растворе при П/А=1,25 и 45°

№	Количество перекиси в г	Время истечения в сек.	Окраска полимера
1	0,04	21	бесцветная
2	0,08	80	
3	0,16	3146*	соломенная
4	0,32	2194*	желтая
5	0,64	1844*	оранжевая
6	0,96	1148*	темно-оранжевая
7	1,28	560*	

Выше было отмечено, что амины второй группы, в частности моноэтаноламин, реагируют с ПБ преимущественно по радикальному механизму, т. е. они могут реагировать также и по ионному механизму, но с гораздо меньшим статистическим весом. В присутствии оснований реакции аминов с ПБ в органических средах и с персульфатом калия в водных растворах ускоряются [10]. Нами было предположено, что основания катализируют распад перекись-аминного комплекса

по ионному механизму. Пиридин не вступает в реакцию с ПБ при температурах по крайней мере до 40°, но ускоряет реакции перекись—амины [9, 11]. Из данных таблицы 1 следует, что при 50° система пиридин—перекись не иницирует полимеризацию винилацетата. Если наше предположение близко к истине, то нужно было ожидать, что в присутствии пиридина иницирующая способность системы ПБ—моноэтаноламин будет снижена. Для проверки этого предположения было изучено влияние пиридина на скорость полимеризации, иницирован-

* Цифры со звездочками в таблицах 2,3 и 4 означают время истечения после трехкратного разбавления раствора полимера.

ной системой ПБ—моноэтаноламин. Данные этих опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние пиридина на скорость полимеризации
винилацетата в метанольном растворе,
инициированной системой ПБ—моноэтаноламин

№	П/А	Количество прибавлен- ного пири- дина в мл	Время истечения в сек. при т. полимеризации	
			37°	45°
1	0,025/0,01	0	23	395*
2		0,012	22	248*
3	0,025/0,02	0	2124*	3188*
4		0,024	904*	3108*
5		0,24	—	2460*
6		0,48	—	1880*
7	0,025/0,04	0	2924*	2880*
8		0,048	1840*	1944*

Данные таблицы свидетельствуют о том, что пиридин действительно снижает иницирующую способность системы ПБ—моноэтаноламин при полимеризации винилацетата.

Аналогичные результаты получились при применении в качестве инициатора винильной полимеризации систем ПБ—диэтаноламин и ПБ—триэтаноламин. Поскольку два последних аминспирта вступают в реакцию с ПБ медленнее, чем моноэтаноламин, то их иницирующая способность более четко проявляется при более высокой температуре (при 45 и 55°).

Обсуждение результатов

Хотя изменение вязкости раствора после протекания полимеризации до некоторой глубины в течение шести часов является лишь приблизительной мерой относительной скорости полимеризации, полученные нами данные позволяют сделать ряд выводов качественного характера. Системы ПБ—сильноосновные амины весьма слабо, но все-таки иницируют радикальную полимеризацию винилацетата. Это еще раз показывает, что реакции ПБ—сильноосновные амины в основном ионного типа; радикальный механизм представлен с очень малым статистическим весом. Из систем ПБ—слабоосновные амины хорошими инициаторами оказались системы ПБ—диметиланилин и ПБ—аминоспирты. Хорнер [6] отмечает, что при иницировании полимеризации винильных соединений иницирующим агентом является только бензоатный радикал. По этой аналогии можно допустить, что при иницировании винильной полимеризации системами ПБ—аминоспирты иницирующим агентом также является бензоатный радикал. Так как пиридин, ускоряя реакцию ПБ—аминоспирты ионного типа, несколько подавляет реакцию радикального типа, то тем самым замедляет радикальную полимеризацию винилацетата. По нашим данным (табл. 1), системы ПБ—ди-β-нафтиламин и ПБ—пиридин весьма слабо или совсем не иницируют полимеризацию

винилацетата. Имеются указания, что анилин, метиланилин и дифениламин совместно с ПБ не вызывают полимеризацию мономеров [8; 12]. Более точное исследование Багдасарьяна и Милютинской показало, что система ПБ—дифениламин является слабым инициатором полимеризации метилметакрилата при 25°; эффективность инициирования равна 0,0001 [5]. Отсутствие иницирующего эффекта или его слабое проявление нельзя объяснить ингибирующим действием этих аминов, так как было показано, что анилин и дифениламин не являются ингибиторами полимеризации метилметакрилата, стирола и метилакрилата [5, 13]. Как было упомянуто выше, в работе [4] была показана большая вероятность первичного образования только дифенилазотных свободных радикалов при реакции ПБ—дифениламин. Бензоатные радикалы возникают в результате вторичных актов взаимодействия молекул ПБ с дифенилазотными радикалами. Последние не способны иницировать полимеризацию и к тому же их химическая реакционная способность невелика. При температурах выше комнатной дифенилазотные радикалы способны реагировать друг с другом с восстановлением дифениламина и образованием соответствующего полимера [14], подобно довольно легко протекающей реакции дифенилазота с дифенилпикрилгидразином [5]. Все это указывает на то, что хотя реакция ПБ—дифениламин радикальная, но для образования иницирующего полимеризацию агента—бензоатного радикала в достаточной концентрации условия в данном случае гораздо менее благоприятны, чем в случае реакции ПБ—диметиланилин. По-видимому, аналогичная с дифениламином ситуация существует и в системе ПБ—ди- β -нафтиламин. Кроме того, последний может ингибировать полимеризацию. Что касается системы ПБ—пиридин, то выше уже было отмечено, что компоненты этой системы вовсе не вступают в реакцию между собой до 40°, а скорость реакции при 50°, по-видимому, ничтожно мала.

Если реакции амины—перекиси протекают благодаря первичному образованию перекись-аминного комплекса за счет неподеленной пары электронов у атомов азота, то четвертичные аммониевые соли не способны реагировать с ПБ. Поэтому вполне естественно, что системы ПБ—четвертичные аммониевые соли не иницируют радикальную полимеризацию.

Количественные исследования кинетики винильной полимеризации системами перекись—амины будут объектом наших дальнейших работ.

В ы в о д ы

Результаты настоящего исследования и прошлых работ нашей лаборатории позволяют прийти к заключению, что для иницирования радикальной полимеризации пригодны некоторые системы ПБ—слабые основные амины. Иницирующая способность этих систем зависит не только от основности амина и среды, но и от структурных особенностей амина. Установлено, что наличие в качестве основания пиридина

ослабляет способность перекись-аминных систем инициировать радикальную полимеризацию винилацетата.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики полимеризации

Поступило 17 V 1963

Ս. Լ. Սիւրբաբյան, Ն. Մ. Բեյլեբյան և Հ. Հ. Ջալիկյան

ՊԵՐՕԲՍԻԴ-ԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՀԱՐՈՒՑԻՋՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում նախկինում կատարված աշխատանքների, ինչպես նաև գրականական տվյալների հիման վրա՝ արվել էր ենթադրություն, որ սիմետրիկ կառուցվածքով պերօքսիդների հետ ուժեղ հիմնային ամիսները՝ դիէթիլ-, դիպրոպիլ- և դիբուտիլամիններն ու պրպերիդինը ռեակցիայի մեջ են մտնում գլխավորապես իոնական մեխանիզմով. իսկ թույլ հիմնային ամիսները՝ դիֆենիլամինի, դիմեթիլանիլինի ու տրիէթանոլամինի ներկայությամբ հիշյալ տիպի պերօքսիդները ենթարկվում են հոմոլիտիկ քայքայման:

Այս ենթադրությունը հիմնավորելու ուղիներից մեկը հիշյալ սիստեմների ներկայությամբ պոլիմերացում հարուցելու հնարավորության ուսումնասիրությունն է, քանի որ մոնոմերներն ազատ ռադիկալների որսիչներ են:

Մենք ուսումնասիրել ենք պերօքսիդ-ամին մի շարք զուգբերի՝ վինիլացետատի պոլիմերացումը հարուցելու համեմատական ընդունակությունը՝ ներկա հաղորդման մեջ բերված են նախնական հետազոտության արդյունքները:

Խնամքով մաքրված վինիլացետատի պոլիմերացումն ուսումնասիրել ենք մեթանոլային խիտ լուծույթում, փակ ամպուլներում: Պրոցեսը կատարված է ազոտի միջավայրում 50° -ում. վեց ժամ թողնելուց հետո միեւնույն տրամագծի վիսկոզիմետրով որոշված է ռեակցիոն խառնուրդի հոսման ժամանակը, որի մեծությունն ընդունված է որպես պոլիմերացումը հարուցելու ունակության համեմատական չափանիշ:

Նախնական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ուժեղ հիմնային ամիսների՝ դիէթիլ- և դի-ն-բուտիլամինների ներկայությամբ ընդդիմ պերօքսիդը (ԲՊ) շատ փոքր չափով է ենթարկվում հոմոլիտիկ ճեղքման, քանի որ պերօքսիդ-ամին հիշյալ զուգբերի ներկայությամբ վինիլացետատը շատ քիչ չափով է ենթարկվում պոլիմերացման: Սա ցուցանիշ է այն բանի, որ ընդդիմ պերօքսիդ-ուժեղ հիմնային ամիսների ռեակցիաներն ընթանում են գերազանցապես իոնական մեխանիզմով:

Առանձնապես ուշագրավ է բնագիտական պերօքսիդ-ամինասպիրտների սիստեմների հարուցելու մեծ ընդունակությունը: Վերցված ամինասպիրտներից մասնավորապես դի- և տրիէթանոլամինները կարելի է դասել թույլ հիմնայինությամբ օժտված ամիսների շարքը: Արված ենթադրության համաձայն պետք էր սպասել բնդիմ պերօքսիդի գերազանցապես հոմոլիտիկ ճեղքման մեծ հավանականություն՝ ամիսների հիշյալ դասի ներկայությամբ:

Նկատի ունենալով, որ վերցված ևրեք ամինասպիրտներից բնզոլիլ պերօքսիդի հետ ամենից արագ ռեակցիայի մեջ մտնում է մոնոէթանոլամինը, ավելի մանրամասն է ուսումնասիրված վինիլացետատի պոլիմերվելու ընդունակությունը ԲԳ-մոնոէթանոլամին զուլգի ներկայությամբ: Ցույց է արված, որ արդ զուլգի հարուցելու ընդունակությունը խիստ կախված է ինչպես շերմաստիճանից, ախպես էլ [պերօքսիդ]: [ամին] հարաբերությունից: Միևնույն մոլյար հարաբերության դեպքում հարուցելու ընդունակությունը մեծ չափով կախված է նաև հարուցող սիստեմի առանձին բաղադրիչների բաջարձակ քանակներից:

Ստացված արդյունքներից հետևում է, որ պիրիդինի ներկայությամբ ԲԳ-մոնոէթանոլամին զուլգի հարուցելու ունակությունը ցածր է: Ենթադրվում է, որ պիրիդինը լինելով հիմք, մեծացնում է մոնոէթանոլամինի ներկայությամբ ԲԳ-ի հետերոլիտիկ ճեղքման հավանականությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. А. Сарксян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ **32**, 2601 (1958).
2. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, Н. М. Бейлерян, Г. А. Мармарян, ЖФХ **33**, 36 (1959).
3. Ф. Грабак, Канд. диссертация. Москва, 1955.
4. О. А. Чалтыкян, В сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 344; О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, ДАН АрмССР **17**, 65 (1953).
5. Р. И. Милютинская, С. Х. Багдасарьян, ЖФХ **34**, 405 (1960).
6. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chem. **61**, 411 (1949).
7. L. Horner, E. Schwenk, Lieb. Ann. **586**, 69 (1950).
8. L. Horner, J. Polymer. Sci. **18**, 438 (1955).
9. Б. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР **34**, 201 (1962).
10. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 153 (1958).
11. L. Horner, K. Scherf, Lieb. Ann. **574**, 202, 212 (1951); Ch. Walling, N. Indicator, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5814 (1958).
12. J. Lal, R. Green, J. Polymer. Sci. **17**, 403 (1955); J. Mondval, J. Géczy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 111 (1956).
13. Б. А. Долгопоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, В сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 303.
14. К. Д. Ненищеску, Органическая химия. ИЛ, Москва, 1962, 569.

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

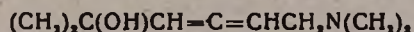
Комплексные соединения хрома и железа с 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-олом-5

До настоящего времени в литературе нет данных о комплексообразовании трехвалентных хрома и железа с аминокалленовыми лигандами. Некоторые комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами получены недавно Черняевым, Гельманом и Буховец [1]. Комплексные соединения платины с аллиламином и диаллиламином были изучены Рубинштейном и Дёрбишером [2], Эссеном и Тельман [3]. Они показали, что в соединениях аллиламин и диаллиламин занимают два координационных места, из которых одно занято этиленовой связью, другое — аминной. Нами ранее был синтезирован ряд комплексных соединений кобальта и никеля с аминокетиленовым лигандом [4] и было показано, что комплексообразование идет как за счет тройной связи, так и за счет аминокетильной группы органического адденда.

Целью настоящей работы явилось получение комплексных соединений хрома и железа с аминокалленовыми лигандами.

Экспериментальная часть

Получение $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для получения аминокалленовых комплексных соединений хлорида хрома (III) в качестве исходных веществ использованы хлорид хрома и 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-ол-5:



В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, налито 50 мл концентрированного спиртового раствора хлорида хрома. К раствору при 22° и перемешивании по каплям прибавлен аминокалленовый спирт* в количестве трех молей на один моль хлорида хрома. При добавлении аминокалленового спирта тотчас же начал образовываться осадок темно-зеленого цвета. Если оставить раствор с осадком на 2 часа, то начинает выделяться вторая соль белого цвета.

Белая соль в этаноле хорошо растворяется, а зеленая — плохо; нам удалось отделить их друг от друга. Выделившаяся темно-зеленая

* Авторы выражают благодарность С. Вартаняну и Ш. Баданяну за любезное предоставление аминокалленового лиганда.

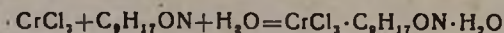
соль отфильтровывалась, осадок промывался спиртом и высушивался при комнатной температуре (22°) до постоянного веса.

После высушивания полученное соединение представляло собой темно-зеленое порошкообразное вещество, плохо растворимое в холодной воде, толуоле, бензоле, хлороформе, эфире, растворимое в серной, азотной и соляной кислотах.

Найдено %: Cr 15,38; Cl 32,38; N 4,03
 $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Cr 15,68; Cl 32,08; N 4,23.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий простейшей формуле $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

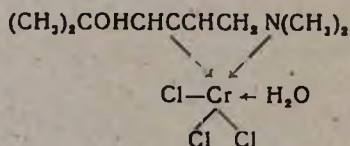
Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность определялась пикнометрическим способом по эфиру при 18°C ; она равнялась $1,523 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, был рассчитан молярный объем комплекса, оказавшийся равным $217,74 \text{ см}^3$.

Как показало изучение ИК спектров поглощения, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -группы в комплексе практически не обнаруживаются. Отсутствие этих частот в аминоалленовом комплексном соединении и появление дополнительных частот в области двойной связи по сравнению с исходными продуктами свидетельствуют о значительной перестройке алленовых, а также аминовых группировок при образовании комплексного соединения.

Полученные данные подтверждают, что комплексообразование происходит за счет $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -группы и аминогруппы органического лиганда. Следовательно, аминоалленовый спирт, образуя цикл, занимает два координационных места:

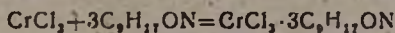


Получение $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON}$. Как указывалось выше, через некоторое время после стояния из фильтрата выделялось соединение белого цвета. Полученный таким образом раствор отфильтровывался, осадок высушивался при комнатной температуре (22°) до постоянного веса. После высушивания полученное соединение представляло собой белое блестящее мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в бензоле, хлороформе, эфире, растворимое в воде, этаноле, муравьиной, уксусной, серной и соляной кислотах.

Найдено %: Cr 8,59; Cl 16,92; N 7,02
 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON}$. Вычислено %: Cr 8,33; Cl 17,04; N 6,73.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, соответствующий простейшей формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов по эфиру при 18° равнялась $0,783 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, был рассчитан молярный объем, равный 797 см^3 . Комплексное соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ при нагревании до 153° плавится, а затем разлагается, что сопровождается переходом белой окраски в розовую. Результаты спектрального анализа показывают, что комплексообразование происходит, как и в предыдущем случае, за счет алленовой связи и аминогруппы органического лиганда: $[\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON})_3]\text{Cl}_3$.

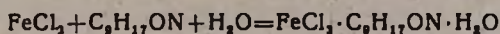
Получение $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В 50 мл концентрированного водного раствора хлорида железа (III) при перемешивании в течение 40 минут по каплям был прибавлен аминокалленовый спирт [5] в 30%-ном избытке против эквимолекулярного количества.

При добавлении $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ образовался осадок темно-коричневого цвета. Осадок отфильтровывался, продукт несколько раз промывался водой и высушивался в сушильном шкафу при 40° . Полученное соединение представляло собой темно-коричневое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в дистиллированной воде, водном аммиаке, растворе едкого натра, тетрахлоруглероде, толуоле, эфире, растворимое в соляной, муравьиной и уксусной кислотах.

Найдено %: Fe 16,35; Cl 31,48; N 4,02
 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Fe 16,65; Cl 31,78; N 4,18.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов по толуолу при 18° равнялась $1,512 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, рассчитан молярный объем, равный $224,5 \text{ см}^3$.

Данные спектрального анализа показали, что, как и в предыдущем случае, комплексообразование происходит за счет алленовой связи и аминогруппы органического лиганда.

Результаты предварительных данных позволяют высказать предположение, что комплексные соединения $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ могут быть применены как красители.

В ы в о д ы

1. Получены комплексные соединения $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$. Определена плотность кристаллов, вычислен молярный объем, сняты ИК спектры этих соединений.

2. Полученные данные показывают, что комплексообразование CrCl_3 с $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ происходит ступенчато: сначала образуется комплекс $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$.

3. Данные спектрального анализа показали, что координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 21 V 1963

Ս. Ն. Սվադյան և Ռ. Ա. Կարապետյան

ՔՐՈՄԻ ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
1-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-5-ՄԵԹԻԼԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-2,3-ՈՒԼ-5-Ի ՇԵՏ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Երկաթի և քրոմի կոմպլեքսային միացությունները ամինաալկենային լիգանդների հետ գրականության մեջ չեն նկարագրված: Մենք սինթեզել ենք $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ կոմպլեքսային միացությունները: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը, նկարված են սպեկտրները:

Նշված միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է օրգանական լիգանդի ալկենային խմբի և ազոտի կապերի հաշվին:

Հաստատված է, որ լուծույթներում կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է աստիճանական կարգով. սկզբում գոյանում են մեկ, ապա երկու և երեք ամինային լիգանդներ պարունակող կոմպլեքսային միացություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 15, 5 (1938); С. Н. Буховец, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 29, 55 (1955).
2. А. М. Рубинштейн, Г. В. Дербишер, ДАН СССР 74, 283 (1950).
3. А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН СССР 77, 273 (1951).
4. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 124 (1963).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37 (1959).

Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян и Э. А. Саямян

Диаграмма растворимости системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C

Исследование системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ представляет интерес с точки зрения разработки условий разделения едкого натра и едкого кали и уточнения составов твердых фаз. Диаграмма растворимости системы $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ характеризуется восьмью полями кристаллизации [1]. В интервале температур 17,7—28°C кристаллизуются $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, стабильной фазой при 12,3°, по данным Пикеринга, является моногидрат натрия. Однако Михеева и Брейдис [2] при изучении диаграммы растворимости системы $\text{NaOH}-\text{NaBH}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 50° считают устойчивой фазой в этом интервале температур моногидрат натрия $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, на это также указывают Виндмайсер и Штокл [3] при изучении системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ от 0 до 30°. Система $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ впервые была исследована Пикерингом [4] и в дальнейшем целым рядом авторов [5]. В настоящее время установлено существование твердых фаз состава $\text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KOH . Другие авторы [6] указывают также на образование кристаллогидрата состава $\text{KOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В литературе сведения по системе $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют.

Экспериментальная часть

Пересыщенные растворы готовились путем растворения едких натра и кали марки „ХЧ“ в воде при 50°. Ячейки были изготовлены из серебра и снабжены серебряными мешалками и пробоотборниками. Растворы, которые выдерживались при 20°, непрерывно перемешивались, а при 0°—периодически. Во избежание поглощения CO_2 из воздуха как изготовление, так и заполнение производились в азотной камере. С целью исключения растворения осадков фильтрование производилось при 0°. Полученные осадки подвергались термическому исследованию.

Изотерма 0° системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, табл. 1) имеет четыре поля кристаллизации. Поле кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ занимает значительную часть концентрационного треугольника (до 30,8 вес. % KOH). Дальнейшее повышение содержания в растворе едкого кали приводит к выделению твердых растворов на основе $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Твердые растворы кристаллизуются в очень узкой области (от 30,8 до 36,7%); с 36,7 до 35,0 вес. % KOH происходит выделение

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 0°C

Фильтрат в %		Осадок в %		Влажность по разности	Состав твердой фазы
NaOH	KOH	NaOH	KOH		
—	49,2	—	60,4	39,6	$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,24	46,1	1,33	55,5	43,07	.
9,00	42,3	2,48	56,12	41,40	.
17,24	35,08	4,47	54,2	41,33	.
18,15	36,30	8,32	61,98	29,70	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
20,00	36,10	9,2	58,14	32,66	.
21,05	36,00	13,1	54,13	32,76	.
23,3	36,7	23,8	43,6	32,6	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
24,9	34,3	26,1	40,8	33,1	.
24,67	34,39	24,43	42,72	32,85	.
30,0	—	68,0	—	32,0	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
30,1	5,2	62,0	1,55	36,45	.
30,02	7,1	64,0	2,55	33,45	.
30,2	8,99	63,1	3,0	33,9	.
29,5	19,1	59,0	4,50	36,5	.
30,0	26,0	52,0	13,0	35,0	.
29,0	29,2	51,0	14,0	35,0	.
28,0	32,0	51,0	14,0	35,0	.

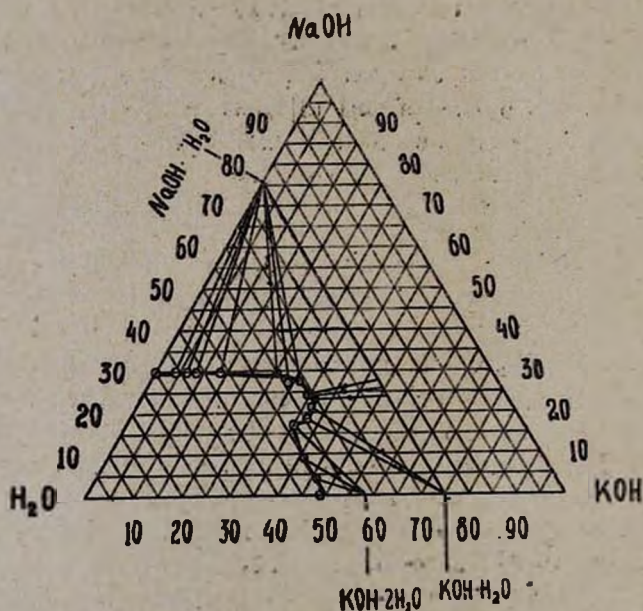


Рис. 1.

$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, поле кристаллизации последнего также небольшое. В интервале концентраций $0-17,33$ вес. % NaOH кристаллизуется $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадки из всех полей кристаллизации были подвергнуты термографическому исследованию. Термограмма $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит три эндотермических эффекта—при 60 , $110-160$ и 290° , хорошо совпадающих с литературными данными [7]. Исследование изменения веса соли в

Таблица 2

Изменение веса исследуемых веществ в зависимости от температуры

Вещество	И з м е н е н и е в %											П р и м е ч а н и е
	60°	110°	120°	140°	150°	155°	180°	250°	260°	280°	340°	
$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	—	—	—	—	—	—	27,3	—	—	—	60° — расплав с белыми крупинками, 250° — образование пузырьков
$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	—	5,03	—	—	—	—	—	31,3	—	—	60° — расплав с белыми крупинками, 120° — прозрачный расплав, 260° — образование пузырьков
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	1,32	—	7,23	—	—	—	—	—	22,4	—	60° — расплав, 110° — прозрачный расплав, 140° — прозрачный расплав, 280° — густой расплав с белыми крупинками
твёрдый раствор $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	10,1	20,0	—	—	—	33,5	155° — прозрачный расплав, 180° — густой расплав с белыми крупинками, выше 340° — расплав

зависимости от температуры показало, что в интервале $60-70^\circ$ происходит плавление кристаллогидрата. Второй и третий эндотермические эффекты связаны с удалением кристаллизационной воды, так как в этом интервале температур происходит сильное уменьшение веса (табл. 2).

Термограмма $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит два эндотермических эффекта: первый при 50° , а второй при 155° . Изучение зависимости изменения веса от температуры показало, что первый эффект связан с плавлением кристаллогидрата, а второй с удалением кристаллизационной воды (табл. 2). Термограмма $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ также содержит два эффекта: при 55 и 155° , первый из которых связан с плавлением кристаллогидрата, а второй отвечает удалению кристаллизационной воды (табл. 2). Термограмма твердого раствора на основе $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно отличается от термограммы исходных соединений. Температура плавления данного твердого раствора равна 46° (рис. 2). При 80°

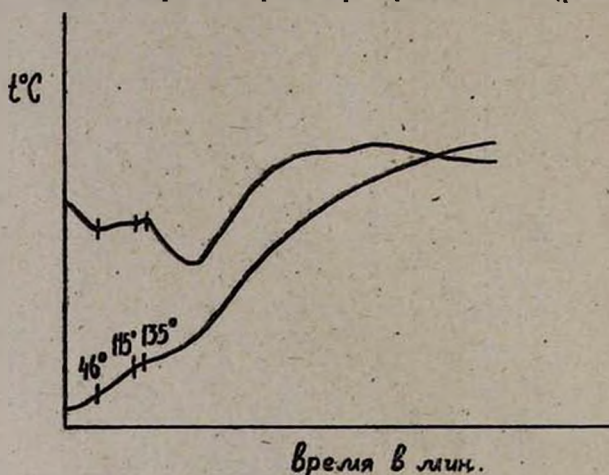


Рис. 2.

происходит, по всей вероятности, разложение твердого раствора на составные части; при этом вес соли не меняется. В интервале температур $115-145^\circ$ происходит частичное (примерно 10%), а в интервале $175-330^\circ$ полное (табл. 2) обезвоживание.

Изотерма 20° (табл. 3, рис. 3) содержит также четыре поля кристаллизации, отвечающих выделению $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, твердых растворов на основе $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В отличие от изотермы 0° поле ненасыщенных растворов значительно увеличилось в части кристаллизации $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Термографическое исследование твердых фаз подтвердило полную идентичность с термограммами, полученными для фаз, осажденных при 0° .

Таблица 3

Данные по растворимости в системе $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Фильтрат в вес. %		Осадок в вес. %		Влаж- ность по разности	Состав твердой фазы
NaOH	KOH	NaOH	KOH		
—	51,00	—	59,00	41,0	$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5,58	46,75	1,55	58,38	40,07	.
8,00	45,10	1,90	57,00	41,1	.
12,64	40,80	2,30	66,90	30,8	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
17,40	38,90	3,83	65,80	30,37	.
22,79	36,67	5,87	65,58	28,55	.
23,18	40,33	18,69	54,45	26,86	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
24,00	40,18	20,00	54,72	25,28	.
24,20	39,00	22,30	50,10	27,60	.
51,06	—	66,62	—	33,38	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
50,55	3,17	62,99	2,41	34,60	.
47,75	7,20	58,3	4,3	37,40	.
48,00	8,00	58,5	4,8	36,70	.
39,20	15,20	58,8	6,3	34,90	.
32,00	23,40	52,3	11,8	35,90	.
30,00	25,00	52,3	18,1	29,60	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
28,90	25,57	52,66	19,00	28,34	.
27,30	30,10	50,00	21,20	28,90	.

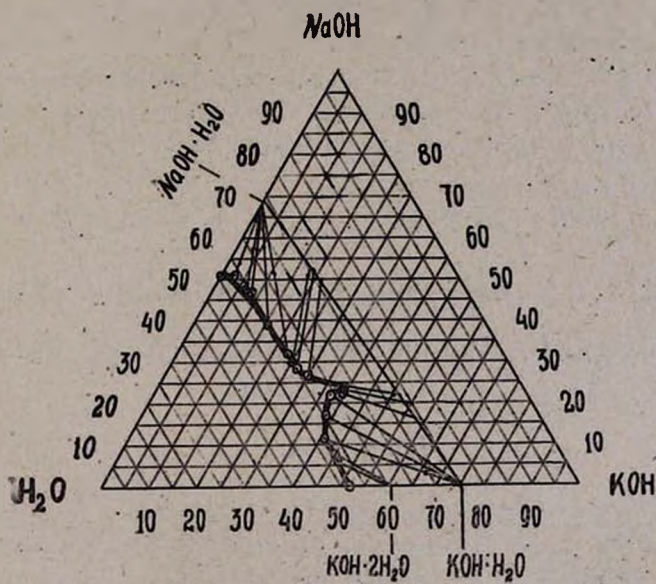


Рис. 3.

Обсуждение результатов

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ показало, что в интервале температур $0-20^\circ$ устойчивой фазой в системе $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ является моногидрат натрия, следовательно, данные Пикеринга, показывающие, что в этом интервале существуют два кристаллогидрата $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, возможно, не точны, или небольшие количества KOH в системе $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ не дают

возможности кристаллизоваться дигидрату едкого натра. Наши данные хорошо согласуются с данными Михеевой и Брейциса [2], а также Виндмайсера и Штокла [3], показывающими, что устойчивой фазой в этом интервале температур является только $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале $0 - 20^\circ$ устойчивыми фазами являются $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осаждение $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ совпадает с данными Пикеринга, однако помимо этого кристаллогидрата осаждается также $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, хотя, по данным Пикеринга, этот кристаллогидрат является устойчивым выше $32,5^\circ$.

Характерным в данной системе является образование твердых растворов между моногидратами натрия и калия.

Микроскопические исследования полученных осадков затрудняются ввиду крайней неустойчивости твердых фаз в связи с сильной гигроскопичностью и заметным поглощением углекислого газа из воздуха.

В ы в о д ы

1. Изучена диаграмма растворимости системы $\text{NaOH} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20° и установлено, что происходит осаждение $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также образуются твердые растворы на основе $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Проведено термографическое исследование полученных твердых фаз. Показано, что термограмма осадка из поля кристаллизации твердой фазы отличается от термограммы $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Институт химии Государственного комитета
цветных и черных металлов СССР

Поступило 18 VI 1963

Հ. Գ. Բաբայան, Է. Բ. Օգանեսյան, Ա. Պ. Գյուճայան և Է. Ա. Սայամյան

$\text{NaOH} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի $\text{LH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և H_2O հիմքերի 0 և 20°C -ում

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{NaOH} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիության դիագրաման 0 և 20°C -ում: Ապացուցված է, որ տեղի է ունենում $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ նստեցումը, ինչպես նաև առաջանում են $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ պինդ լուծույթները:

Գտարված է պինդ ֆազերի թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրությունը: Ապացուցված է, որ պինդ ֆազի բյուրեղացման դաշտից նստվածքի թերմոգրամը տարբերվում է $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ թերմոգրամից:

$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ սիստեմում $0 - 20^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում կայուն ֆազը հանդիսանում է նատրիումի մոնոհիդրատը: Հետևաբար Գիկերինգի տվյալները այն մասին, թե այդ ինտերվալում գոլուցվում ունի երկու բյուրեղահիդրատ՝ $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ չեն համապատասխանում իրականությանը:

Մեր ստացած տվյալները լավ համընկնում են Միլնեկալի և Բրեյցիսի, ինչպես նաև Վինդմալսերի և Շտոկլի տվյալների հետ:

$\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ սխտեմում $0-20^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում կալուն ֆազ հանդիսանում են $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ և $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ի նստեցումը համընկնում է Պիկերինգի տվյալների հետ, միաժամանակ, ավել բլորեղահիդրատի հետ տեղի է ունենում $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ նստեցում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Pickering, J. Chem. Soc. **83**, 463, 998 (1893); **87**, 669 (1895); F. Myllns, R. Funk, Wiss. Abh. Reichenstalt **444**, 451 (1900); A. Antropoff, W. Sommer, Z. Phys. Chem. **123**, 161 (1962); Л. И. Иткина, В. Ф. Кохова, ЖНХ **5**, 129, 2102 (1960).
2. В. И. Мухеева, В. В. Брейцус, ЖНХ **5**, 2553 (1960).
3. F. Windmaisser, F. Stöckl, Monatsb. **81**, 543 (1950).
4. S. Pickering, J. Chem. Soc. **63**, 890 (1893).
5. F. Holze, Z. Electrochem. **43**, 302 (1937); R. Forcrand, C. r. **149**, 719 (1909); S. Oda, S. Furukama, J. Sci. Hiroshima Univ. A2, 85 (1931, 1932); В. Б. Тулинова, А. А-Стаценко, В. Е. Плющев, ЖНХ **5**, 2531 (1960).
6. R. Cohen-Adad, M. Michaud, C. r. **242**, 2569 (1956).
7. Т. В. Роде, Г. К. Грищенко, А. В. Зачатская, ЖНХ **5**, 529 (1960).

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян и А. В. Мушегян

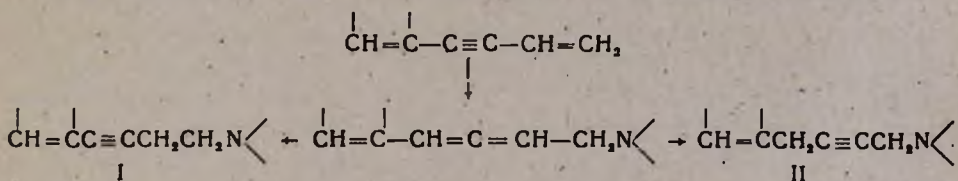
Химия винилацетиленов

Сообщение XLV. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов (ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка в винилацетиленовых системах)

В течение последних лет синтез ацетиленовых аминов явился предметом многочисленных исследований [1], а синтез и превращения винилацетиленовых аминов до настоящего времени оставались мало изученными.

Было показано, что винилацетилен [2] и его гомологи [3] вступают в реакцию аминометилирования с образованием соответствующих винилацетиленовых аминов. Путем присоединения вторичных аминов к диацетилену [4] получены винилацетиленовые амины.

Нами было установлено, что вторичные амины присоединяются к дивинилацетиленовым соединениям в положении 1,4 с образованием алленовых аминов, которые под влиянием избытка амина изомеризуются в винилацетиленовые и аллилацетиленовые амины [5]:



С целью синтеза новых винилацетиленовых аминов разного строения в настоящей работе изучена реакция взаимодействия аминов с винилацетиленовыми хлоридами [6].

Оказалось, что диметилвинилэтинилхлорметан (III) при комнатной температуре гладко вступает в реакцию с аминами как в разных растворителях, так и в присутствии и отсутствии воды; при этом образуется смесь винилацетиленовых (IV), алленовых (V) и кумуленовых (VI) аминов.

При прибавлении молярного количества исходных аминов в продуктах реакции увеличивается количество кумуленового амина (VI). При соотношении реагентов один (хлорид) к двум или более (амин) образуются в основном кумуленовые амины (VI).

Алленовые (V) и кумуленовые (VI) амины очень неустойчивые соединения: они быстро осмоляются, что затрудняет работу с ними.

Отдельным экспериментом показано, что в условиях реакции винилацетиленовые (IV) и алленовые (V) амины подвергаются перегруппировке с образованием алленовых (V) и кумуленовых (VI) аминов соответственно.

При более подробном изучении этой реакции выяснился, на наш взгляд, очень интересный факт. Когда реакционная смесь после завершения реакции подвергается обработке, т. е. подкисляется соляной кислотой и после экстракции нейтральных продуктов высаливается поташом (при этом температура реакционной смеси на короткий срок поднимается от 30 до 60°), получают все три амина (IV, V, VI) с преобладанием амина (VI). Однако если обработку реакционной смеси вести при более низких температурах (10–20°), наряду с амином (VI) в небольшом количестве образуется также амин (VII).

Строение полученных аминов доказано спектральным анализом, а в некоторых случаях гидрированием и гидратацией.

В спектрах поглощения аминов IVa, IVб (рис. 1А и 2А) наличие частот 1610–1615 см^{-1} и 3085–3100 см^{-1} характеризует однозамещенную винильную группу в сопряженном виде. Тройная связь характеризуется слабой полосой при 2215–2230 см^{-1} . Убывание интенсивности сопряженной тройной связи объясняется экранированием этой связи аминогруппой.

В полном спектре аминов Va и Vб частота поглощения 1960 см^{-1} , которая характеризует наличие аллена, обнаружена слабой интенсивностью. В аминах VIa и VIб (рис. 1С и 2С) найден ряд интенсивных полос в области 2060, 1610–1700, 1360, 1200, 1030–1060, 870 см^{-1} . Эти данные полностью совпадают с данными, полученными Шубертом и сотрудниками в спектрах бутатриена [7]. Из приведенных спектров видно, что при переходе от аминов IV к аминам VI частота в области 2050–2060 см^{-1} возрастает (последнее предполагается отнести к группировке алленового строения), одновременно исчезают валентные колебания, относящиеся к СН (в $=\text{CH}_2$) и наряду с этим появляется ряд дополнительных полос в области 1600–1700 см^{-1} . Интерпретация спектров в области низких частот показала, что неплоское деформационное колебание $=\text{CH}_2$ -группы при 900 см^{-1} в ходе изомеризации от аминов IV к VI исчезает и усиливаются колебания при 1030–1060 см^{-1} . Одновременно появляется частота при 2060–2070 см^{-1} . Этот факт дает основание предполагать, что частоты 2060–2070 см^{-1} и 1030–1060 см^{-1} связаны между собой: первая частота является обертоном второй. Как показывают спектральные данные, нам не удалось выделить в совершенно чистом виде амины V.

Интересно отметить то обстоятельство, что, по-видимому, перескок аминогруппы от третичного углерода к первичному энергетически более выгоден.

При гидрировании амина (IVa) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора при атмосферном давлении

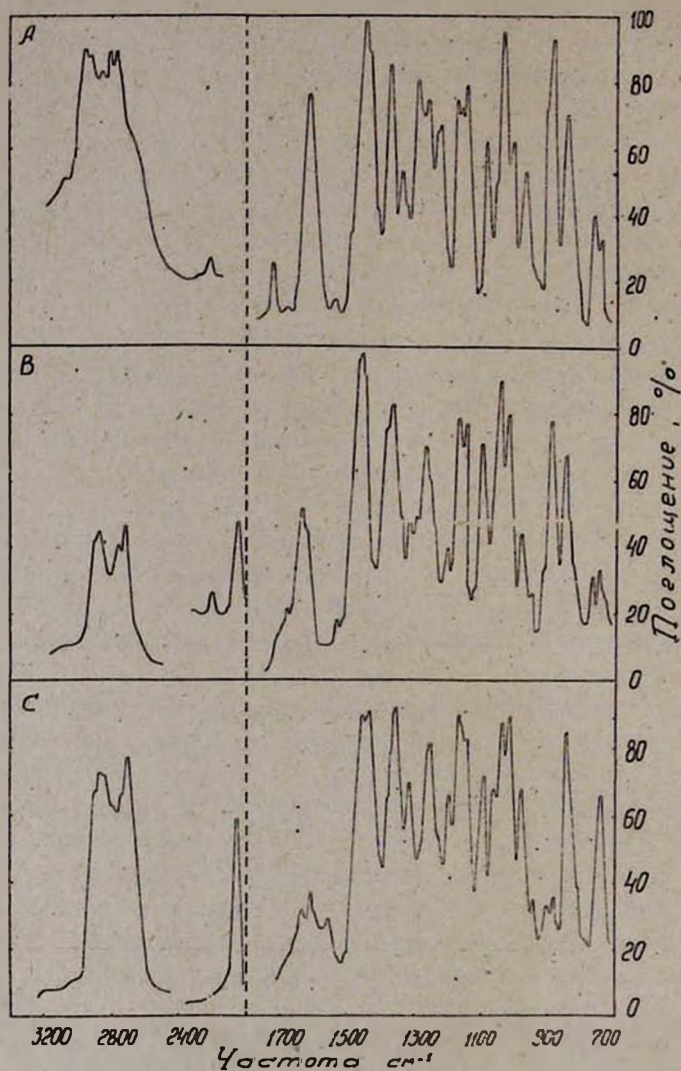


Рис. 1.

аминов (Va) и (VIa) в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода, были выделены соответствующие насыщенные амины (VIII, IX, X). Амин (X) оказался идентичным с известным образцом [5]. Надо отметить, что амины (V и VI) не гидрируются в присутствии Pt-катализатора в спиртовом растворе:

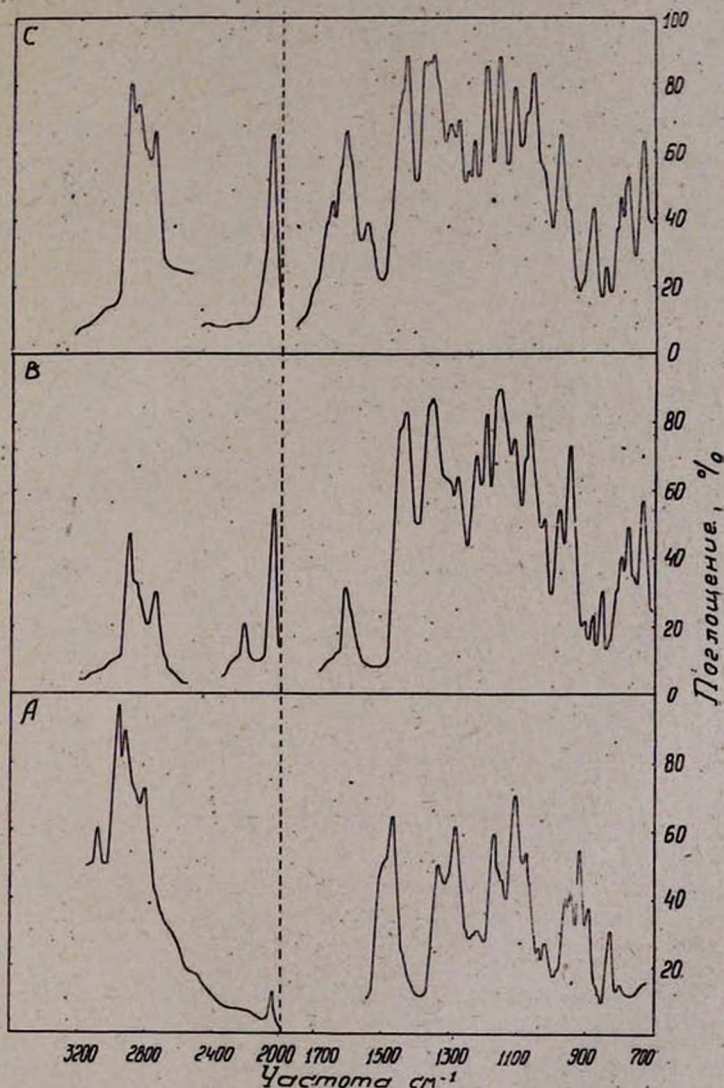
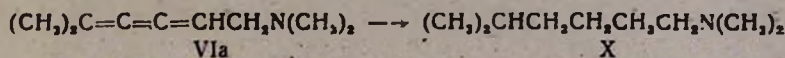
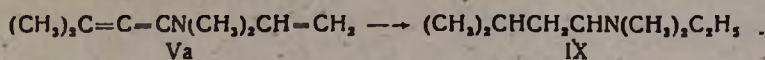
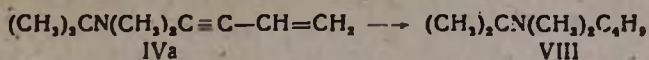
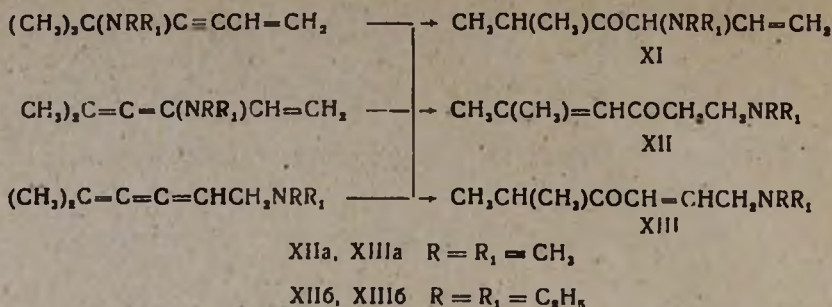


Рис. 2.

При гидратации аминов (IVa, б; Va, б; Via, б) в растворе разбавленной серной кислоты или в водноспиртовом растворе ожидались три аминокетона (XI, XII, XIII):



В действительности же нами были выделены два аминокетона (XIIa, б; XIIIa, б). Аминокетоны (XIIa, б) идентифицированы с известными образцами [8, 9]. В ИК спектрах аминокетонов (XIIa и XIIIa) (рис. 3) обнаружены интенсивные полосы карбонильной группы ($1670\text{--}1690\text{ см}^{-1}$), сопряженной с винильной группой ($1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$).

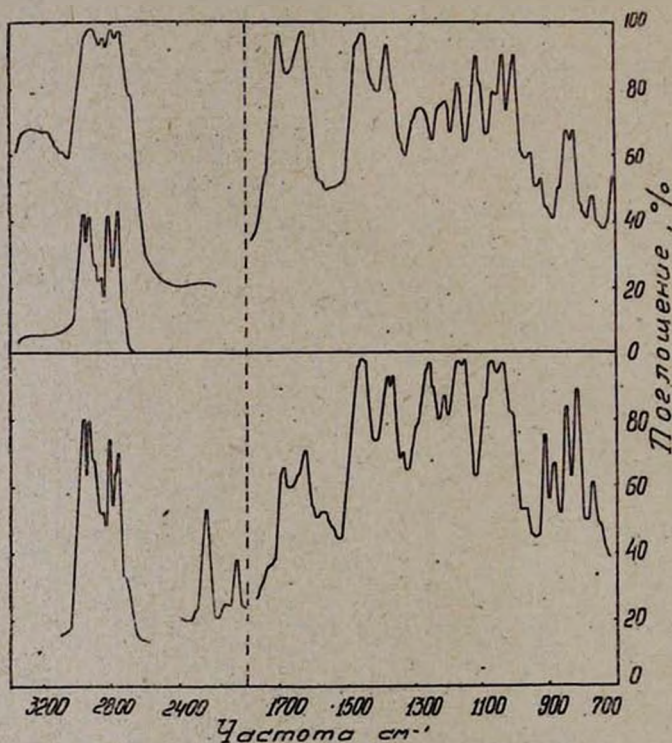


Рис. 3.

Вышеприведенные данные свидетельствуют о наличии аминокетонов (XII, XIII) и исключают присутствие аминокетона (XI).

Спектры поглощения ненасыщенных аминов (IV, V, VI) и аминокетонов (XII, XIII) сняты на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14. Толщина образца $0,01\text{--}0,03\text{ мм}$; область $700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ снята с призмой NaCl , а от 2000 до 3500 см^{-1} — LiF .

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметиламина с диметилвинилэтинилхлорметаном. Смесь 140,5 г (1,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 10 мл воды насыщена 105 г диметиламина (2,3 моля) и оставлена при комнатной температуре на шесть дней. Реакционная смесь подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г исходного хлорида. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. После двухкратной перегонки* получено: I фракция 9 г, которая представляет собой винилацетиленовый амин (IVa); т. пл. пикрата 116°, что совпадает с литературными данными [5]; II фракция 35 г—алленовый амин (Va) и III фракция 67 г—кумуленовый амин. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Константы синтезированных аминов

Амины	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ N в %		Т. пл. пикрата в °С
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IVa	64—65/5	1,4780	0,8436	45,97	45,23	9,62	10,23	116—117
б	73—75/5	1,4692	0,8558	53,71	54,46	9,11	8,48	67
в	93/2	1,5562	0,9780	59,44	59,77	7,84	7,57	
Va	45/1	1,5012	0,8402	48,05	46,30	9,74	10,23	169—170
б	89—91/10	1,4940	0,8511	56,44	55,55	8,28	8,48	215—217
в	99/2	1,5674	0,9755	62,00	60,83	8,07	7,57	
VIa	53/20	1,5158	0,8371	49,41	46,30	9,76	10,23	165
б	97—100/10	1,5060	0,8552	57,32	55,55	8,49	8,48	92—93
в	115/3	1,5725	0,9750	62,47	60,83	8,00	7,57	

Если обработку реакционной смеси вести при 10—20° путем непрерывного перемешивания и охлаждения, наряду с кумуленовым амином (VIa), по-видимому, в небольшом количестве получается также триеновый амин (VII), который идентифицировать нам не удалось; он имеет т. кип. 55—60° при 3 мм; n_D^{20} 1,5280; В ИК спектрах обнаружена частота незамещенной винильной группы очень слабой интенсивности.

Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с диэтиламином. Смесь 64,2 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилхлорметана, 73 г (1 моль) диэтиламина и 10 мл воды оставлена в течение 6 дней. После обычной обработки выделены обратно 13 г хлорида, 8 г винилацетиленового амина (IVб), 15 г алленового амина (Vб), а также 23 г ку-

* Как в этом, так и в остальных случаях полученные соединения разогнаны на колонке в 15 теоретических тарелок.

муленового амина (VIb). Константы полученных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие диметилвинилэтилхлорметана с анилином. Смесь 64,2 г (0,5 моля) диметилвинилэтилхлорметана, 186 г (2 моля) анилина и 10 мл воды оставлена при комнатной температуре в течение 6 дней. После обычной обработки выделены 10 г винилацетиленового амина (IVb), 7 г алленового амина (Vb) и 42 г кумуленового амина (VIb); смолистый остаток 9 г. Константы полученных аминов приведены в таблице.

Изомеризация 5-метил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина (IVa). 3,5 г 5-метил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина (т. кип. 62° при 5 мм, n_D^{20} 1,4815) обработаны избытком соляной кислоты до кислой реакции, смесь насыщена диметиламином (2 г) и оставлена в течение 4 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделены 0,6 г 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (Va), т. кип. 69° при 10 мм; n_D^{20} 1,5050, и 0,9 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa), т. кип. 65° при 5 мм; n_D^{20} 1,5139; пикрат, т. пл. 165°; смолистый остаток 1 г.

Изомеризация 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (Va). Смесь 6 г 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (т. кип. 51° при 3 мм; n_D^{20} 1,5050), 1 мл воды и 7 г диметиламина оставлена в течение 8 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделено обратно 1,5 г исходного амина (Va) и 3 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa), т. кип. 53° при 2 мм; n_D^{20} 1,5140; пикрат, т. пл. 165° (из спирта).

Гидрирование 5-диметиламино-5-метил-1-гексен-3-ина (IVa). 2 г 5-диметиламино-5-метил-1-гексен-3-ина гидрировались в 10 мл абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Поглощено рассчитанное по теории количество водорода (0,98 л). После обработки выделено 1,8 г 5-метил-5-диметиламиногексана (VIII), т. кип. 151—152°; n_D^{20} 1,4132, d_4^{20} 0,7742. MR_D найдено 46,08, вычислено 47,70.

Найдено %: N 10,56

$C_8H_{21}N$. Вычислено %: N 9,79.

Пикрат, т. пл. 72—73° (из спирта).

Гидрирование 3-диметиламино-5-метилгексатриена-1,3,4 (Va). 16 г амина (Va) гидрировались в 30 мл спирта в присутствии платинового катализатора под давлением водорода в 16 атм. После соответствующей обработки выделено 15 г 3-диметиламино-5-метилгексана (IX), т. кип. 58° при 15 мм; n_D^{20} 1,4209, d_4^{20} 0,7804. MR_D найдено 46,45, вычислено 47,70.

Найдено %: N 10,28

$C_8H_{21}N$. Вычислено %: N 9,79.

Т. пл. пикрата 69—70° (из спирта).

Гидрирование 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa).

а) 5 г амина гидрировались в 10 мл абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Наблюдалось поглощение водорода. Через два дня смесь полностью осмоляется.

б) 16 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 гидрировались в 30 мл метанола в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором, под давлением водорода в 16 атм. Получено 13 г 1-диметиламино-5-метилгексана (X), т. кип. 60° при 15 мм, n_D^{20} 1,4225; константы совпали с литературными данными [5]; т. пл. пикрата 76° (из спирта).

Гидратация 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa).

А. В водном растворе. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 120 мл воды, 10 мл серной кислоты, 3 г сернокислой ртути и 13 г амина (VIa) (т. кип. 54° при 3 мм, n_D^{20} 1,5150). При непрерывном перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 50–65°. Охлажденный щелочной раствор промыт эфиром; после отгонки эфира остатка не обнаружено. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом. Выделившийся слой экстрагирован эфиром, остаток высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены: I фракция 4,1 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 72–73° при 4 мм; n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,8951; т. пл. пикрата 105° (из спирта), проба смешения не дает депрессии с пикратом известного образца [8]. Спектр поглощения показывает замещенную винильную группу, сопряженную с карбонильной группой (рис. 3).

II фракция 5,5 г является 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-оном (XIIIa), т. кип. 79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4460, d_4^{20} 0,9109. M_{RD} найдено 45,37, вычислено 47,26.

Найдено %: N 9,21

$C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,09.

Т. пл. пикрата 74–75° (из спирта). Спектр показывает замещенную винильную группу, сопряженную с карбонильной группой (рис. 3).

Б. В метаноле. Аналогично вышеописанному смесь 180 мл метанола, 25 мл воды, 15 мл серной кислоты, 3 г сернокислой ртути и 25 г амина (VIa) нагревалась в течение 6 часов при температуре кипения смеси. Продукт обработан обычным образом. Нейтральных продуктов не оказалось. Получены: 9 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 63° при 2 мм; n_D^{20} 1,4568; т. пл. пикрата 105°; смешанная проба не дает депрессии с заведомым образцом, и 2 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-она (XIIIa), т. кип. 71° при 2 мм; n_D^{20} 1,4470; т. пл. пикрата 74° (из спирта). Остаток 3 г.

Гидратация 3-диметиламино-5-метилгексатриена-1,3,4 (Va).

Смесь 10 мл роды, 7 мл серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 12 г амина (VIa) (т. кип. 46° при 1 мм, n_D^{20} 1,5020) нагревалась 5 часов

при 60—65°. После обычной обработки выделены 6 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 74—75° при 4 мм; n_D^{20} 1,4592; т. пл. пикрата 105° (из спирта), и 3 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-она (XIIIa), т. кип. 79—80° при 3 мм; n_D^{20} 1,4480; т. пл. пикрата 74° (из спирта).

Гидратация амина (IV6). Смесь 3 г 5-метил-5-диэтиламино-1-гексен-3-ина (IV6), 45 мл воды, 5 мл серной кислоты и 1 г серно-кислой ртути нагревалась при 55—65° в течение 6 часов. После обычной обработки выделено 1,7 г 1-диэтиламино-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 100° при 10 мм; n_D^{20} 1,4612; т. пл. пикрата 70°. Эти данные хорошо совпадают с литературными [9].

В ы в о д ы

1. При нуклеофильном замещении хлора в диметилвинилэтинил-хлорметане обнаружена новая ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка.

2. Синтезированы ранее недоступные алленовые и кумуленовые амины и изучены их некоторые превращения.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Օ. Բադայան և Ա. Վ. Մուսեղյան

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLV: Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները (ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորումը վինիլացետիլենային սիստեմներում)

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Դիմեթիլվինիլէթինիլքլորմեթանում քլորի՝ ամիններով նուրբեռնֆիլ տեղակայման ժամանակ նկատվել է, որ նորմալ տեղակալված պրոդուկտների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև վերախմբավորման պրոդուկտներ: Ապացուցվել է, որ վերախմբավորման ալդ պրոդուկտները իրենցից ներկայացնում են ալլենային (V) և կումուլենային (VI) ամիններ, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է սպեկտրալ անալիզով և քիմիական ճանապարհով: Ուսումնասիրվել են ստացված վինիլացետիլենային (IV), ալլենային (V) և կումուլենային (VI) ամինների որոշ փոխարկումները, մասնավորապես հիդրման և հիդրատացման ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ կումուլենային ամինների հիդրատացմամբ ստացվում են չհագեցած ամինոկետոններ (XI, XII), իսկ հիդրումով՝ համապատասխան հագեցած ամիններ (X):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Фишер, Усп. химии 27, 589 (1958).
2. D. Cofman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935); H. Carothers, Патент США 2.110.199 [С. А. 32, 3418 (1935)].

3. И. Н. Назаров, Э. А. Мاستрюков, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 335, 460.
4. Л. А. Петров, И. А. Маретина, ЖОХ 29, 2458 (1959); 30, 696 (1960); М. Ф. Шо-
стаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Изв. АН СССР, ОХН 1959,
1690.
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Еаданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958).
6. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 66.
7. W. M. Shubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lapka, J. Am. Chem. Soc. 74, 569 (1952).
8. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
9. И. Н. Назаров, А. Х. Хсменко, Изв. АН СССР, ОХН 1944, 226.

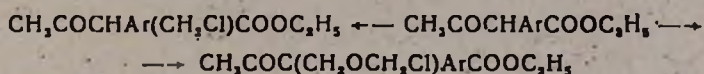
В. В. Довлатян и Д. А. Костанян

Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов

Сообщение IV. Действие хлорметилирующей смеси на этиловые эфиры α -арилацетоуксусных кислот

Ранее было установлено, что α -алкилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием формальдегида и хлористого водорода подвергаются хлорметоксиметилированию, что приводит к получению этиловых эфиров α -алкил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот [1].

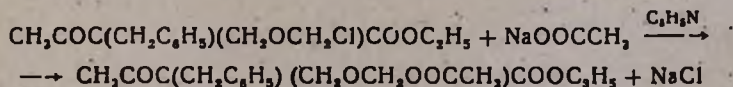
Исходя из этого, а также учитывая выраженную склонность ароматических соединений к реакции хлорметилирования, можно было ожидать, что производные ацетоуксусного эфира, содержащие ароматическое кольцо, под действием хлорметилирующей смеси будут реагировать по одной из схем:



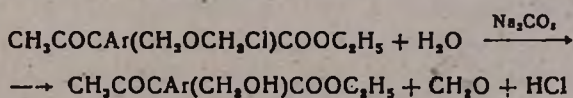
Опыты показали, что в указанных условиях, несмотря на большой избыток формальдегида и хлористого водорода, реакция в основном протекает за счет подвижного атома водорода, стоящего у α -углерода ацетоуксусного эфира, в результате чего образуются этиловые эфиры α -арил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот.

Полученные соединения при окислении образуют бензойную кислоту, а с FeCl_3 не дают окрашивания, характерного для ацетоуксусного эфира и его моно-замещенных производных.

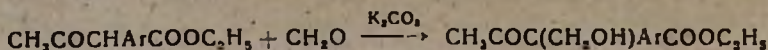
На примере этилового эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты показано, что полученные хлориды под действием безводного ацетата натрия в присутствии следов пиридина легко ацетилируются, образуя ожидаемые ацетильные производные:



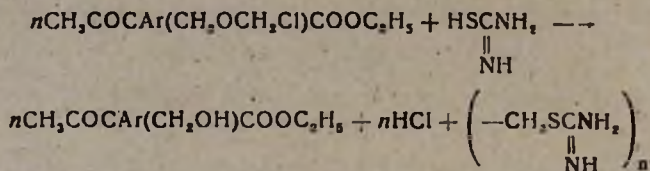
а под действием водного раствора карбоната натрия расщепляются с образованием этиловых эфиров α -арил- α -оксиметилацетоуксусных кислот, формальдегида и хлористого водорода:



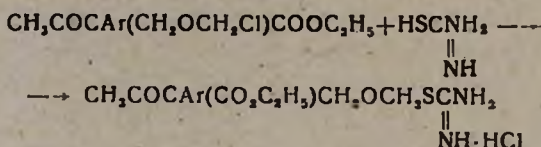
Указанные соединения идентичны спиртам, полученным конденсацией этиловых эфиров α -арилацетоуксусных кислот с формальдегидом:



Подобно другим α -хлорэфирам, этиловые эфиры α -арил- α -хлорметоксиметилацетоксусных кислот под действием спиртовой тиомочевин образуют указанные выше спирты, метилентиомочевину и хлористый водород:



При низкой же температуре и в среде ацетона эти хлориды гладко реагируют с тиомочевинной, образуя хлоргидраты S-(β -ацето- β -арил- β -карбэтокси)-этокситиомочевин:



Экспериментальная часть

Этиловые эфиры α -арил- α -хлорметоксиметилацетоксусных кислот. Через смесь 66,4 г (0,3 моля) этилового эфира α -бензилацетоксусной кислоты, 22,5 г (0,35 моля) параформа и 60 мл хлороформа при энергичном перемешивании и тщательном охлаждении смесью поваренной соли и льда пропускают быстрый ток хлористого водорода до полного насыщения. Температура охлаждающей смеси в начале насыщения -10° , а под конец -5° . Не удаляя охлаждающей смеси, продолжают перемешивание еще 3 часа, затем отделяют хлороформный слой от водного и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $170-172^\circ/2$ мм. Выход 50 г, или 56,07% теории; n_D^{20} 1,5136, d_4^{20} 1,1441. M_{RD} найдено 78,48, вычислено 76,04.

Найдено %: Cl 11,48

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 11,89.

Описанным способом получен также этиловый эфир α -фенил- α -хлорметоксиметилацетоксусной кислоты. Т. кип. $166-168^\circ/2$ мм; d_4^{20} 1,1660, n_D^{20} 1,5100. M_{RD} найдено 72,96, вычислено 71,42.

Полученные хлориды с водноспиртовым раствором FeCl_3 не дают окрашивания и при окислении перманганатом калия в щелочной среде образуют бензойную кислоту с т. пл. 120° . Смешанная проба с заводным образцом депрессии температуры плавления не дает.

Ацелирование этилового эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоксусной кислоты. Смесь 14,9 г (0,05 моля) этилового

эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, 10 мл абсолютного бензола, 1,7 г (0,05 моля) безводного ацетата натрия и нескольких капель пиридина при энергичном перемешивании нагревают на водяной бане около 5 часов, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 199—203°/4 мм. Выход 10 г, или 61,3% теории. Полученный продукт при стоянии кристаллизуется, т. пл. 85—86° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 64,00; Н 6,89

$C_{17}H_{22}O_6$. Вычислено %: С 63,56; Н 6,89.

Получение этилового эфира α -бензил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты. Смесь 10 г (0,034 моля) этилового эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты и 13 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение одного часа, затем для нейтрализации соляной кислоты медленно, по каплям, приливают раствор 11,7 г углекислого натрия в 14 мл воды. Ход гидролиза проверяется исчезновением кислой реакции на конго и прекращением выделения углекислого газа. Продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают над сернистым натрием, удаляют эфир на теплой водяной бане в слабом вакууме. Остаток в основном представляет собой этиловый эфир α -бензил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты; выход 7,53 г, или 90,8% теории. Полученный продукт при стоянии медленно кристаллизуется, т. пл. 61—63° (из петролейного эфира).

Присутствие формальдегида в водном слое было доказано получением соответствующего 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 166—167°; в литературе указана т. пл. 167° [2].

Указанный спирт синтезирован также известным способом: конденсацией 22 г (0,1 моля) этилового эфира α -бензилацетоуксусной кислоты с 4,53 г (0,15 моля) формальдегида (15,1 г 30%-ного формалина), в присутствии 0,3 г поташа; выход 23 г, или 92% теории, т. пл. 61—63° (из петролейного эфира).

Взаимодействие этилового эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты с тиомочевинной. Смесь 5 г этилового эфира α -бензил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты и 1,3 г тиомочевины, растворенных в 20 мл абсолютного спирта, нагревают на водяной бане в течение трех часов, затем спирт отгоняют, к содержащему колбы приливают абсолютный эфир, тщательно перемешивают и отделяют эфирный слой. Остаток—сильно гигроскопическая масса, при двухдневном стоянии с 50 мл воды образует 0,7 г аморфного, бесцветного, не растворимого в воде и обычных органических растворителях вещества с т. пл. 202—203°. В литературе для метилентиомочевины указывается т. пл. 203—204° [3].

Из эфирного раствора выделяют 4 г этилового эфира α -бензил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты. При стоянии кристаллизуется, т. пл. 61—63°.

Хлоргидрат S-(β-ацето-β-бензил-β-карбэточси)-этоксиметилентиомочевины. К 1,3 г (0,017 моля) тиомочевины, растворенной в абсолютном ацетоне, при охлаждении холодной водой прибавляют 5 г (0,017 моля) этилового эфира α-бензил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты. После однодневного стояния ацетон удаляют в слабом вакууме, затем остаток обрабатывают абсолютным эфиром, выпавшую кристаллическую массу отфильтровывают, несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 4,6 г, или 73,7% теории, т. пл. 120—122°.

Найдено %: С 51,58; Н 6,50
 $C_{16}H_{23}O_4SN_2Cl$. Вычислено %: С 51,26; Н 6,14.

В ы в о д ы

1. Показано, что в условиях реакции хлорметилирования α-арил-производные ацетоуксусного эфира реагируют за счет подвижного атома водорода, в результате чего образуются этиловые эфиры α-арил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот.

2. Строение полученных хлоридов доказано их некоторыми превращениями.

Армянский сельскохозяйственный институт
 Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլատյան և Դ. Ա. Կոստանյան

ՔԼՈՐՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՍԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում IV: Քլորմեթիլով խառնուրդի ազդեցությունը α-արիլացետաքացախաթրուցների էթիլէթերների վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ α-արիլացետաքացախաթթուների էթիլէթերները, α-ալիլացետաքացախաթթուների էթիլէթերների նման, քլորմեթիլով խառնուրդի ազդեցությամբ ենթարկվում են քլորմեթօքսիմեթիլման ի հաշիվ ացետաքացախաթթվական էսթերի α-տեղում կանգնած ջրածնի շարժուն ատոմի:

Ցույց է տրված, որ նատրիումի կարբոնատի ջրալին լուծույթի ազդեցությամբ ստացված միացությունները ենթարկվում են հիդրոլիտիկ ճեղքման, առաջացնելով α-արիլ-α-օքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլէթերներ, մրջնալղեհիդ և քլորաջրածին:

Նույն սպիրտներն ստացված են մրջնալղեհիդի հետ K_2CO_3 -ի միջավայրում α-արիլացետաքացախաթթուների էթիլէթերների կոնդենսացմամբ:

Սինթեզված քլորիդները թիոմիզանյութի հետ սպիրտային միջավայրում տաքացնելիս առաջացնում են վերը նշված սպիրտները, մեթիլենթիոմիզանյութ և քլորաջրածին, իսկ սառը պայմաններում, բացարձակ ացետոնի միջավայրում՝ S-(β -ացետա- β -արիլ- β -կարբէթօքսի)-էթօքսիթիոմիզանյութերի քլորհիդրատներ:

α -Բենզիլ- α -մեթօքսիմեթիլացետաքսալթիթի էթիլէտերը պիրիդինի հետքերի ներկայությամբ անշուր նատրիումի ացետատի միջոցով շատ հեշտությամբ ացետիլանում է, առաջացնելով սպասվող ացետիլային ածանցյալ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

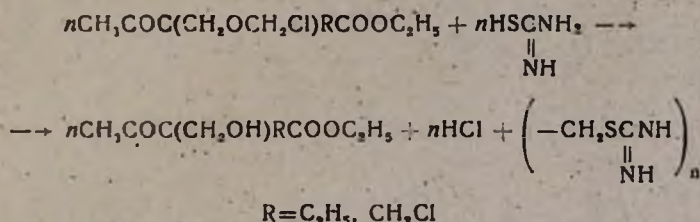
1. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 47 (1957); 15, 75 (1962); В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 353 (1961).
2. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 82.
3. А. Е. Dixon, J. Taylor, J. Chem. Soc. 109, 1244 (1916).

В. В. Довлатян и З. А. Гамбарян

Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов

Сообщение V. К вопросу образования S-замещенных производных тиомочевины из α -хлорэфиров

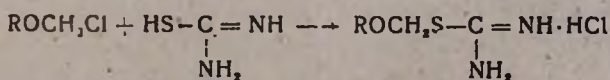
Ранее было показано, что α -хлорметоксиметилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием спиртовой тиомочевины расщепляются и вместо ожидаемых хлоргидратов S-замещенных производных тиомочевины образуют этиловые эфиры α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот и метилентиомочевину [1,2]:



Геммелмаером [3], а затем Литтершайдом [4] было показано, что низшие представители α -хлорэфиров с тиомочевинной также образуют метилентиомочевину, поэтому им не удалось получить хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин.

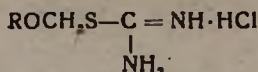
Как показали наши опыты, причины неудач в синтезе этой группы соединений связаны с их неустойчивостью, выражающейся в склонности образовывать при нагревании продукты поликонденсации типа метилентиомочевины. Следовательно, указанные соли являются как бы промежуточными продуктами данной реакции и поэтому могут быть выделены при взаимодействии исходных веществ в более мягких условиях.

Действительно, опыты показали, что как монохлоралкиловые эфиры, так и этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот при низкой температуре в среде абсолютного ацетона гладко реагируют с тиомочевинной и превращаются в ожидаемые хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины:



Большинство полученных таким образом соединений (выходы, температуры разложения и данные анализов см. в таблице) представляет собой белые кристаллические вещества, легко растворимые в

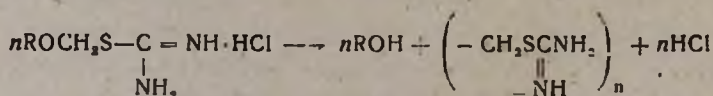
Таблица



R	Выход в %	Т. разложения в °С	Анализ S в %		Т. разложе- ния основа- ния в °С
			найдено	вычис- лено	
CH ₃	86	98	20,28	20,51	не выделено
C ₂ H ₅	70	гигроскопич. кристаллы	—	18,76	.
n-C ₄ H ₉	81,3	85—86	17,46	17,34	67—68
изо-C ₄ H ₉	81	96—98	17,18	17,34	86—88
n-C ₆ H ₁₃	80,1	105	15,84	16,12	64—65
изо-C ₆ H ₁₃	90,3	109—111	15,75	16,12	68—69
n-C ₈ H ₁₇	89	108—109	14,79	15,05	65—66
изо-C ₈ H ₁₇	90,1	119—121	14,82	15,05	57—57
CH ₃ CO(C ₂ H ₅)C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	86	густая сиропообразная жидкость	9,48	9,92	67—68
CH ₃ CO(CH ₂ Cl)C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	84	.	9,12	9,6	62—63

воде, не растворимые в большинстве органических растворителей; все они плавятся с разложением.

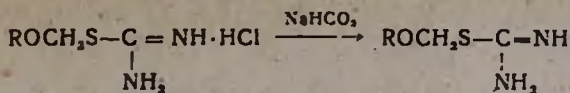
Как уже указывалось, характерной чертой химического поведения данных соединений является их неустойчивость. Оказалось, что даже при стоянии они подвергаются постепенному разложению, которое ускоряется при нагревании. Это разложение, фактически являющееся реакцией поликонденсации этих солей, имеет место также в их водных растворах. При этом образуются спирт, хлористый водород и метилентиомочевина:



Как и следовало ожидать, скорость данной реакции в значительной степени обусловлена природой алкильного радикала, причем по мере его увеличения скорость образования метилтиомочевины уменьшается.

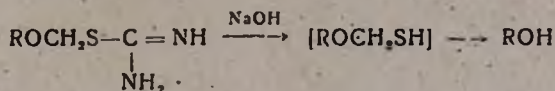
Если же хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины в качестве радикала содержат остатки ацетоуксусного эфира, то они в воде довольно стабильны и поликонденсируются лишь спустя много суток. Дальнейшее утяжеление остатка ацетоуксусного эфира приводит к получению вообще стойких соединений. Так, например, ранее полученные хлоргидраты S-(β-арил-β-ацето-β-карбэтоксн)-этоксиметилтиомочевин [5] как при хранении, так и в водных растворах не подвергаются вышеуказанным изменениям.

Под действием бикарбоната натрия полученные соли почти полностью превращаются в соответствующие S-алкоксиметилтиомочевины:

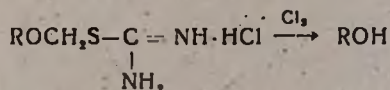


которые, однако, также постепенно подвергаются поликонденсации.

Изучалась также возможность получения из этих соединений алкоксиметилмеркаптанов. Казалось, что под действием щелочи S-алкоксиметилтиомочевины превратятся в указанные меркаптаны. Опыты показали, что такие соединения, по-видимому, получаются, однако они настолько неустойчивы, что в условиях опыта расщепляются с образованием спиртов:



Аналогичное расщепление имеет место при насыщении хлором свежеприготовленных растворов хлоргидратов S-алкоксиметилтиомочевин:



Экспериментальная часть

Хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин. К 0,1 моля тиомочевины, растворенной в 200 мл абсолютного ацетона, при охлаждении смесью льда и поваренной соли и энергичном перемешивании медленно, по каплям, прибавляют 0,11 моля монохлорметилалкиловых эфиров. После 2–3-часового перемешивания выпавшую кристаллическую массу отсасывают, несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Хлоргидраты S-(β-этил-(хлорметил)-β-ацето-β-к-рбэтокси)-этоксиметилтиомочевин получают указанным выше способом. Так как данные соли растворимы в ацетоне, то по окончании реакции их выделяют осторожным удалением ацетона в слабом вакууме. Остаток несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Полученные таким образом соли представляют собою густые, сиропообразные жидкости.

Поликонденсация хлоргидратов S-алкоксиметилтиомочевин. Полученные хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин растворяют в воде и оставляют стоять при комнатной температуре. Спустя несколько часов, в зависимости от величины радикала, начинается выделение метилентиомочевины в виде белого аморфного осадка, который на следующий день отфильтровывают и высушивают на воздухе, т. пл. 202–203°; по литературным данным, 202–203° [4]. Из фильтрата, имеющего сильную кислую реакцию, экстракцией эфиром выделяют также соответствующие спирты.

Так, из водного раствора 12 г хлоргидрата S-бутоксиметилтиомочевины после двухдневного стояния выделяют 4,7 г (88,6% теории) метилтиомочевины и 3,6 г (81% теории) бутилового спирта.

Солянокислая соль S-(β -этил- β -ацето- β -карбэтокси)-этоксиметилтиомочевины в аналогичных условиях превращается в метилтиомочевину лишь спустя 15 суток. Одновременно выделен этиловый эфир α -этил- α -оксиметилацетоксусной кислоты, идентифицированный в виде ранее описанного оксима, т. пл. 172—173° [1].

S-Алкоксиметилтиомочевины. К водному раствору хлоргидратов S-алкоксиметилтиомочевин при взбалтывании и охлаждении холодной водой маленькими порциями прибавляют насыщенный раствор бикарбоната натрия. По окончании нейтрализации выпавшую кристаллическую массу отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Действие едкого натра на S-алкоксиметилтиомочевины. К 12 г S-изоамилоксиметилтиомочевины прибавляют 25 мл воды и 2,2 г едкого натра. Смесь кипятят в течение 15—20 минут.

В начале нагревания возникает характерный запах меркаптана, который, однако, быстро исчезает. Образующийся при этом маслянистый слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку присоединяют к основному слою и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира перегоняют из-амиловый спирт, т. кип. 130°, выход 4,6 г (83,6% теории).

Аналогичным образом из S-бутоксиметилтиомочевины получен бутиловый спирт.

Действие хлора на хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин. 8 г хлоргидрата S-изоамилоксиметилтиомочевины растворяют в 60 мл воды; при охлаждении ледяной водой и перемешивании насыщают хлором. Образующийся при этом маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают и после удаления эфира остаток перегоняют. Получают 3 г (75% теории) изоамилового спирта, т. кип. 130°.

Аналогичным образом из хлоргидрата S-пропоксиметилтиомочевины получают пропиловый спирт.

В ы в о д ы

1. Действием монохлорметилалкиловых эфиров и α -хлорметоксиметилпроизводных ацетоуксусного эфира на тиомочевину получены не описанные в литературе хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины, а из последних—соответствующие основания.

2. Указанные соединения при стоянии, нагревании и в водных растворах постепенно подвергаются поликонденсации, что приводит к получению спиртов и метилтиомочевины. При этом по мере утяжеления алкильного радикала скорость поликонденсации заметно уменьшается.

3. При действии щелочи на S-алкоксиметилтиомочевины и хлора на их хлоргидраты вместо ожидаемых в первом случае алкоксиметилмеркаптанов, а во втором—алкоксиметилсульфохлоридов образуются спирты.

Армянский сельскохозяйственный институт.

Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլաթյան և Զ. Հ. Ղամբարյան

ՔԼՈՐՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՐՈԴՈԿՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում V: α-Քլորբենթիոմիդից քլորմիդացյուրի S-տեղակալված ածանցյալների առաջացման հարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ սառը պայմաններում թիոմիդանյուրի ացետոնային լուծույթի վրա մոնոքլորմեթիլալկիլթերմերով և ացետաքացախաթթվական էսթերի α-քլորմեթօքսիմեթիլածանցյալներով ներգործելիս գոյանում են S-ալկօքսիմեթիլթիոմիդանյուրի քլորջրածնական աղեր:

Հաստատված է, որ ստացված միացությունները նատրիումի քիկարրոնատի ջրային լուծույթի միջոցով վեր են ածվում համապատասխան հիմքերի, իսկ թողնելիս, տաքացնելիս, կամ ջրային լուծույթների ձևով պահելիս աստիճանաբար ենթարկվում են պոլիկոնդենսման, առաջացնելով սպիրտներ, քլորաջրածին և մեթիլենթիոմիդանյուրի: Պարզված է, որ նշված աղերի ալկիլային ռադիկալի մեծացման հետ զուգընթաց տվյալ ռեակցիայի արագությունը նկատելիորեն փոքրանում է: Միաժամանակ ցույց է տրված, որ թիոմիդանյուրի S-ալկօքսիմեթիլածանցյալները հիմքերով, իսկ նրանց քլորջրածնական աղերը քլորով մշակելիս առաջին դեպքում ալկօքսիմեթիլմերկապտանների, իսկ երկրորդում ալկօքսիմեթիլսուլֆոքլորիդների փոխարեն գոյանում են սպիրտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 353 (1961).
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 77 (1962).
3. Hemmelmayr, Monatsh. 12, 89 (1891).
4. F. Litterschald, Lieb. Ann. 318, 180 (1901).
5. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 547 (1963).

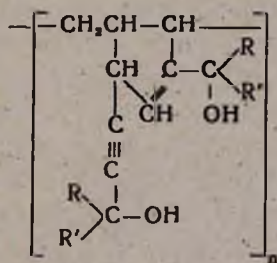
С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXVII. Исследование радикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола в растворах

Несмотря на наличие промышленного производства диметилвинилэтинилкарбинола, реакция полимеризации этого мономера из-за невозможности получения конечных растворимых полимеров до настоящего времени почти не изучалась.

Ранее нами было установлено, что причина образования трехмерных нерастворимых полимеров винилэтинилкарбинолов заключается в недостаточном очищении продуктов полимеризации от непрореагировавшего мономера [1]. Выделение продуктов полимеризации в виде растворимых, устойчивых на воздухе веществ дало нам возможность изучить как химизм, так и процесс полимеризации винилэтинилкарбинолов. На основании исследования свойств и структуры образующихся полимеров был предложен цепной механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с участием свободного радикала и содержит по одной несопряженной двойной и тройной связи [2]:



Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) в растворах, преимущественно в метаноле. В качестве инициатора использовалась перекись бензоила (ПБ).

Как известно, скорость полимеризации и свойства образующихся при этом полимеров сильно зависят от концентрации мономера и инициатора, а также от природы растворителя. На рисунке 1 представлена полученная нами зависимость глубины превращения от концентрации ДМВЭК в растворе метанола.

Как видно из рисунка, с увеличением разбавления выход полимера снижается, при этом имеет место линейная зависимость между выходом полимера и концентрацией мономера.

С целью изучения кинетики полимеризации ДМВЭК была проведена серия опытов в метаноле и этилацетате в присутствии различных концентраций мономера и инициатора при температурах 60—80°C.

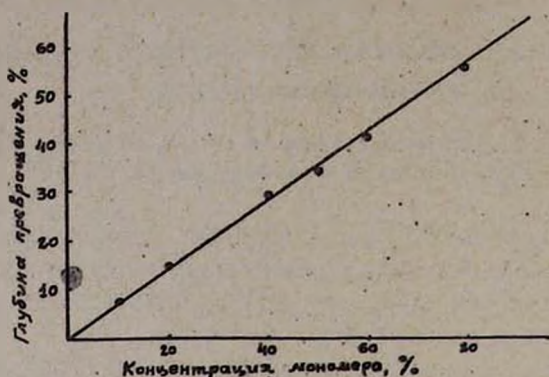


Рис. 1. Влияние концентрации ДМВЭК в метаноле на выход полимера. Температура 60°, концентрация инициатора 2 мол. % (от мономера), продолжительность полимеризации 4 часа.

Полученные кривые приведены на рисунках 2 и 3. Для сравнения на рисунке 2 приведены также кинетические кривые полимеризации метилэтилвинилэтинилкарбинола (МЭВЭК) в 50%-ном метанольном растворе.

Из полученных данных следует, что увеличение как концентрации мономера, так и концентрации инициатора приводит к повышению скорости полимеризации; утяжеление алкильных остатков, как и при блочной полимеризации, ускоряет реакцию полимеризации третичных винилэтинилкарбинолов; при замене растворителя метанола этилацетатом наблюдается замедление реакции полимеризации.

Проведенное исследование кинетики полимеризации дало возможность установить, что радикальная полимеризация изученных винилэтинилкарбинолов (ДМВЭК и МЭВЭК) в присутствии растворителя (спирт, этилацетат) подчиняется уравнению первого порядка. Действительно, как видно из рисунков 2б и 3б, найденные экспериментальные точки до максимального значения глубины превращения хорошо ложатся на прямые в координатах логарифм отношений концентраций мономера ($\lg M_0/M_t$) — время (τ). Следует отметить, что полимеризация ДМВЭК в массе, как нами было показано, также протекает как реакция первого порядка [1].

Для уточнения порядка реакции полимеризации относительно мономера были поставлены опыты при различных начальных концентрациях ДМВЭК в метаноле в строго определенных условиях (табл. 1).

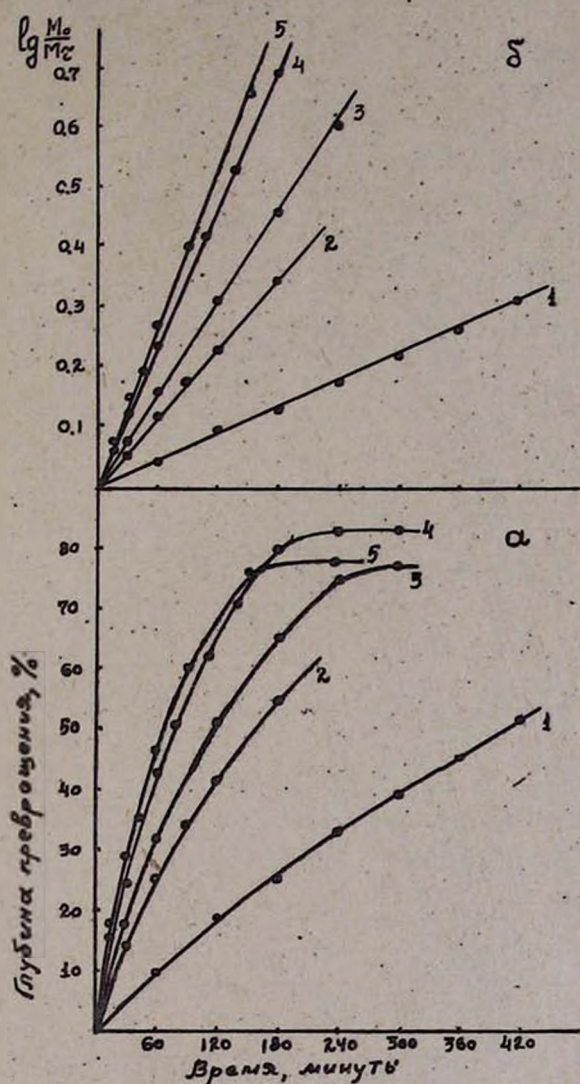


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 50%-ных растворов винилэтинилкарбинолов в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера): а—зависимость глубины превращения от времени, б—зависимость $\lg M_0/M_\tau$ от времени (τ); M_0 —начальная концентрация мономера, M_τ —концентрация мономера при данном времени полимеризации; 1—ДМВЭК в метаноле, 60°; 2—ДМВЭК в метаноле, 70°; 3—ДМВЭК в этилацетате, 80°; 4—ДМВЭК в метаноле, 80°; 5—МЭВЭК в метаноле, 80°.

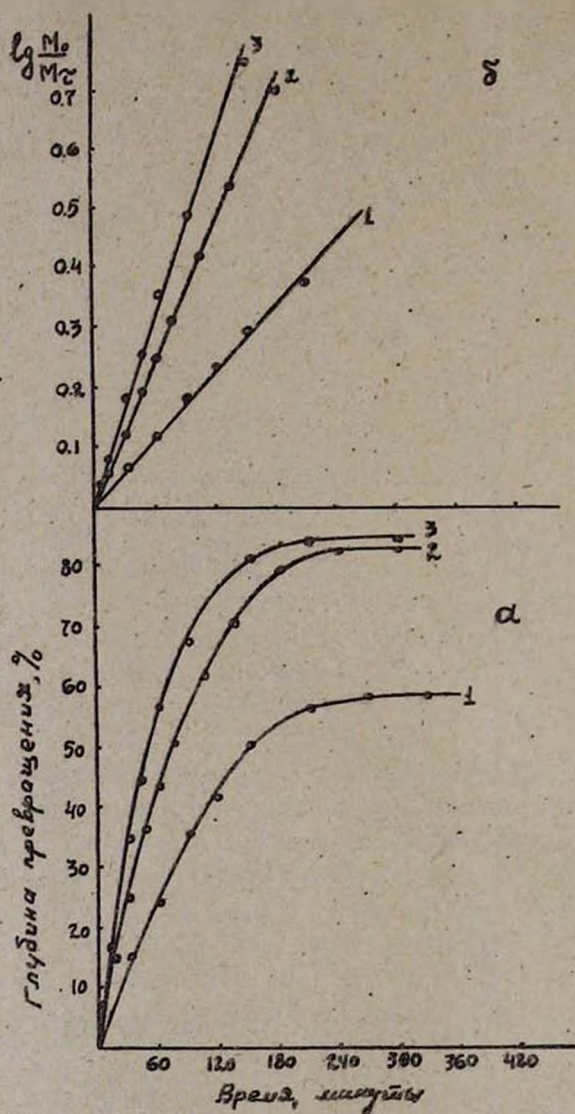


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ДМВЭК в растворах метанола в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера), температура 80°: а — зависимость глубины превращения от времени, б — зависимость $\lg M_0/M_t$ от времени: концентрация мономера (вес %): 1—30, 2—50, 3—70%.

Таблица 1

Полимеризация ДМВЭК в растворе метанола. Концентрация перекиси бензоила 0,0172 моль/л (0,5 вес. % от смеси раствора), температура 80°

Концентрация мономера в моль/л (%)	Глубина превращения в % (время в минутах)							$V \cdot 10^4$ в моль/л.сек
	30	60	90	120	150	180	210	
2,23 (30)	9,75	17,62	23,96	29,40	33,05	35,82	38,26	1,25
3,81 (50)	10,34	18,02	24,20	28,50	32,50	35,60	38,95	2,20
5,46 (70)	9,62	17,35	23,82	28,95	33,24	36,71	39,67	3,00

По данным таблицы 1 построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера (рис. 4) и найдено, что наклон прямой, соответствующий порядку реакции, практически равен единице.

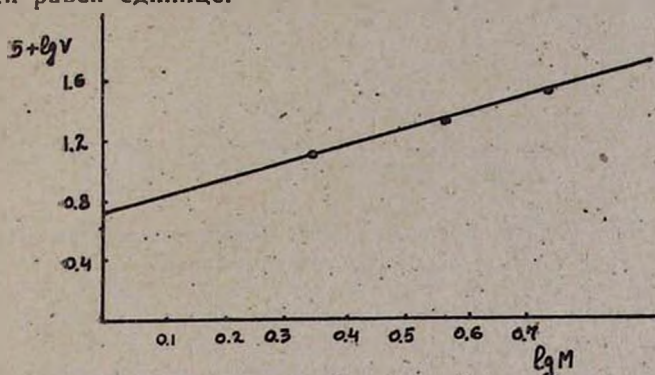


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$).

Вторым фактором, определяющим скорость реакции полимеризации, является концентрация иницирующего агента. Поэтому представляло интерес изучить зависимость скорости полимеризации ДМВЭК от начальной концентрации ПБ. На основании данных, приведенных в таблице 2, построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора (рис. 5).

Оказалось, что наклон прямой равен 0,52, что в пределах точности измерений совпадает с теоретической величиной 0,5 при обрыве реакционных цепей путем взаимодействия полимерных радикалов.

Таким образом, общая скорость процесса полимеризации винилэтинилкарбинолов в растворах пропорциональна концентрации моно-

Таблица 2

Полимеризация ДМВЭК в растворе метанола при 80°, концентрация мономера 3,81 моль/л, продолжительность полимеризации 1 час

Концентрация инициатора (I) · 10 ⁴ в моль/л	$V \cdot 10^4$ в моль/л.сек
0,69	1,18
1,72	1,90
3,46	2,50
5,18	3,14
6,92	3,75
8,64	4,19

мера (М) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора (I):

$$V = K \cdot M \cdot \sqrt{I} \quad (1)$$

Следует отметить, что такое соотношение наблюдается при полимеризации многих мономеров (стирол, винилацетат, метилметакрилат), в особенности при начальных стадиях полимеризации в отсутствии и присутствии растворителя и при использовании различных инициаторов.

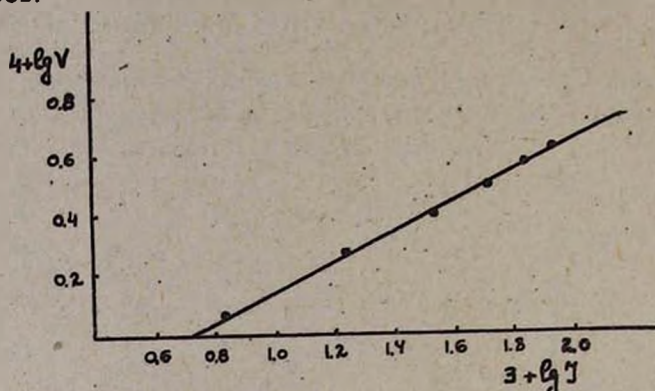


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации ПБ ($\lg I$).

В уравнении (1) общая константа скорости полимеризации (K) равна $K_p \cdot \sqrt{\frac{K_u}{K_0}}$, где K_p , K_u , K_0 — соответственно константы скоростей реакций роста, иницирования и обрыва. В таблице 3 приведены средние значения коэффициента (K), вычисленные из уравнения (1) при различных условиях полимеризации.

Таблица 3
Значения коэффициента скорости полимеризации (K)
ДМВЭК в метаноле

Концентрация мономера в моль/л	Концентрация ПБ · 10 ³ в моль/л	Т. в °С	$K \cdot 10^4$ (моль/л) ^{-1/2} · сек ⁻¹
3,81	7,60	60	1,05
3,81	7,60	70	2,86
3,81	7,60	80	6,40
2,23	1,72	80	1,35
3,81	1,72	80	1,39
5,46	1,72	80	1,32

Суммарная энергия активации процесса полимеризации ДМВЭК в растворе метанола определялась графическим путем из величин общих констант скоростей реакции при различных температурах (табл. 3 и рис. 6).

Вычисленная суммарная энергия активации равна $20,785 \pm \pm 0,7$ ккал/моль, следовательно, температурная зависимость общей константы скорости полимеризации описывается уравнением:

$$K = 6,44 \cdot 10^9 \exp (-20785/RT)$$

Интересно отметить, что суммарная энергия активации процесса полимеризации в массе (21,624 ккал/моль), определенная нами, практически совпадает с таковой при полимеризации в растворе.

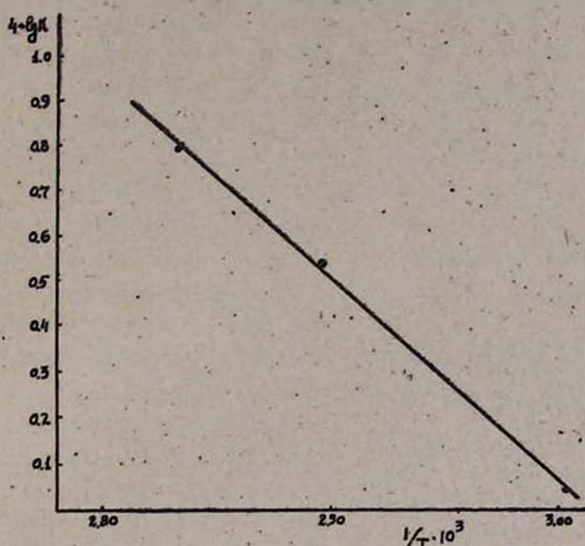


Рис. 6. Зависимость логарифма общей константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$).

Нами было изучено также влияние природы растворителя, концентрации инициатора и мономера на молекулярный вес образующихся полимеров. Полученные результаты приведены в таблицах 4 и 5 и на рисунке 7.

Таблица 4

Влияние природы растворителя на молекулярный вес полимера ДМВЭК

Концентрация мономера 50%;
концентрация ПБ 2 мол. % (от мономера), температура 80°, время 4 часа

Растворитель	Глубина превращения в %	Молекулярный вес полимера
без растворителя	55,32	114500
этилацетат	18,82	46640
диоксан	30,15	40280
этанол	28,33	33770
метанол	25,68	31790
ацетон	22,45	25230

Таблица 5

Влияние концентрации инициатора на молекулярный вес полимера ДМВЭК

Концентрация мономера в метаноле 3,81 моль/л, температура 80°, время 1 час

Концентрация ПБ · 10² в моль/л	Глубина превращения в %	Молекулярный вес полимера
0,69	11,20	42540
1,72	18,02	30200
3,46	23,80	25950
5,18	29,70	22900
6,92	35,50	19100
8,64	39,60	15850

Как видно из таблицы 4, полимеризация в растворителях, по сравнению с полимеризацией в массе, приводит к уменьшению средней

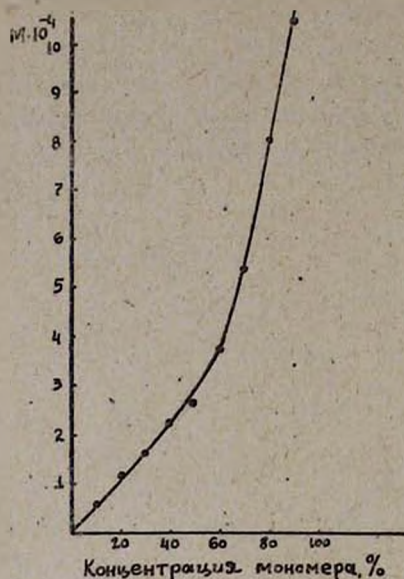


Рис. 7. Зависимость молекулярного веса полимера ДМВЭК от концентрации мономера в метиловом спирте при 80°, концентрация ПБ 2 мол. % (от мономера).

ного веса, составляет около 50% на единицу мономера.

Таким образом, все полученные нами данные свидетельствуют о том, что радикальная полимеризация винилэтилкарбинолов в растворах, аналогично блочной полимеризации, протекает по циклическому механизму, предложенному нами ранее [2].

Экспериментальная часть

Промышленный диметилвинилэтилкарбинол промывали 10%-ным раствором едкого натра, затем водой до нейтральной реакции, сушили над безводным сернокислым магнием и дважды перегоняли при пониженном давлении. Т. кип. 52° при 10 мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 0,8916.

Метилэтилвинилэтилкарбинол получали по прописи [3] и очищали двойной перегонкой в вакууме из колбы с дефлегматором. Т. кип. 64° при 10 мм, n_D^{20} 1,4758, d_4^{20} 0,8903 [3].

Применяемые растворители—метанол, этилацетат и другие очищали по общепринятым методикам [4].

Перекись бензоила дважды переосаждали из хлороформного раствора метанолом и сушили в вакууме; т. пл. 104°.

Полимеризация. В кинетических опытах мономер применяли сразу после перегонки. Полимеризацию в растворах проводили в тща-

длины полимерных цепей ДМВЭК; природа растворителя, за исключением ацетона, не очень резко сказывается на степени полимеризации, что свидетельствует о близости констант передачи (обрыва) цепи через растворитель в изученных нами растворах. При повышении концентрации инициатора (табл. 5) имеет место увеличение выхода полимера с одновременным понижением молекулярного веса. Из рисунка 7 следует, что, чем меньше концентрация мономера в растворе, тем ниже степень полимеризации образующегося полимера. Результаты настоящего исследования полностью согласуются с закономерностями полимеризации обычных виниловых мономеров. Все образцы полученных полимеров представляют собой порошкообразные растворимые вещества, остаточная ненасыщенность которых, независимо от молекуляр-

тельно очищенных стеклянных ампулах, в которых помещали рассчитанное количество (до 5 мл) свежеприготовленного и охлажденного раствора инициатора, растворителя (метанол) и мономера. Перед заправлением ампулу охлаждали смесью твердой углекислоты и ацетона (-78°), продували чистым азотом и вакуумировали водоструйным насосом (10 мм). После термостатирования ($\pm 0,2^\circ$) при определенной температуре и времени ампулы быстро охлаждали, содержимое разбавляли метанолом (в 10-кратном количестве) и продукт полимеризации осаждали внесением раствора по каплям в воду при интенсивном перемешивании. В случае полимеризации в растворе этилацетата осаждение полимера проводили петroleйным эфиром.

Во всех случаях полимеры винилэтилкарбинола выделялись в виде растворимого порошка, который отфильтровывали на стеклянных фильтрах и сушили в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса.

Методика измерений. Глубину превращения мономера определяли по весу полученного полимера. Расхождение при воспроизведении опытов составляло 0,5—1%.

Средний молекулярный вес (M) нефракционированного полимера определяли из характеристической вязкости ($[\eta]$) в растворе этилового спирта при 20° по формуле, найденной нами ранее [1]:

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$$

Измерение вязкости разбавленных растворов (0,2—1%) полимеров проводили в вискозиметре Оствальда. Характеристическую вязкость определяли графическим путем: экстраполированием экспериментальных точек приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) к нулевой концентрации (C) или вычисляли при помощи уравнения Хаггинса, измеряя удельную вязкость ($\eta_{уд}$) для одной концентрации:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K' [\eta]^2 \cdot C$$

Константа (K') для системы полидиметилэтилкарбинол—спирт, как нами было найдено, равна 0,33.

В ы в о д ы

1. Проведено исследование полимеризации диметилвинилэтилкарбинола и метилэтилвинилэтилкарбинола в растворах в присутствии перекиси бензоила; изучено влияние температуры и продолжительности полимеризации, а также концентрации мономера и инициатора на глубину превращения мономера.

2. Установлено, что общая скорость процесса полимеризации изученных винилэтилкарбинолов в растворах (метанол, этилацетат) пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора.

3. Изучена зависимость молекулярного веса полимера от условий полимеризации, природы растворителя, а также от концентрации мономера и инициатора. Полученные данные согласуются с закономерностями полимеризации обычных виниловых мономеров.

4. При полимеризации винилэтинилкарбинолов в растворах во всех случаях образуются высокомолекулярные, линейно-циклические полимеры.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1963

Ս. Գ. Մաջոյան և Ն. Մ. Մորլյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXVII: Դիմերիվիցիերից և կարբինոլի լադիկալ պոլիմերացման
ուսումնասիրությունը լուծույթներում

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հաղորդումներից հայտնի է, որ վինիլէթինիլկարբինոլների պոլիմերացումը, հակառակ գրականության տվյալների, բերում է լուծելի, բարձրմոլեկուլային ցիկլո-գծային պոլիմերների գոյացմանը:

Ներկա աշխատության մեջ հետազոտվել է դիմերիվիցիերիլկարբինոլի, ինչպես նաև մեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի պոլիմերացումը լուծիչներում, գլխավորապես մեթանոլում, բենզոլի պերօքսիդի ներկայությամբ: Ուսումնասիրվել է պոլիմերացման տեղումից ու ջերմաստիճանի, ինչպես նաև մոնոմերի ու ինիցիատորի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը պոլիմերի հլքի վրա: Պարզվել է, որ պոլիմերացման ընդհանուր արագությունը ուղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և ինիցիատորի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին:

Հետազոտվել է գոյացած պոլիմերների մոլեկուլային կշռի կախվածությունը լուծիչի բնույթից, մոնոմերի և ինիցիատորի կոնցենտրացիաներից: Ստացված արդյունքները լրիվ համեմատելի են սովորական վինիլային մոնոմերների (ստիրոլ, վինիլացետատ) պոլիմերացման օրինաչափությունների հետ:

Վինիլէթինիլկարբինոլների ռադիկալային պոլիմերացումը լուծիչների ներկայությամբ բոլոր դեպքերում ընթանում է նախկինում առաջարկված ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Г. Геворкян, Авторск. свид. 155605, 155606 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962); С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМЕМ, серия хим. 1938, 688.
4. А. Вейсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители. ИЛ, Москва, 1958.

Г. М. Айрапетян

Выделение соединений молибдена из сильноокислых растворов, содержащих железо и кальций

Рациональный анализ молибденсодержащих отвалов, получающихся в производстве молибдата аммония на заводе „Электроцинк“, показал, что 73% молибдена связано с кальцием и железом в виде молибдатов, около 6% представлено неразложившимся сульфидом и низшими окислами, а остальная часть молибдена—неотмытый молибдат аммония.

Известно, что все молибдаты растворяются в соляной кислоте. На этом основано аналитическое определение окисленного молибдена в руде [1].

При обработке отвалов крепкой соляной кислотой все молибдаты растворяются [2] и получается раствор, содержащий, помимо молибдена, кальций и железо.

Известны методы (не нашедшие промышленного применения) осаждения ферримолибдена при нейтрализации щелочных молибденсодержащих растворов. Об условиях извлечения молибдена из сильноокислых растворов, содержащих молибден, железо и кальций, сведений в литературе нет.

В настоящей работе изучено выделение молибдена из кислых растворов в осадок, пригодный для последующей переработки его на молибдат аммония; условия, обеспечивающие высокое осаждение молибдена из растворов и очистка растворов от кальция, частично от железа. Важно было также изучить поведение кальция в процессе нейтрализации кислых растворов. Можно было полагать, что молибдат железа будет осаждаться раньше, т. е. в более кислой среде, чем молибдат кальция.

Методика исследований

Из химически чистых молибдата аммония, хлорного железа и хлористого кальция были искусственно приготовлены три раствора, близкие по содержанию основных компонентов к производственным:

- а) Мо 65 г/л, Fe 30 г/л, HCl 86 г/л
- б) Мо 65,2 г/л, Са 27,2 г/л, HCl 80 г/л
- б) Мо 65,2 г/л, Fe 30 г/л, Са 27,2 г/л, HCl 80 г/л

Для выделения молибдена из растворов последние нейтрализовывали 5%-ным раствором аммиака до определенного значения pH. Осадок

отфильтровывали и промывали заранее приготовленным раствором хлористого аммония, имеющим рН маточного раствора. Предполагалось, что такой раствор не изменит состава осадка. Осадок и фильтрат анализировались.

Установление оптимальных условий выделения молибдена при нейтрализации из кислых растворов, содержащих железо. В данной серии опытов было изучено влияние рН раствора на извлечение молибдена в осадок. Наибольшая степень такого извлечения при нейтрализации аммиаком достигается при $\text{pH}=3,04$. В этих условиях в течение 20 минут обеспечивается практически полное извлечение молибдена—99,1%. Дальнейшее повышение рН приводит к растворению осадившихся молибдатов.

При низких значениях рН (0,21—2,51) из раствора, содержащего молибден и железо, выпадает светло-зеленый до желтого осадок с весовым соотношением $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ от 53,84 до 3,41. При повышении рН цвет осадка меняется до кирпично-коричневого. При $\text{pH}=3,04$ выпадает желтовато-зеленый осадок с соотношением $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,98$, т. е. приближается к нормальному ферримолибдату, имеющему это соотношение равным 2,7.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1 и показаны на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Влияние рН раствора на полноту выделения молибдена и железа из кислых (синтетических) растворов при нейтрализации последних аммиачной водой

К-во кислого раствора в мл	К-во NH_4OH , добав. к пробе, в мл	рН	Вес осадка в г	Содержание молибдена			Содержание железа			Весовое отнош.	Ц в е т
				%	г	% к ис- ходному	%	г	% к ис- ходному		
										MoO_3 , Fe_2O_3	
50	15,0	0,21	1,830	56,11	1,027	31,6	1,13	0,02	1,33	53,84	светло-зеленый
50	18,0	0,3	2,210	54,12	1,196	36,8	2,08	0,046	3,06	27,34	серо-зеленый
50	25,0	0,99	3,250	43,14	1,402	43,14	3,83	0,124	8,26	11,86	светло-желто- зеленый
50	30,0	1,24	4,150	40,89	1,697	52,21	4,1	0,17	11,33	10,47	желто-зеленый
50	35,0	1,5	6,350	33,47	2,125	65,38	5,4	0,343	23,0	6,5	желто-зеленый
50	38,0	1,9	8,650	26,54	2,294	70,58	7,81	0,675	45,0	3,56	желтовато-зе- леный
50	42,0	2,51	11,400	25,61	2,919	89,81	7,9	0,9	60,0	3,41	ж е л т ы й
50	46,0	3,04	13,69	23,5	3,22	99,1	8,3	1,14	76,0	2,98	желтовато-зе- леный
50	52,0	5,05	12,85	23,3	2,894	89,04	10,81	1,39	92,66	2,28	темно-желтый
50	54,0	6,95	10,55	19,08	2,01	61,96	13,68	1,433	95,53	1,5	коричнево- красный

Поведение кальция при нейтрализации. Раствор, содержащий 65,2 г/л молибдена, 27,2 г/л кальция и 80 г/л свободной HCl , нейтрализовали аммиачной водой. Выделение белого рыхлого осадка при указанной концентрации исходных веществ в растворе начиналось с $\text{pH}=0,45$. С повышением рН до 2,5 вес осадка увеличивался. Дальнейшее увеличение рН приводило к растворению образовавшегося

кислого молибдата аммония. При значении $pH=3,9$ осадок растворился полностью, раствор при этом стал прозрачным. Начало выделения мо-

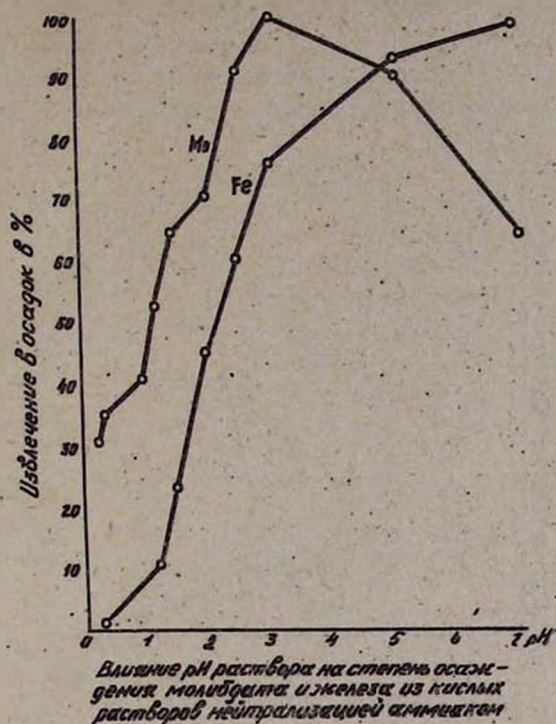


Рис. 1.

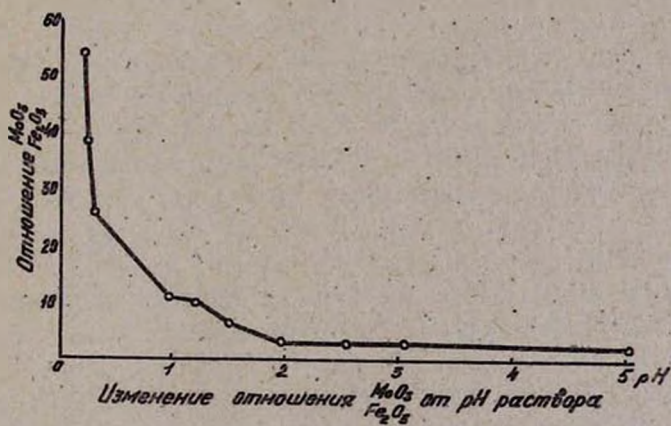


Рис. 2.

либдата кальция в виде белого кристаллического осадка наблюдается при $pH=4,9$. С дальнейшим повышением pH количество осадка увеличивается. Однако повышение pH даже до 10,2 не обеспечивает полноты осаждения молибдена в виде молибдата кальция. Извлечение молибдена при этом составляет 94,67%, а кальция 88,8%. Эти данные графически изображены на рисунке 3. Однако выпадение молибдата

кальция зависит также от времени. Так, например, при стоянии прозрачного раствора, полученного при $\text{pH} = 4,9$, происходит помутнение раствора и выпадает осадок молибдата кальция. После часового отстоя pH раствора снижается до 4,5, по-видимому, за счет отщепления свободного аммиака из полимолибдатов аммония; в результате этого происходит выпадение осадка. В этом осадке было найдено 31,77%

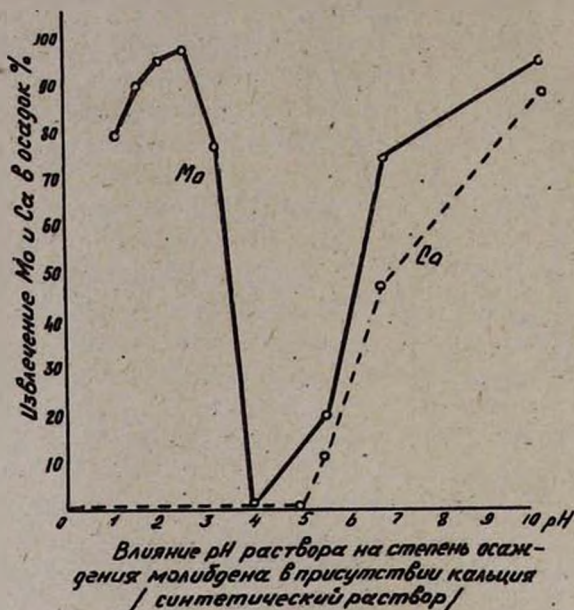


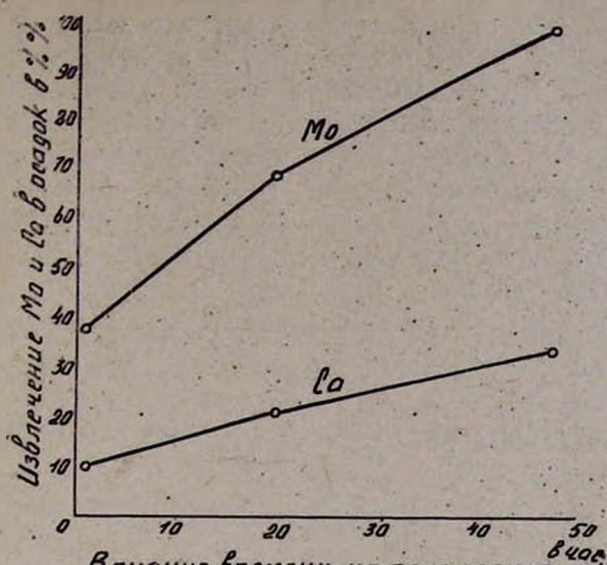
Рис. 3.

молибдена и 3,71% кальция, т. е. отношение $\text{Mo}/\text{Ca} = 8,56$. Извлечение молибдена при этом составляет 37,58%, а кальция — 10,21%. После отделения вышеуказанного осадка значение pH в маточном растворе после 20-часового отстоя достигло величины 4,3, что сопровождалось выделением новой порции осадка. В этом осадке содержалось 30,47% молибдена по отношению к исходному количеству молибдена, а соотношение Mo/Ca составляло 6,79. После 23-часового отстоя маточного раствора от второго осадка изменения pH не происходило. Тем не менее, осадок молибдата кальция выпал вновь. Количество молибдена в этом осадке составляло 30,27% от исходного, а соотношение $\text{Mo}/\text{Ca} = 6,45$. Таким образом, за 44 часа произошло почти полное осаждение молибдена (98,32%), с которым связалось 33,21% кальция.

Полученные нами осадки по составу не соответствуют стехиометрическому соотношению $\text{Mo}/\text{Ca} = 2,4$ в молибдате кальция, что происходит, по-видимому, вследствие выделения смесей полимолибдатов аммония с молибдатом кальция.

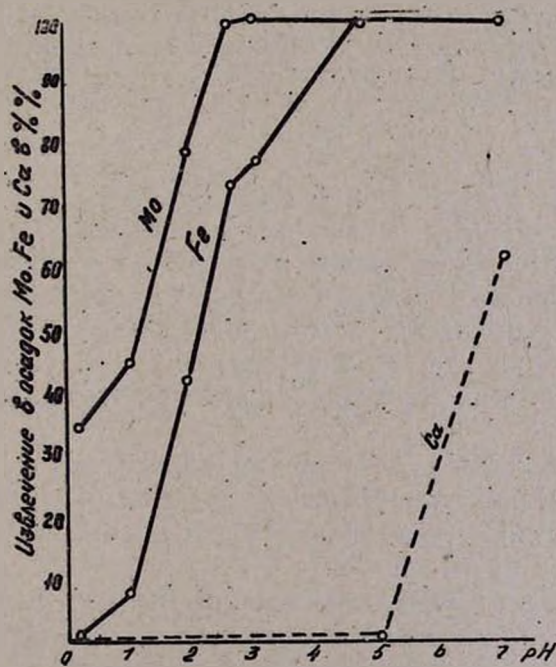
Зависимость осаждения молибдена и кальция от времени представлена на рисунке 4.

Выделение молибдена нейтрализацией кислых растворов в присутствии железа и кальция. Кислые растворы, содержащие



Влияние времени на осаждение
Mo и Ca при начальной pH=4,9
(После отстоя 1 час pH=4,5,
20 часов pH=4,3; 48 часов pH=4,3.

Рис. 4.



Влияние pH раствора на степень осажде-
ния молибдена из синтетического
раствора

Рис. 5.

65,2 г/л молибдена, 27,2 г/л кальция и 30,4 г/л железа, подвергались нейтрализации. Осадки, образовавшиеся при определенных значениях pH, отделялись от маточного раствора и анализировались на содержание Mo, Ca и Fe. С повышением pH до 3,01 степень извлечения молибдена в осадок достигает 98%; железо при этом переходит в осадок на 83,4%. Начиная с pH=4,9 в осадке замечаются следы кальция. При дальнейшем повышении pH содержание кальция в осадке возрастает. Образовавшийся ферримolibдат при pH=5 и выше начинает растворяться, а освободившийся молибден связывается с кальцием в виде молибдата кальция (табл. 2, рис. 5).

Аналогичные результаты получаются и с растворами, полученными после разложения отвалов.

Таблица 2

Влияние pH раствора на осаждение молибдена, железа и кальция при совместном их присутствии

К-во кислого раствора в мл	К-во NH_4OH , добавл. к пробе, в мл	pH	Вес осадка в г	Содержание молибдена в			Содержание железа в			Содержание кальция в		
				%	г	% к исходному	%	г	% к исходному	%	г	% к исходному
100	30,0	0,24	3,86	55,21	2,13	32,77	1,17	0,044	1,44	нет	—	—
100	37,0	0,4	4,45	51,4	2,28	35,05	2,11	0,116	3,81	нет	—	—
100	58,0	1,2	6,89	39,76	2,74	42,15	4,32	0,297	9,77	нет	—	—
100	78,0	2,27	18,3	26,34	4,82	74,15	7,92	1,459	48,0	нет	—	—
100	88,0	3,06	28,14	22,63	6,37	98,0	9,01	2,53	83,4	нет	—	—
100	92,0	4,8	28,4	22,61	6,42	98,77	10,7	3,038	99,9	сл.	—	—
100	100,0	7,5	29,84	21,7	6,46	99,3	10,18	3,037	99,9	5,46	1,68	62,32

В ы в о д ы

1. Изучены условия осаждения молибдена из сильно кислых растворов в присутствии железа и кальция методом нейтрализации. При этом показано, что практически полное выделение молибдена в осадок достигается при pH=2,5—3 в течение 20 минут. Состав осадка, выделившегося при этих значениях pH, соответствует кислому молибдату железа.

Молибдат кальция начинает выделяться при pH=4,9. Состав осадков, полученных при значениях pH выше 4,9, соответствует, по всей вероятности, смеси полимолибдатов аммония с молибдатом кальция.

2. Проведенные опыты показали, что молибдат железа выделяется в более кислой среде, чем молибдат кальция. Это дало возможность технологического отделения молибдена от кальция.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 V 1963

Գ. Մ. Հայրապետյան

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ
ԿԱԼՑԻՈՒՄ ԵՎ ԵՐԿԱԹ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՈՒԺԵՂ ԹԹՎԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ամոնիումի մոլիբդատի արտադրության ժամանակ ստացվում են երկու սլորդով՝ ամոնիումի մոլիբդենային լուծույթ և չլուծված մնացուկներ, որոնք սլարունակում են մեծ քանակությամբ մոլիբդեն:

Մոլիբդենը թափուկներում գտնվում է կալցիումի և երկաթի միացությունների ձևով: Նրան թափուկներից կորզելու համար թափուկները մշակում են աղաթթվով, որի ընթացքում կալցիումի և երկաթի մոլիբդենային միացությունները քայքայվում և անցնում են թթվային լուծույթի մեջ:

Այս հոգվածը նվիրված է ուժեղ թթվային միջավայրից մոլիբդենի անջատմանը նստվածքների ձևով, որը պիտանի լինի հետագայում նրանից ամոնիումի մոլիբդատ ստանալու:

Ուժեղ թթվային լուծույթը ենթարկում ենք չեզոքացման ամոնիակի լուծույթով մինչև $\text{pH}=2,5-3$, որի ժամանակ մոլիբդենը միանում է եռարժեք երկաթի հետ և առաջացնում ֆերրիմոլիբդեն, կալցիումը մնում է լուծույթում, ֆերրիմոլիբդենը անջատում ենք ֆիլտրացման միջոցով: Ֆերրիմոլիբդենը շատ լավ լուծվում է ամոնիակում: Կալցիումը մոլիբդենի հետ միացություն է տալիս $\text{pH}=4,9$ -ից բարձր արժեքի դեպքում: Կատարած փորձերը ցույց են տալիս, որ կալցիումի մոլիբդատը առաջանում է ավելի բարձր pH -ի դեպքում, քան երկաթի մոլիբդատը: Այդ հնարավորություն է տալիս անջատելու մոլիբդենը կալցիումից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ф. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, Москва, 1953;
И. С. Никитина, Р. П. Веллер, Сборник научных трудов Гинцветмета 13, 159 (1957).
2. Г. М. Айрапетян, Промышленность Армении 3, 37 (1958).

М. Г. Манвелян и А. К. Наджарян

Исследование состава твердой фазы при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра

Комплексное использование щелочных алюмосиликатных пород делает целесообразным широкое применение этого сырья для производства глинозема. В настоящее время разработано и предложено несколько способов получения глинозема из нефелиновых сиенитов и других нефелиновых пород. Один из таких способов—химическое обогащение нефелиновых сиенитов и псевдолейцитовых пород [1, 2]—разработан в Институте химии АН АрмССР под руководством одного из авторов данной статьи.

Коренной отличительной чертой этой технологической схемы получения глинозема является предварительное химическое обогащение породы.

В результате варки измельченной породы с едким щелоком концентрации до 300 г/л по NaOH в автоклавах значительное количество кремнезема породы переходит в раствор в виде силиката натрия (калия), а оставшаяся часть породы, присоединяя некоторое количество щелочи, образует концентрат.

В этом случае, как и вообще в процессах по выщелачиванию рудных тел, количество переведенного в раствор кремнезема зависит как от физико-химических условий процесса, так и от природы самой породы.

Манвеляном [3, 4] в крупнolабораторном масштабе было показано, что при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра при температурах от 100 до 220° и продолжительности реакции до 5 часов выход кремнезема в раствор находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности опыта.

Значительная часть концентрата состояла из вновь образовавшегося изотропного алюмосиликата натрия с показателем преломления 1,485.

Глубина обогащения нефелиновых сиенитов зависит также от концентрации щелочи в растворе и степени измельчения породы.

По Аракелян и Чистяковой [5, 6], концентрат, полученный из нефелиновых сиенитов методом Манвеляна, при 180—200° в основном представлен мелкоагрегатной изотропной массой с показателем светопреломления $1,480-1,495 \pm 0,003$.

При изучении изменений основных порообразующих минералов в процессе химического обогащения нефелиновых сиенитов авто-

рами настоящего сообщения [7, 8] было показано, что основным составляющим концентрата, полученного при более высокой температуре (260°), является уже другой водный алюмосиликат натрия с показателями преломления: $N_g = 1,503 \pm 0,003$, $N_p = 1,495 \pm 0,003$, обозначенный нами фазой А.

Многообразие факторов и условий, от которых зависит фазовый состав концентрата, следовательно и выход кремнезема в раствор, определяет сложность процесса химического обогащения нефелиновых сиенитов и трудности, связанные с его всесторонним исследованием.

Между тем, для изыскания путей интенсификации и установления оптимального технологического режима при организации процесса химического обогащения нефелиновых сиенитов необходимо выяснение роли хотя бы основных факторов процесса.

Мы поставили перед собой задачу исследовать влияние наиболее важных факторов—температуры (выше 220°) и сокращения продолжительности процесса на кинетику обогащения и фазовый состав получаемого твердого продукта реакций, а также внести ясность в сущность процесса.

Ориентируясь на максимально приемлемые в промышленных условиях продолжительность и температурный режим, мы исследовали процесс при температурах до 260° и продолжительности обогащения до 60 минут. Для опыта был взят нефелиновый сиенит Тежсарского месторождения АрмССР, измельченный до состояния полного прохождения через сито 0,1 мм (150 меш.) химического состава: SiO_2 54,84%, Al_2O_3 21,57; Fe_2O_3 3,16; CaO 3,50; MgO 0,85; Na_2O 4,38; K_2O 8,69; ппп 2,00%. 35,28 г породы обрабатывались раствором едкого натра концентрации 240,6 г/л Na_2O при $T:Ж = 1:3$ (весовым) в автоклавах емкостью 130 мл, укрепленных на горизонтальном валу термостата с жидкой теплопередающей средой и вращающихся со скоростью 49 об/мин при заданной температуре в течение определенного промежутка времени. Тепловое равновесие в автоклавах обычно достигалось через 5—6 минут. Регулировка температуры обеспечивалась с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Специальная конструкция термостата позволяла по истечении необходимого времени взаимодействия производить быструю закалку автоклава с содержимым холодной водой, после чего готовая автоклавная пульпа фильтровалась при 75° . Полученный щелочно-кремнеземистый раствор подвергался химическому анализу. Твердая фаза промывалась дистиллированной водой ($45\text{—}50^\circ$) до слабо-щелочной реакции и высушивалась при 105° .

Наличие в полученных твердых продуктах реакций наряду с новообразованиями также некоторой части исходных минералов породы в значительной мере затрудняло определение новообразований, поэтому возникла необходимость выделения их из твердой фазы.

Путем разделения осаждением в спокойной воде нам удалось получить мелкие фракции, почти полностью состоящие из новообразований.

Таблица 1

Взаимодействие нефелинового сиенита с раствором едкого натра
и фазовый состав получаемых концентратов

№ опыта	Т. взаимодей- ствия в °С	Продолжитель- ность взаимодей- ствия в минутах	Вес полученного твердого продукта реакций в г	Состав полученных растворов в г/л			Состав полученных промывных вод в г/л		Фазовый состав концентратов	
				Na ₂ O	SiO ₂	R ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	ф а з ы	Кол-во (°/о от общего веса кон- центра)
1	220	8	30,50	234,00	68,00	1,26	4,21	1,18	В А исходные минералы	30—50 5—15 40—50
2	220	15	29,70	242,10	85,68	1,70	5,89	1,95	В А исходные минералы	15—30 20—40 30—40
3	220	25	29,36	293,27	87,50	1,45	6,97	2,61	В А исходные минералы	5—20 60—80 20—30
4	220	35	29,14	234,34	95,29	1,64	6,70	2,70	А исходные минералы	70—90 10—20
5	220	60	28,78	233,27	101,00	1,75	6,34	2,65	А исходные минералы	80—90 5—20
6	240	8	29,35	237,15	88,60	1,83	6,69	2,76	В А исходные минералы	20—40 20—40 30—40
7	240	15	29,08	231,30	93,40	1,40	6,55	2,45	В А исходные минералы	0—5 60—80 20—30
8	240	25	28,84	231,72	97,50	1,80	6,88	3,00	А исходные минералы	70—90 10—20
9	240	35	28,75	232,50	100,50	1,55	5,24	2,25	А исходные минералы	75—90 5—20
10	240	60	28,74	231,72	100,25	1,41	5,85	2,47	А исходные минералы	80—90 5—20
11	260	5	29,27	243,75	92,80	1,42	6,47	2,58	А В исходные минералы	20—40 20—40 20—30
12	260	10	28,94	231,72	100,35	1,65	6,63	2,75	А исходные минералы	70—90 10—20
13	260	15	28,76	230,95	101,00	1,42	6,20	2,74	А исходные минералы	75—90 5—15
14	260	25	28,83	223,25	97,93	1,53	4,92	2,19	А С исходные минералы	80—90 1—3 5—15
15	260	35	29,27	219,80	95,50	1,20	5,00	2,08	А С исходные минералы	75—90 2—5 5—15
16	260	60	29,86	213,90	91,93	1,80	3,49	1,56	А С исходные минералы	70—90 5—10 5—15

Количественные соотношения фаз по фракциям определены визуально под микроскопом. Мелкие фракции полученных твердых продуктов реакции подвергались фазовому рентгеноструктурному анализу.

Данные, характеризующие кинетику и полноту извлечения окиси кремния из нефелиновых сиенитов в раствор, приводятся в таблице 1 и на рисунке 1.

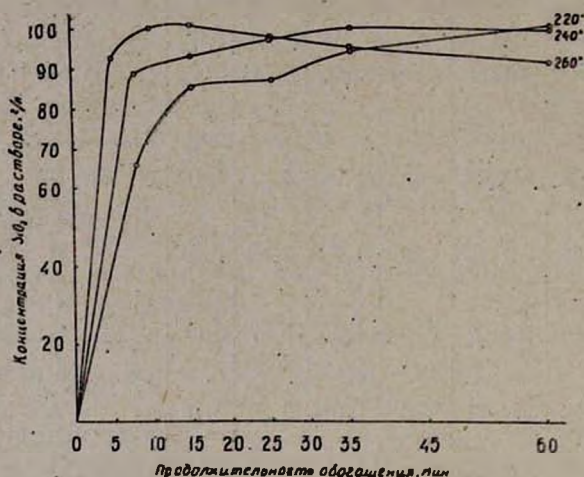


Рис. 1.

Как видно из этих данных, с повышением температуры скорость процесса существенно возрастает и при 240° продолжительность обогащения может сократиться до 15 минут вместо 35 минут при 220° без уменьшения извлечения кремнезема в щелочной раствор. Дальнейшее повышение температуры обогащения вызывает такое сокращение продолжительности процесса, которое практически граничит со временем, необходимым для скоростного нагрева нефелино-сиенитово-щелочной пульпы до заданной температуры. Предельная величина этой температуры в значительной мере зависит от степени измельчения и природных особенностей породы.

Для приведенного образца нефелиновых сиенитов извлечение кремнезема в раствор на уровне, достигаемом при температуре 240° за 35 минут (около 100 г/л), обеспечивалось в течение 10 минут от начала погружения автоклава в термостат с жидкой теплопередающей средой, нагретой до 260°. Увеличение продолжительности обогащения до 25 минут и более (при 260°) сопровождается понижением концентрации кремнезема в щелочном растворе, величина которой также зависит от упомянутых выше факторов. Так, изменение только помола исходной породы, обработанной нами в аналогичных условиях, приводило к понижению извлечения кремнезема в раствор на величину порядка 15 г/л, что уже может привести к снижению эффективности процесса химического обогащения нефелиновых сиенитов вследствие

непроизводительного прохождения этого количества кремнезема через все последующие операции.

Изменение концентрации кремнезема в щелочном растворе находит отражение и на количестве получаемых твердых продуктов реакции. Из рисунка 2 и данных таблицы 1 видно, что с увеличением продолжительности процесса химического обогащения соответственно

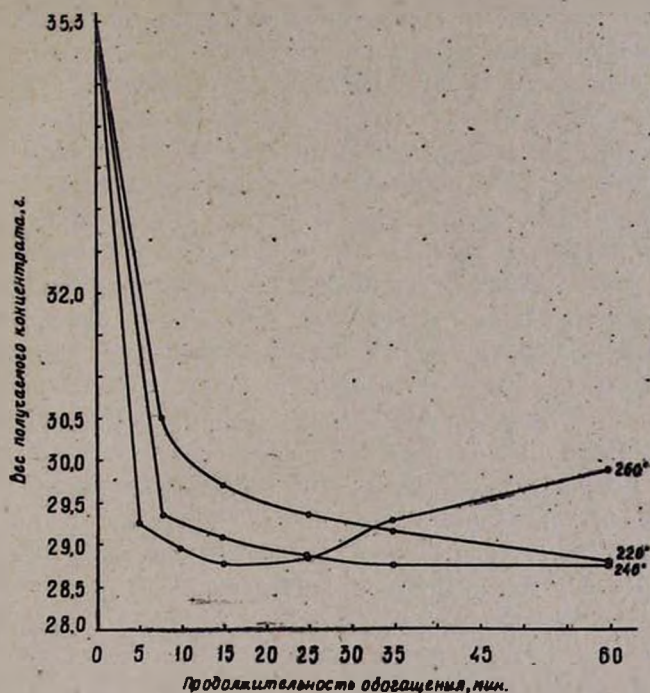


Рис. 2.

изменению концентрации кремнезема происходит уменьшение веса получаемого концентрата, который, достигая своего минимального значения приблизительно после 15 минут обработки, при 260° вновь увеличивается.

Эти факты указывают на вторичные взаимодействия растворенного кремнезема с образованием соединений с более высоким содержанием кремнезема, развивающиеся в конечных стадиях обогащения.

Более ясную картину протекающих взаимодействий дает исследование фазового состава получаемых твердых продуктов. Данные, полученные при кристаллооптическом и фазовом рентгеноструктурном анализе концентратов, приведены в таблице 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, полученные твердые продукты реакции состоят из нескольких фаз—не вступивших в реакцию исходных порообразующих минералов и новообразований, возникших в результате взаимодействия породы с раствором едкого натра. Однако количественные соотношения указанных фаз в твердых продуктах реакции различны и зависят от условий опытов.

Так, при 220° и продолжительности обогащения 8 минут (опыт 1) основная часть новообразования представлена изотропным водным алюмосиликатом натрия с показателем преломления $1,485 \pm 0,003$. Другой водный алюмосиликат натрия*, представленный агрегатами мелких анизотропных кристаллов и монокристаллами размером $3 \times 10 \mu$, составляет всего лишь около 5—15% полученного твердого продукта реакции. Остальная часть концентрата представлена исходными светлыми и темноцветными минералами породы.

При увеличении продолжительности обогащения соотношение фаз в концентрате меняется в сторону увеличения фазы А и уменьшения фазы В и светлых минералов породы; при этом количество темноцветных минералов остается почти неизменным.

Несколько иная, хотя в общих чертах аналогичная картина получается при температуре 240° . Как и при 220° , в начальных стадиях обогащения составляющими концентрата являются фазы В и А (см. опыт 6); однако в этом случае уже 15-минутная обработка породы (вместо 35 минут при 220°) оказывается достаточной для полного исчезновения фазы В, после чего единственным новообразованием концентрата является фаза А. Количество непрореагировавших светлых минералов гораздо меньше количества их в соответствующих твердых продуктах, полученных при 220° . Дальнейшее увеличение температуры до 260° приводит к резкому сокращению продолжительности существования фазы В. В этом случае фаза В обнаружена только в концентрате опыта 11, полученном в результате взаимодействия породы и раствора едкого натра в течение 5 минут. После 25-минутного обогащения в концентрате, помимо фазы А, обнаруживаются также отдельные зерна новой фазы, количество которой с увеличением продолжительности обогащения возрастает, дойдя до 10% в концентрате, полученном при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра в течение одного часа. Это—изотропные кристаллы округлой формы с размером 5—10 μ ; показатель преломления $1,58 \pm \pm 0,01$. Эта фаза обозначена нами условно фазой С. В таблице 2 помещены значения межплоскостных расстояний и интенсивности интерференционных максимумов мелкой фракции опыта 16, где звездочками отмечены характерные линии указанной фазы. Здесь же для сравнения приведены соответствующие данные для мелкой фракции опыта 13, почти полностью состоящей из фазы А.

Таким образом, повышение температуры и увеличение продолжительности обогащения приводит к незамедлительным и совершенно закономерным изменениям соотношения фаз в получающихся твердых продуктах реакции. Закономерность изменения отношения фаз А:В:светлые минералы породы заключается в уменьшении количества фазы В и светлых минералов породы при одновременном увеличении количества фазы А.

* В дальнейшем изложении, как и в предыдущих сообщениях [7, 8], изотропный водный алюмосиликат натрия нами обозначен фазой В, анизотропный—фазой А.

Таблица 2

Структурные характеристики мелких фракций концентратов опытов 13 и 16

№ измерений	Мелкая фракция концентрата опыта 16		Мелкая фракция концентрата опыта 13		№ измерений	Мелкая фракция концентрата опыта 16		Мелкая фракция концентрата опыта 13	
	d/n	интенсивность	d/n	интенсивность		d/n	интенсивность	d/n	интенсивность
1	6,34	3	6,37	6	28	1,791*	1	—	—
2	5,51	1	5,52	3	29	1,764	3	1,764	5
3	5,31*	1	—	—	30	1,710	2	1,711	3
4	4,69	6	4,69	9	31	1,669	1	1,672	2
5	4,34*	1	—	—	32	1,646	1	1,643	2
6	4,16	2	4,16	5	33	1,595	4	1,596	5
7	3,72*	6	—	—	34	1,555*	1	—	—
8	3,66	8	3,67	8	35	1,529*	3	—	—
9	3,32*	4ш	—	—	36	1,509	4	1,507	4
10	3,240	7	3,25	10	37	1,463	3	1,465	1
11	3,040	2	3,04	2	38	1,383	1	1,429	3
12	2,859*	3	2,993	1	39	1,374	1	1,360	2
13	2,850	1	2,858	2	40	1,357	2	1,358	4
14	2,752	4	2,756	6	41	1,333	3	1,334	5
15	2,630	10	2,634	3	42	1,319*	2	—	—
16	2,597	4	2,500	5	43	1,304	2	1,305	3
17	2,519	1	2,522	2	44	1,272	2	1,274	2
18	2,430	4	2,433	6	45	1,253*	2	—	—
19	2,271	2	2,273	3	46	1,206	1	1,226	3
20	2,180	2	2,182	2	47	1,180*	2	1,209	1
21	2,136*	1	—	—	48	1,173	1	1,174	2
22	2,119	3	2,120	4	49	1,164	1	1,167	1
23	2,054*	3	2,033	1	50	1,155	1	1,156	1
24	1,983	1	1,980	1	51	1,146	1	1,146	2
25	1,889	3	1,888	4	52	1,024	3	1,023	3
26	1,862	8	1,850	3	53	1,007	1	1,006	1
27	1,812	1	1,813	4					

Несмотря на всю схематичность количественного определения фаз в получаемых твердых продуктах реакций данные кристаллооптического и фазового рентгеноструктурного анализа концентрата дают реальную базу для истолкования цифр, полученных при химическом анализе щелочнокремнеземистых растворов (см. табл. 1).

На основании данных химического анализа было сделано заключение, что понижение концентрации кремнезема в растворе в конечных стадиях обогащения при 260° связано со вторичными взаимодействиями растворенного кремнезема с компонентами пульпы.

Определение фазового состава получаемых твердых продуктов реакций не только подтвердило правильность заключения, сделанного на основании данных, характеризующих кинетику процесса обогащения, но и в значительной мере расширило представления об этих взаимодействиях. К предполагаемым вторичным реакциям, в результате которых SiO_2 переходит из раствора в твердую фазу, относится не только образование фазы С в конечных стадиях обогащения при 260°, сопровождаемое понижением концентрации кремнезема в щелочнокремнеземистом растворе, но и взаимодействие фазы В получаемого твердого продукта реакции со щелочнокремнеземистым раствором.

Следствием этого взаимодействия является образование более высококремнеземистого водного алюмосиликата натрия—фазы А. Указанное взаимодействие протекает не только в конечных стадиях обогащения, но и на более ранних стадиях процесса, при условиях, благоприятствующих этому как в отношении температуры, так и концентрации кремнезема в растворе. При этом уровень извлечения SiO_2 в раствор может сохраниться практически неизменным за счет одновременного разложения светлых минералов породы под действием щелочи и температуры с образованием фаз А и В или даже повыситься (см. опыты 3 и 4), когда в единицу времени, в результате вторичных взаимодействий, из раствора в концентрат переходит меньшее количество кремнезема, чем из породы в раствор.

По-видимому, к числу вторичных взаимодействий следует отнести также взаимодействие водного алюмосиликата натрия (фазы А) концентрата со щелочнокремнеземистым раствором, в результате чего указанная фаза может обогатиться кремнеземом и щелочью.

В литературе имеются данные, указывающие на склонность алюмосиликата натрия присоединять в гидротермальных условиях различные соли. Так, Лемберг [9], подвергая длительной обработке высококремнистые алюмосиликаты смесью растворов едкого натра с растворами углекислого, хлористого, сернокислого натрия при 100° и промывке твердой фазы холодной водой, получил соединения, в состав которых входили некоторые количества этих солей. Подобный же результат был им получен [10] при обработке альбита раствором силиката натрия при 200°. На основании полученных данных Лемберг пришел к выводу, что алюмосиликат натрия— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет большую склонность давать соединения с различными натриевыми солями.

Такая же точка зрения высказывается в работе Вернадского и Курбатова [11].

Заславский, Песин и Равдин [12], взаимодействием раствора алюмината с раствором силиката натрия с молекулярным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ при 100 и 165° получили осадки с молекулярным составом, соответствующим $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1,2 : 1 : 1,1$. По мнению этих авторов, при доведении реакции до равновесия выпадает простейший цеолит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который в сильно основных растворах адсорбирует NaAlO_2 , давая продукт, приближающийся к составу содалита: $7(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)2\text{NaAlO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Курнаков с сотрудниками [13], изучая свойства пермутита, полученного сливанием горячих растворов алюмината натрия и силиката натрия, показали, что при значительном избытке силиката натрия во взятой смеси растворов образуются пермутиты с повышенным содержанием SiO_2 . Такие кремнеземистые осадки в работе Курнакова и других рассматриваются как твердые растворы пермутитного ядра $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ с SiO_2 или полисиликатом натрия.

Лилеев [14] нашел, что при сливании растворов алюмината и силиката натрия выделяется осадок состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, который при наличии в начальной смеси растворов избытка алюмината натрия присоединяет его, образуя содалит, состав которого, после промывки водой, отвечает формуле: $5(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в случае же избытка в начальной смеси растворов силиката натрия выделяемые осадки отличаются повышенным содержанием кремнезема — $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Из данных химического анализа растворов и фазового анализа полученных твердых продуктов в опытах 1, 6 и 11 видно, что в условиях проведенных опытов высокое содержание кремнезема в растворе устанавливается довольно быстро; почти с самого начала взаимодействия щелочного раствора с породой и фаза А находится в контакте с таким раствором на всем протяжении обогащения.

На данной стадии исследования нам не удалось выделить фазу А в чистом виде, поэтому мы лишены возможности непосредственно проследить изменения состава фазы А в процессе обогащения. Однако, исходя из данных литературы и вышесказанного, следует допустить возможность изменения состава первоначально выделенной фазы А в результате взаимодействия ее со щелочно-кремнеземистым раствором в процессе химического обогащения нефелиновых сиенитов.

Таким образом, для достижения максимальной эффективности процесса при натриевом варианте химического обогащения нефелиновых сиенитов необходимо, во-первых, обогащение вести при температурах 220° и выше, максимально сокращая время предварительного нагрева пульпы, и, во-вторых, выбрать оптимальную продолжительность процесса так, чтобы не допустить сколько-нибудь заметного развития вторичных реакций, приводящих к дополнительному переводу некоторого количества растворенного кремнезема в твердую фазу.

В ы в о д ы

В результате проведенного исследования установлено, что:

1. Повышение температуры до $240\text{--}260^\circ$ приводит к резкому сокращению продолжительности процесса химического обогащения нефелиновых сиенитов.

2. В процессе химического обогащения нефелиновых сиенитов получаемые водные алюмосиликаты натрия взаимодействуют со щелочно-кремнеземистым раствором.

В зависимости от температуры процесса результатом этого взаимодействия является образование фазы А или фаз А и С, присутствие которых в концентрате подтверждено методами кристаллооптического и фазового рентгеноструктурного анализов.

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Կ. Նաճարյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻՆԵՒՏԻ ԵՎ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ
ՍՏԱՑՎԱԾ ՊԻՆԴ ՖԱԶԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նեֆելինային սինեւտից և այլ նեֆելինային ապարներից կազմաւոր (ալլումինիումի օքսիդ) ստանալու մեթոդներից մեկը քիմիական հարստացման մեթոդն է:

Այն խիստ կերպով տարբերվում է մնացած մեթոդներից ապարի նախնական հարստացումով:

Ուսումնասիրութիւնները ցույց են տվել, որ ստացվող կոնցենտրատի ֆազային բաղադրութիւնը, հետեապես և լուծուիթ դուրս բերված SiO_2 -ի քանակը, կախված է բազմաթիվ ֆակտորներից և պայմաններից: Հարստացման պրոցեսի ինտենսիֆիկացման և օպտիմալ պայմանների հաստատման համար անհրաժեշտ է որոշել պրոցեսի հիմնական ֆակտորների դերը:

Ներկա հետադոտութիւնն նպատակն էր ուսումնասիրել պրոցեսի ջերմաստիճանի բարձրացման և տեղութիւն կրճատման ազդեցութիւնը հարստացման կինետիկայի և ստացվող նյութի ֆազային բաղադրութիւն վրա:

Փորձերը կատարվել են 2 աղյուսակում բերված բաղադրութիւնն ունեցող նեֆելինային սինեւտի վրա: Փորձերի պայմանները շարադրված են 1 աղյուսակում: Նույն աղյուսակում բերված են նաև պրոցեսի կինետիկան բնութագրող տվյալներ:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ հարստացման պրոցեսի ջերմաստիճանի բարձրացումը խիստ կերպով մեծացնում է պրոցեսի արագութիւնը:

260° -ի դեպքում 35 րոպե տեղութիւն մշակելուց հետո հիմնային լուծուիթում նկատվում է SiO_2 -ի կոնցենտրացիայի նվազում: Այդ ցույց է տալիս, որ հարստացման ալս փուլում ընթանում են երկրորդային պրոցեսներ:

Ստացված պինդ ֆազի բլուրեղօպտիկական և ֆազային ռենտգենակոուցվածքային անալիզները ցույց տվեցին, որ երկրորդային փոխազդեցութիւնների թվին են պատկանում B ֆազի անցումը A ֆազի և վերջինիս անցումը C ֆազի:

Ըստ գրական տվյալների պետք է ենթադրել, որ տեղի է ունենում նաև A ֆազի փոխազդեցութիւնը ստացված լուծուիթի հետ, որի ընթացքում A ֆազը հարստանում է SiO_2 -ով և հիմքով:

Այսպիսի պրոցեսի էֆեկտիվութիւն բարձրացման նպատակով պետք է հարստացումը կատարել 220° -ից բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում, առավելագույն չափով կրճատելով նախնական տաքացման ժամանակը, իսկ պրոցեսի տեղութիւնը ընտրել այնպես, որպեսզի կանխվի երկրորդային ռեակցիաների զգալի զարգացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство № 72427, 25/II 1948.
2. М. Г. Манвелян, Тезисы докладов совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 3.
3. М. Г. Манвелян, Переработка нефелиновых сиенитов Армении на глинозем и другие продукты (отчет Института химии АН АрмССР, 1950).
4. О комплексной переработке нефелиновых сиенитов Тежсарского месторождения Армянской ССР и основные данные по составлению проектного задания Ахтинского горнохимического комбината (отчет НИИХ СНХ АрмССР, 1958).
5. О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Цвет. металлы 4, 42 (1961).
6. О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Труды шестого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. АН СССР, Москва, 1962, 237.
7. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Э. А. Акопян, С. А. Бабаян, Э. Г. Пилоян, Тезисы докладов совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 4.
8. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Э. А. Акопян, Э. Г. Пилоян, С. А. Бабаян, С. М. Аревшатян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 3 (1961).
9. J. Lemberg, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 35, 586 (1883).
10. J. Lemberg, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 37, 962 (1885).
11. В. И. Вернадский, С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ НКТП, 1937, 243.
12. Р. И. Зиславский, Я. М. Песин, Я. А. Равдин, Труды ГИПХ 28, 184 (1936).
13. Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг, В. Н. Свешникова, Изв. АН СССР, ОХН 1937, 1381.
14. И. С. Лилеева, Докт. диссертация. Новосибирск 1948, 332.

ՀԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ՑԱՆԿ

Արրամայան Ո. Ա., Սարգսյան Ռ. Ս., օրդանական միացությունների օբսերվացումը կուլիումի պերմանգանատով և ձծումբի ծանխային որոշումը—131:

Ազատյան Վ. Գ., Ստայան Հ. Տ., Ստեփանյան Ա. Ա., հետազոտություններ սուլֆոնատների բնագավառում, XII, սուլֆոթթթունների թ-քլորթթիլային էսթերներ—461:

— Վասիլյան Մ. Վ., Ստայան Հ. Տ., ացետիլենային սպիրտների, Դ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների ածանցյալները, I, ացետիլենային երրորդային Դ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների սուլֆոնատների սինթեզը—237:

Ազատյան Վ. Վ., Գեյրջևցոյն Ռու. Մ., Նալբանդյան Ա. Ռ., Յուլ-Մեն-Յուլան, ջրածնի և թթվածնի ազատ ատոմների հայտնաբերումը ածխածնի մոնօքսիդի և թթվածնի խառնուրդների նոսրացրած բուցում, էթիլենի փոքր քանակ հավելուրդների ներկայությամբ—201:

Ազատյան Հ. Ա., տես Մանգոյան Ա. Հ.

Ալեքսանյան Ռ. Ա., տես Մանգոյան Ա. Հ.

Ալյուջյան Ա. Հ., Մանտիկյան Մ. Հ., Հայկազյան Ա. Մ., զենհիբրման աղտորցրոն խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը, I, d/SiO_2 որպես ցիկլոհեքսանի զենհիբրման կատալիզատոր—303; $Pd - Ag/SiO_2$ որպես ցիկլոհեքսանի զենհիբրման կատալիզատոր—315:

Աղբալյան Ա. Գ., Նշանյան Ա. Հ., Նեխիսյան Լ. Ա., նիտրիլիումի աղերի կիրառումը հետերոցիկլիկ ածխածնի թթվածնի սինթեզում, I, 3,4-դիհիդրոփոխիլոլին-1-քսացախաթթվի ածանցյալները 77:

Առաքելյան Ա. Վ., տես Դանդայան Մ. Տ.

Ասլանյան Գ. Գ., տես Մանգոյան Մ. Գ.

Ավագյան Ս. Ն., կազմիումի քլորիդի խառը դիամինային միացությունների ստացումը—203:

— Էմինյան Ռ. Ս., մանգանի և նիկելի քլորիդների կոպլեքսային միացությունները դիօքսանդիամիդի հետ—13:

— Կարապետյան Ռ. Ա., քրոմի և երկաթի կոպլեքսային միացությունները 1-դիմեթիլամինա-5-մեթիլհեքսադին-2,3-դի-5-ի հետ—535:

— Կարապետյան Ռ. Ա., Էմինյան Ռ. Ս., նիկելի և կոբալտի քլորիդների ամինաացետիլենային կոպլեքսային միացությունների ստացումը—125:

Ավետիսյան Է. Մ., տես Կոստանյան Կ. Ա.

Ավետյան Մ. Հ., Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ., հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և սոպոլիմերացման բնագավառում, XXIV, պրոպիլիլ-կոպոլիմերիկետոնի և վինիլիդրուտենիլկետոնի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը ալիլալանիտիլի, վինիլիդենքլորիդի և 2-մեթիլ-3-վինիլպրոպիոնի հետ—247:

Արշակյան Հ. Շ., տես Հարոյան Հ. Ա.

Աֆրիկյան Վ. Գ., տես Մանգոյան Ա. Հ.

Բաբայան Ա. Թ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Գրի-

գույան Ջ. Վ., Դիֆերյան Է. Ա., հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, XXIII, Բ-ցիանէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի թերմիկ և հիմնային ճեղքումը—449:

— Մարտիրոսյան Գ. Թ., Բոչոյան Ս. Տ., հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային աղերի բնագավառում, XXII, ամոնիումային աղերի թերմիկ ճեղքումը—37:

Բաբայան Հ. Գ., տես Մանգոյան Մ. Գ.

Բաբայան Հ. Գ., Գյուլաշյան Ա. Պ., Նաուբուդ-Կալիումի մի քանի մեթատիլկառուցների թերմոլիզաֆիկ ուսումնասիրությունը—327:

— Հովհաննիսյան Է. Բ., Գյուլաշյան Ա. Պ., Սայամյան Է. Ա., $NaOH-KOH-H_2O$ սիստեմի լուծելիության դիագրամը 0 և 20 °C-ում—538:

— Սայամյան Է. Ա., Գյուլաշյան Ա. Պ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Ոսկանյան Ս Ս., լուծելիության հետազոտումը K_2SiO_3 —

— $K_2CO_3-H_2O$ սիւսեմում 0 և $20^\circ C$ -ի զեպքում—331:

Բարիլյան Ն. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Բաղանյան Շ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Բաղդասար Ս. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Բեյլյակ Ս. Մ., տես Հակոբյան Ա. Ծ.
Բեյլիլյան Ն. Մ., տես Մխիթարյան Ս. Հ.
Բոշնյակով Ի. Ս., տես Պետրոսյան Վ. Պ.
Գալստյան Վ. Դ., տես Մանգիլյան Մ. Գ.
Գայբակյան Դ. Ս., տես Դարբինյան Մ. Վ.
Գայբակյան Դ. Ա., Գարբինյան Մ. Վ., սեյենի
և տելուրի իոնափոխանակային բաժա-
նումը, I, սելենի բաժանումը աելուրից
կառնոններով և աելուրիցներով ազա-
թթվային միջավայրում—211:

Գերասիմյան Ջ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Գերշենցոն Յու. Մ., տես Ազատյան Վ. Վ.
Դյալբուզադյան Լ. Վ., Կարապետյան Ռ. Վ.,
4-իւնիւրիւնի նոր ածանցյալները, VIII,
3-(ալիոքսիթերենիլ)-4-իւնիւրիւնի 6-
և 8-հալոգենաածանցյալները—73:

Դյաւնաշյան Ա. Պ., տես Բարաշյան Հ. Գ.
Դրիգորյան Գ. Լ., տես Խաժակյան Լ. Վ.
Դրիգորյան Ջ. Վ., տես Բարաշյան Ա. Թ.
Դրիգորյան Է. Ա., տես Բարաշյան Ա. Թ. և
Մարտիրոսյան Բ. Թ.

Դրիգորյան Լ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Գեորգյան Ս. Վ., տես Մանգիլյան Մ. Գ.
Դեղդյան Մ. Տ., տես Մեարտալյան Ե. Գ.
Դեղդյան Մ. Տ., Զալիլյան Մ. Գ., Առաքելյան
Ս. Վ., ազդեցված Դ-քլորիդոտիլաացո-
թաթթուների 2-դիէթիլամինաէթիլ էս-
թերներին ստացումը—41:

Դարբինյան Է. Գ., տես Ավետյան Մ. Գ.
Դարբինյան Մ. Վ., տես Գայբակյան Դ. Ս.
Դարբինյան Մ. Վ., Գայբակյան Դ. Ս., սելենը
աելուրից իոնափոխանակային բաժա-
նումը KY—2 կատիոնիտի վրա, II, սե-
լենի բաժանումը աելուրից մի քանի կոմ-
պլեքսազոյացուցիչ թթուների միջավայ-
րում—448; ռենիումը մոլիբդենից բաժա-
նելու իոնափոխանակային մեթոդ, IV,
սենիումի բաժանումը մոլիբդենից մի
քանի կոմպլեքսազոյացուցիչ թթուների
միջավայրում 331:

Դարբինյան Վ. Վ., տես Հարոյան Հ. Ա.
Դավլարյան Վ. Վ., հետազոտութիւններ հեր-
բիցիդների սինթեզի բնագավառում, VIII,
աբօբի-և ջրօրքացաթաթթուների Դ-
քլորիդոտիլային էսթերների սինթեզի
հարցի շուրջը—471:

—Կոստանյան Դ. Ա., քլորմեթօքսիմէթիլ-
ման ռեակցիան և ստացված պրո-
զոկանների փոխարկումները, IV, քլորմե-
թիլա խառնուրդի ազդեցութեանը ա-

արիւցենտարացաթաթթուների էթիլէս-
թերների վրա—339:

—Վամբարյան Ջ. Հ., քլորմեթօքսիմէթիլ-
ման ռեակցիան և ստացված պրո-
զոկանների փոխարկումները, V, քլոր-
մէթերներից թիոմիդանյութի Տ- տեղա-
կալված ածա-ցյալների առաջացման հար-
ցի շուրջը—343:

—Չարյան Թ. Օ., Օ-ացիլդիկոլաթթուների
էթիլային էսթերների օճառադման ռեակ-
ցիայի հարցի շուրջը—463; հետազոտու-
թիւններ հերբիցիդների սինթեզի բնա-
գավառում, IX, Օ-աբսորբացիոնիլդիկոլա-
թթուների ալկիլային էսթերների սին-
թեզն ու հերբիցիդային հատկութիւննե-
րը—473:

Սոսյան Է. Տ., տես Ազատյան Վ. Դ.
Ջալիլյան Մ. Գ., տես Դանդաշյան Մ. Տ.
Ջատիկյան Լ. Հ., տես Մխիթարյան Ռ. Ս.
Էմիլյան Ռ. Ս., տես Ավագյան Ս. Ն.
Էյմսկիյան Ս. Պ., տես Հակոբյան Ա. Ծ.
Փաղեոսյան Դ. Տ., տես Թարգյան Ա. Գ. և
Խաժակյան Լ. Վ.

Փերգյան Ա. Կ., Հակոբյան Ժ. Գ., Փաղեոսյան
Դ. Տ., ինզուի ածանցյալները, XI, պիրի-
դին օզակում մեթիլացված թ-կարբոնիւն-
ները և նրանց տետրահիդրոածանցյալ-
ները—87:

Քոստանյան Հ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Ժամագործյան Վ. Ն., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Ժամկոչյան Ս. Կ., տես Պետրոսյան Վ. Պ.
Իսաղյան Մ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Խաժակյան Լ. Վ., Մխիթարյան Դ. Ս., Գրի-
գորյան Դ. Լ., Քաղեոսյան Դ. Տ., ինզուի
ածանցյալները, XII բենզիլիդենհարմինի
և նրա մի քանի ածանցյալների կոստանյան
մասին—181:

Խեչումյան Լ. Խ., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Խորենյան Գ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Կալաշյան Ա. Ն., տես Մնջոյան Ա. Հ.
Կարապետյան Ն. Գ., տես Պետրոսյան Վ. Պ.
Կարապետյան Ռ. Ա., տես Ավագյան Ս. Ն.
Կարապետյան Ռ. Վ., տես Դյալբուզադյան
Լ. Վ.

Կոստանյան Դ. Ա., տես Դովաթյան Վ. Վ.
Կոստանյան Կ. Ա., տես Մանգիլյան Մ. Գ.
Կոստանյան Կ. Ա., հալված հիմնա-բորատային
և հիմնա-սիլիկատային ապակիների
էլեկտրահաղորդականութեան մասին—31:
—Ավետիսյան Է. Մ., $N_2O-H_2O_2-S.O_2$
սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդա-
կանութեան ուսումնասիրումը հալած վի-
ճակում—117:

Կորոտկով Վ. Սիմիոնով-սոմ միջազգային մեա-
վորների համակարգութեան մասին—191:

Վրբեկյան Գ. Ս., Սինգայան է. Հ., Հակոբյան Ա. Մ., հեազոտություններ զգնելու-
ցեալներն և նրա հալոգնային ածան-
ցեալներն թմարայի բնագավառում, XV,
2, 3, 4, 5 -տարաքորհքաբարեն- 1,
3, 5-ի համատեղ պոլիմերացման ուսում-
նասիրութիւնը զինիթլորդի և զինիթ-
զենքլորդի հետ-1481

Հակոբյան Ա. Ս., Օրդյան Ա. Բ., Էրմեկչյան Ս. Պ., Ռեյսան Գ. Մ., հեթոյ սպիրտ-
ներն սառցումը-241:

Հակոբյան Ա. Մ., տես Կրեկյան Գ. Ե.

Հակոբյան Ժ. Գ., տես Քերզյան Ա. Գ.

Հակոբյան Լ. Մ., տես Մացոյան Ս. Գ.

Հակոբյան Ն. Ս., տես Մնջոյան Ա. Հ.

Հայկազյան Ա. Մ., տես Ալշոջյան Ա. Հ.

Հայրապետյան Գ. Մ., մոլորդներ միացու-
թյուններն անջատումը կալիում և եր-
կաթ պարունակող ուժեղ թթւային յու-
ծույթներն ներկայութեամբ-681:

Հարայան Հ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.

Հարայան Հ. Ա., օ-ալիգոբիթիկայութիւնների
մեթիլէնթերների ջրումեթիլումը և
ստացված միացութիւնների օգտագոր-
ծումը մի քանի սինթեզներում-373:

Արշակյան Հ. Շ., Հովսեփյան Թ. Ռ., պ-ալ-
գոմիթիկայութեաններն մի քանի ամի-
նաակիլոմիդների սինթեզը-277:

Դարբինյան Վ. Վ., ֆենօրթիքացախ-
թթի և Բ-(ֆենօթի)- պրոպիլոնթթի-
էթերների ջրումեթիլումը-69:

Սարգսյան Ս. Ա., Արշակյան Հ. Շ., մի
քանի 4-ալիգոբիթ- և 3-մեթիլ-4-ալիգոբի-
թիկայութեան (Բ-ջրթեթիլ)-ամինների սին-
թեզը-491:

Հովհաննիսյան Ա. Ն., տես Մնջոյան Ա. Հ.

Հովհաննիսյան Է. Բ., տես Բաբայան Հ. Գ.

Հովսեփյան Թ. Ռ., տես Հարայան Հ. Ա.

Ղազարյան Լ. Զ., տես Մնջոյան Ա. Հ.

Ղալաբախյան Է. Գ., տես Մեհրոյան Ժ. Գ.

Ղամբարյան Զ. Հ., տես Դովաթյան Վ. Վ.

Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Գալաթյան
Վ. Գ., Գեորգյան Ս. Վ., Ասլամազյան
Դ. Վ., կալիումի մեթոսիլիկատի հետ կա-
լիումի և լիթիումի կարբոնատների
ջրային լուծույթների փոխազդեցութեան
շուրջը-437:

Վստախյան Վ. Ա., Սարգսյան Ա. Ա.,
երեսներէն օրպես ապակու էփման նյութ-
ի ուսումնասիրութիւնը-291:

Նաջարյան Ա. Վ., նեֆէլինային սինեթի
և կծու նաարների փոխազդեցութեամբ
ստացված պինդ ֆոսֆի բաղադրութեան
ուսումնասիրութիւնը-689:

Մանտիկյան Մ. Հ., տես Ալշոջյան Ա. Ա.

Մարգարյան Ա. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Մարգարյան Է. Ա., տես Մնջոյան Ա. Հ.

Մարտիրոսյան Գ. Թ., տես Բաբայան Ա. Բ.

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Գրիգորյան Է. Ա.,
ամինների միացումը իզոպրենին-81:

Մացոյան Ս. Գ., տես Ավետյան Մ. Հ.

Մացոյան Ս. Գ., Հակոբյան Լ. Ռ., հետազո-
տութիւններն ցիկլիկ պոլիմերացման և
համատեղ պոլիմերացման բնագավառում,
XX, զինիթլացեալների, Օ-, մ-,
պ-բլորբենզալզենիթների, ռ-նաֆթալինո-
յին ալգհիդի և բենզոֆենոնի զինիթի-
կետայի սինթեզն ու ցիկլիկ պոլիմերաց-
ման ուսումնասիրութիւնը-81:

Մոզլյան Ն. Մ., հետազոտութիւններն ցի-
կլիկ պոլիմերացման և համատեղ պո-
լիմերացման բնագավառում, XXV, զի-
մեթիլէնթերների ջրումեթիլումը պոլիմերի
կառուցվածքի և զոլոցման մեխանիզմի
ուսումնասիրութիւնը-347: XXVII, զի-
մեթիլէնթերների կարբոնիլի ազդեալ
պոլիմերացման ուսումնասիրութիւնը
լուծույթներում-671:

Ոսկանյան Մ. Գ., հետազոտութիւններն
ցիկլիկ պոլիմերացման և սոպո-
լիմերացման բնագավառում, XXII, ալի-
ֆատիկ զինիթլացեալների ցիկլիկ պո-
լիմերացման ընդունակութեան ուսում-
նասիրութիւնը-161:

Ոսկանյան Մ. Գ., Սահակյան Հ. Ա., հե-
տազոտութիւններն ցիկլիկ պոլիմերաց-
ման և համատեղ պոլիմերացման բնա-
գավառում, XXVI, զինիթլացեալների
ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրու-
թիւնը իոնական կառուցվածքների
ներկայութեամբ-165:

Օսանկյան Ար. Ա., արիլիկէթերների կար-
բոնիլների սինթեզը-169:

Սեօրոսյան Է. Գ., Դանիլյան Մ. Տ., Ղալաբա-
խյան Է. Գ., ալիգոբիթիլ-Բ-ջրթուլիլ-
քացախթթիւնների օքսիդացումը ջրածնի
գերօքսիդով քացախթթիլի մեղմու-
ումը-47:

Ղալաբախյան Է. Գ., Դանիլյան Մ. Տ., մի
քանի նոր բարբիտուրթթիւնների և թե-
րաբիտուրթթիւնների սինթեզը-69:

Սեօրոսյան Լ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Մխիթարյան Ա. Վ., տես Խաժակյան Լ. Վ.

Մխիթարյան Ռ. Ս., Զատիկյան Լ. Հ., ամո-
նիակի ջրային լուծույթներում ցինկի
ջրթիկի լուծույթի ուսումնասիրութեան
թիւնը 35°C-ում (ամիակալների առա-
ջացման մարզում)-343:

Մխիթարյան Ս. Լ., Ռեյսերյան Ն. Մ., Զալ-
բիկյան Հ. Հ., պերօքսիդ-ամին սինթեզ-

- խորհուրդները (ացեալիւն-ալլիւն-կուսուլի-
նային վերախորհուրդու մը վիշիւացեալի-
լինային սխառնեմներու մը) — 547:
- Քոստունյան Հ. Հ., վիշիւացեալիւնի քը-
միան, XLIII, քլորմէթիւթերներէ միա-
ցումը վիշիւացեալիւնային սպիտաների
եթերներին և սառցված ալկոքսիքլորիդ-
ներէ մի քանի փոխարկումները — 499:
- Ժամագործյան Վ. Ն., Գրիգորյան Լ. Գ.,
վիշիւացեալիւնի քիմիան, XLII, 4-օքսի-
տէտրահիդրօպիրան-4-կարբոնաթթուներ
ի և նրանց էսթերներէ սինթէզը — 399:
- Ժամագործյան Վ. Ն., Նորավյան Ա. Ս.,
վիշիւացեալիւնի քիմիան, XLI, տեղա-
կալված զիվիշիւկէտոններէ սինթէզը և
մի քանի փոխարկումները — 391:
- Մեսրոպյան Լ. Գ., Քոստունյան Հ. Հ., վի-
շիւացեալիւնի քիմիան, XXXIX, վիշիւի-
զոպրօպիւլացեալիւնին քլորմէթիւթե-
թերներէ միացման կարգը և սառցված

- քլորիդի մի քանի փոխարկումները — 137:
- Վարդապետյան Ս. Ղ., Բաղսնյան Շ. Հ.,
վիշիւացեալիւնի քիմիան, XLIV, արոմա-
տիկ կորիզի ալկիլումը դիէնային գիքլո-
քիզներով և քլորօպիրտներով — 307:
- Օզանովա Լ. Վ., Բաղսնյան Շ. Հ., զիւացե-
ալիւնային սպիրտներէ փոխադրեցու-
թյունը ամիններէ հետ — 297: զիւացեալի-
ւնային սպիրտներէ և զլիկոյններէ փոխ-
ադրեցությունը սպիրտներէ հետ — 318:
- Վարդապետյան Ս. Ղ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Յու-Մեն-Յուան, տես Ազատյան Վ. Վ.
Քոչարյան Ս. Տ., տես Բաբայան Ա. Թ.
- Բրմոյան Տ. Վ., Պոդոսյան Ռ. Կ., հեքսագեկա-
նոլ-1-ի մոնոքերտի միջոց ջրի գոլորշիաց-
ման ղանդադեցման մեխանիզմի ուսում-
նասիրությունը — 97:

- Օզանովա Լ. Վ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Օրդյան Մ. Բ., տես Հակոբյան Ա. Ե.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А., Саркисян Р. С.*, окисление органических соединений перманганатом калия и объемное определение серы—131.
- Авакян С. Н.*, получение смешанных диаминовых соединений хлорида кадмия—205.
- Карапетян Р. А.*, комплексные соединения хрома и железа с 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-олом-5—535.
- Карапетян Р. А., Эминян Р. С.*, получение аминокетиленовых комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта—125.
- Эминян Р. С.*, комплексные соединения хлоридов марганца и никеля с дициандиаמידом—13.
- Аветисян Э. М.*, см. Костанян К. А.
- Аветян М. Г., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXIV, изучение совместной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутенилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином—247.
- Агбалян С. Г., Ншанян А. О., Нерсисян Л. А.*, применение солей нитриля в синтезе гетероциклических аминокислот, I, производные 3,4-дигидроизохинолин 1-уксусной кислоты—77.
- Агарян А. С.*, см. Мнджоян А. Л.
- Азатян В. В., Гершензон Ю. М., Налбандян А. Б., Цуй-Мен-Юань*, обнаружение свободных атомов водорода и кислорода в разреженном пламени смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок этилена—201.
- Азатян В. Д., Василян М. В., Есаян Г. Т.*, производные ацетиленовых спиртов, γ-гликолей и многоатомных спиртов, I, синтез сульфозэфиров третичных ацетиленовых γ-гликолей и многоатомных спиртов—257.
- Есаян Г. Т., Степанян А. А.*, исследования в области эфиров сульфокислот, XII, γ-хлорэтиловые эфиры сульфокислот—461.
- Айказян А. М.*, см. Алчуджан А. А.
- Айрапетян Г. М.*, выделение соединений молибдена из сильноокислых растворов, содержащих железо и кальций—581.
- Акопян А. Е., Ордян М. Б., Экмекджян С. П., Беляева Г. М.*, получение гексилловых спиртов—241.
- Акопян А. Н.*, см. Крбежян Г. Е.
- Акопян Ж. Г.*, см. Терзян А. Г.
- Акопян Л. М.*, см. Мацоян С. Г.
- Акопян Н. Е.*, см. Мнджоян А. Л.
- Алексанян Р. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Алчуджан А. А., Мантшиян М. А., Айказян А. М.*, исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования, I, Pd/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана—303; II, Pd—Ag/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана—315.
- Аракелян С. В.*, см. Дангян М. Т.
- Ароян А. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Ароян А. А.*, хлорметилирование метиловых эфиров о-алкоксибензойных кислот и применение полученных продуктов в некоторых синтезах—373.
- Аршакян Р. Ш., Овсепян Т. Р.*, синтез некоторых аминокетилиамидов п-алкаминобензойных кислот—277.
- Дарбинян В. В.*, хлорметилирование эфиров феноксиуксусной и β-(фенокси)-пропионовой кислот—59.
- Саркисян С. А., Аршакян Р. Ш.*, синтез некоторых 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов—491.
- Аршакян Р. Ш.*, см. Ароян А. А.
- Асламян Д. Г.*, см. Манвелян М. В.
- Афзикаян В. Г.*, см. Мнджоян А. Л.
- Бабаян А. Т., Мартиросян Г. Т., Григорян Д. В., Григорян Э. А.*, исследования в области аминов и аммониевых

- соединений, XXIII, термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β -цианэтильную группу—449.
- Мартиросян Г. Т., Кочарян С. Т.*, исследования в области аминов и аммониевых солей, XXII, термическое расщепление аммониевых солей—37.
- Бабаян Г. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Бабаян Г. Г., Гюняшян А. П.*, термографическое исследование некоторых метасиликатов натрия и калия—327.
- Оганесян Э. Б., Гюняшян А. П., Саямян Э. А.*, диаграмма растворимости системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C—539.
- Саямян Э. А., Гюняшян А. П., Оганесян Э. Б., Восканян С. С.*, исследование растворимости в системе $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C—221.
- Бабиян Н. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Багоян М. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартамян С. А.
- Бейльеран Н. М.*, см. Мхитарян С. Л.
- Белчева Г. М.*, см. Акопян А. Е.
- Бошняков И. С.*, см. Петросян В. П.
- Ваграмян Н. Т.*, распределение металла на поверхности электрода при осаждении реверсированным током—521.
- Вартамян С. А., Баданян Ш. О., Мусахьян Г. А.*, химия винилацетилена, XXXVIII, гидрохлорирование винилизопропенилацетилена, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии разных катализаторов—19.
- Баданян Ш. О., Мушегян А. В.*, химия винилацетилена, XLV, синтез и превращения винилацетиленовых аминов (ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка в винилацетиленовых системах)—547.
- Вардапетян С. К., Баданян Ш. О.*, химия винилацетилена, XLIV, алкилирование ароматического ядра диеновыми дихлоридами и хлорспиртами—507.
- Жамагорцян В. Н., Григорян Л. Г.*, химия винилацетилена, XLII, синтез 4-оксигетрагидропиран-4-карбоновых кислот и их эфиров—399.
- Жамагорцян В. Н., Норавян А. С.*, химия винилацетилена, XLI, синтез и некоторые превращения замещенных дивинилкетонов—391.
- Месропян Л. Г., Тосунян А. О.*, химия винилацетилена, XXXIX, порядок присоединения хлорметилловых эфиров к винилизопропенилацетилену и некоторые превращения полученного хлорида—137.
- Оганова Л. В., Баданян Ш. О.*, взаимодействие аминов с диациетиленовыми спиртами—297; взаимодействие спиртов с диациетиленовыми спиртами и гликолями—515.
- Тосунян А. О.*, химия винилацетилена, XLIII, присоединение хлорметилловых эфиров к эфирам винилацетиленовых спиртов и некоторые превращения полученных алкоксилхлоридов—499.
- Вардапетян С. К.*, см. Вартамян С. А.
- Васильян М. А.*, см. Азатян В. Д.
- Восканян М. Г.*, см. Мазоян С. Г.
- Восканян С. С.*, см. Бабаян Г. Г.
- Гайбачян Д. С.*, см. Дарбинян М. В.
- Гайбачян Д. С., Дарбинян М. В.*, ионообменное разделение селена и теллура, I, разделение селена и теллура на катионитах и анионитах в среде растворов соляной кислоты—211.
- Галстян В. Д.*, см. Манвелян М. Г.
- Гамбарян Э. А.*, см. Довлатян В. В.
- Геворкян С. В.*, см. Манвелян М. Г.
- Герасимьян Д. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Гершензон Ю. М.*, см. Азатян В. В.
- Григорян Г. Л.*, см. Хажакян Л. В.
- Григорян Д. В.*, см. Бабаян А. Т.
- Григорян Л. Г.*, см. Вартамян С. А.
- Григорян Э. А.*, см. Бабаян А. Т. и Мартиросян Г. Т.
- Гюльбудагян Л. Р., Карапетян Р. В.*, новые производные 4-хинальдинола, I, III, 6- и 8-галогенопроизводные 3-(n -алкоксисбензил)-4-хинальдинола—73.
- Гюняшян А. П.*, см. Бабаян Г. Г.
- Дангян М. Т.*, см. Месропян Э. Г.
- Дангян М. Т., Залинян М. Г., Аракелян С. В.*, получение 2-диэтиламиноэтиловых эфиров замещенных γ -хлоркритиловых кислот—43.
- Дарбинян В. В.*, см. Ароян А. А.
- Дарбинян М. В.*, см. Гайбачян Д. С.
- Дарсисян М. В., Гайбачян Д. С.*, ионообменное отделение селена от теллура на катионите КУ-2, II, отделение селена от теллура в среде некоторых кислот—комплексобразователей—443; ионообменное отделение селена от молибдена на катионите КУ-2, IV, отде-

ление рения от молибдена в среде некоторых кислот-комплексобразователей—335.

Дарбиян Э. Г., см. Аветян М. Г.

Джанбарянц А. В., см. Петросян В. П.

Довлатян В. В., исследования в области синтеза гербицидов, VIII, к вопросу синтеза γ -хлоркрейиловых эфиров ароксид- и хлоруксусных кислот—471.

—*Гамбарян Э. А.*, реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов, V, к вопросу образования S-замещенных производных тиомочевинны из α -хлорэфиров—565.

—*Костянян Д. А.*, реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов, IV, действие хлорметилирующей смеси на этиловые эфиры α -арилациетоксусных кислот—559.

—*Чакрян Т. О.*, исследования в области синтеза гербицидов, IX, синтез и гербицидные свойства алкиловых эфиров O-ароксиацетилгликолевых кислот—475; к вопросу о направленности реакции омыления этиловых эфиров O-ацилгликолевых кислот—465.

Есаян Г. Т., см. Агбалян С. Г. и Азатян В. Д.

Жамагорян В. Н., см. Вартанян С. А.

Жамкоян С. Г., см. Петросян В. П.

Залинян М. Г., см. Дангян М. Т.

Затикян Л. О., см. Мхитарян Р. С.

Ирадян М. А., см. Мнджоян А. Л.

Казарян Л. З., см. Мнджоян А. Л.

Калайджян А. Е., см. Мнджоян А. Л.

Калтахчян Э. Г., см. Метропян Э. Г.

Карапетян Н. Г., см. Петросян В. П.

Карапетян Р. А., см. Авакян С. Н.

Карапетян Р. В., см. Гюльбулагян Л. В.

Коретков В., к введению международной системы единиц в СССР—191.

Костянян Д. А., см. Довлатян В. В.

Костянян К. А., см. Манвелян М. Г.

Костянян К. А., об электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол—3.

—*Аветисян Э. М.*, исследование электропроводности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии—117.

Кочарян С. Т., см. Бабалян А. Т.

Крбежян Г. Е., *Синакян Э. Г.*, *Акопян А. Н.*, исследования в области химии дивинилацетилена и его галогидопроизводных, XV, изучение совместной по-

лимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом и винилдихлоридом—145.

Крмоян Т. В., *Логосян Р. К.*, изучение механизма замедления испарения воды через монослой Г-гексадеканола—97.

Манвелян М. Г., *Бабалян Г. Г.*, *Галстян В. Д.*, *Геворкян С. В.*, *Алабян Д. Г.*, к взаимодействию водных растворов карбонатов калия и лития с метасиликатом кальция—437.

—*Костянян К. А.*, *Маргарян А. А.*, исследование ереванита как материала для стекловарения. Поведение ереванита при нагревании—291.

—*Наджарян А. К.*, исследование ерстава-твердой фазы при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра—589.

Мантикян М. А., см. Алчуджан А. А.

Маргарян А. А., см. Манвелян М. Г.

Маркарян Э. А., см. Мнджоян А. Л.

Мартиросян Г. Т., см. Бабалян А. Т.

Мартиросян Г. Т., *Григорян Э. А.*, присоединение аминов к изопрепу—31.

Мацолян С. Г., см. Аветян М. Г.

Мацолян С. Г., *Акопян Л. М.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XX, синтез и изучение циклической полимеризации дивинилацеталей о-, м-, п-хлорбензальдегидов, α -нафтольного альдегида и дивинилкетала бензофенона—51.

—*Восканян М. Г.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXII, изучение способности алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации—151.

—*Восканян М. Г.*, *Саакян А. А.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXVI, изучение циклической полимеризации дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов—455.

—*Морлян Н. М.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXV, изучение строения полимеров диметилвинилэтинилкарбинола и механизмы их образования—347; XXVII, исследование радикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола в растворах—571.

—*Саакян Альб. А.*, синтез арилвинилэтинилкарбинолов—159.

- Месропян Л. Г.*, см. Вартанян С. А.
- Месропян Э. Г., Дангян М. Т., Калтахчян Э. Г.*, окисление алкоксиметил-β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты—47.
- Калтахчян Э. Г., Дангян М. Т.*, синтез некоторых новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот—69.
- Мнджоян А. Л., Азарян А. С., Ирадян М. А., Ароян А. А.*, исследования в области производных бензофурана, X, синтез некоторых N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N', N'-диалкилэтилендиаминов—407.
- Ароян А. А., Азарян А. С., Ирадян М. А.*, синтез некоторых аминэфиров 4-алкокси-3-метилбензойных кислот—483.
- Африкян В. Г., Калайджян А. Е., Казирян Л. З., Маркрян Э. А.*, исследования в области производных фурана, XXIX, некоторые аминозфирь 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот—175.
- Африкян В. Г., Оганесян А. Н., Акопян Н. Е., Герасимян Д. А., Хечумян Л. Х.*, исследования в области производных п-алкоксибензойных кислот, XXI, некоторые циклогексилалкиламиноалкиловые эфиры п-бутоксibenзойных кислот—163.
- Африкян В. Г., Оганесян А. Н., Хоренян Г. А., Алексанян Р. А., Степанян Н. О.*, исследования в области производных п-алкоксибензойных кислот, XXII, α,β-диметил-γ-метилпропилен γ-дипропиламинопропиловые эфиры п-алкоксибензойных кислот—365.
- Бабяня Н. А., Акопян Н. Е.*, исследования в области производных фурана, XXVIII, N-замещенные фурил-2-сукцинимиды—385.
- Папаян Г. Л.*, исследования в области производных индола, IX, N-(β-индолилэтил)- и N-[(β-(5-метоксининдолилэтил))-изоиндолины—285.
- Папаян Г. Л., Багоян М. А.*, исследования в области производных замещенных уксусных кислот, XXV, β-диалкиламиноэтиловые, α-метил-γ-диалкиламинопропиловые и β,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты—359.
- Мнджоян О. Л., Морозова Н. М.*, исследования в области синтеза производных простых аминозфирь, IV, диалкиламиноэтиловые эфиры некоторых о-, м-алкоксибензгидролов—271.
- Погосян Г. М.*, исследования в области производных аминокетонь, II, α-фенил-β-диалкиламино-2(3)-алкоксипропиофеноны—263.
- Морлян Н. М.*, см. Мацоян С. Г.
- Морозова Н. М.*, см. Мнджоян О. Л.
- Мубаяджян М. А.*, исследование системы $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{SCN}^-$ спектрофотометрическим методом—229.
- Мусаханян Г. А.*, см. Вартанян С. А.
- Мушегян А. В.*, см. Вартанян С. А.
- Мхитарян А. В.*, см. Хажакян Л. В.
- Мхитарян Р. С., Затикиян Л. О.*, изучение растворимости хлорида цинка в водно-аммиачных растворах при 35°C (область образования аммиаконов)—343.
- Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А.*, изучение перекись-аминных систем как инициаторов полимеризации—527.
- Наджарян А. К.*, см. Манвелян М. Г.
- Налбандян А. Б.*, см. Азатян В. В.
- Нерсисян Л. А.*, см. Агбалиян С. Г.
- Нораян А. С.*, см. Вартанян С. А.
- Ншанян А. О.*, см. Агбалиян С. Г.
- Овсепян Т. Р.*, см. Ароян А. А.
- Оганесян А. Н.*, см. Мнджоян А. Л.
- Оганесян Э. Б.*, см. Бабяня Г. Г.
- Оганови Л. В.*, см. Вартанян С. А.
- Ордян М. Б.*, см. Акопян А. Е.
- Папаян Г. Л.*, см. Мнджоян А. Л.
- Петросян В. П., Джанбарянц А. В.*, исследование диэлектрических потерь и проницаемости полихлоропрена—421.
- Каралетян Н. Г., Бошняков И. С., Жамкоян С. Г.*, влияние структуры полихлоропрена на его диэлектрические свойства—429.
- Погосян Г. М.*, см. Мнджоян О. Л.
- Погосян Р. К.*, см. Крмоян Т. В.
- Саакян А. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Саакян Альб. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Саркисян Р. С.*, см. Абрамян А. А.
- Саркисян С. А.*, см. Ароян А. А.
- Саямян Э. А.*, см. Бабяня Г. Г.
- Синанян Э. Г.*, см. Крбекия Г. Е.
- Степанян А. А.*, см. Азатян В. Д.
- Степанян Н. О.*, см. Мнджоян А. Л.
- Татевосян Г. Т.*, см. Терзян А. Г. и Хажакян В. Л.

Терзян А. Г., Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т., производные индола, XI, метилированные в пиридиновом кольце β -карболины и их тетрагидропроизводные—87.

Тосунян А. О., см. Вартанян С. А.

Хажакян Л. В., Мхитарян А. В., Григорян Г. Л., Татевосян Г. Т., производные индола, XII, к вопросу о строе-

нии бензилиденгармина и некоторых его производных—181.

Хечумян Л. Х., см. Мнджоян А. Л.

Хоренян Г. А., см. Мнджоян А. Л.

Цуй Мен-Юань, см. Азатян В. В.

Чакрян Т. О., см. Довлатян В. В.

Чалтыкян О. А., см. Мхитарян С. Л.

Экмижджян С. П., см. Акопян А. Е.

Эмилян Р. С., см. Авакян С. Н.

Յ Ա Ն Կ
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԱ «ՏԵԳԵԿԱԳՐՈՒ», ՔԳ XVI ՀԱՏՈՐՈՒՄ ԶԵՏԵՂՎԱԾ
ՀՈԴՎԱԾՆԵՐԻ

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

էջ

Վ. Վ. Ազատյան, Ռու. Մ. Գերշենգոն, Ա. Ռ. Նալբանդյան, Ռու-Մեն-Ցուսոն — Զբաժնի և թթվածնի ազատ ատոմների հալանաբերումը ածխածնի մոնօքսիդի և թթվածնի խառնուրդների նոսրացրած բուցում, էթիլենի փոքրաքանակ հալելու բյուրեղների ներկայությամբ	301
Ա. Հ. Ալյուշյան, Մ. Հ. Մանուկյան, Ա. Մ. Հայկազյան — Դեհիդրման ազոբրոցիտի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը, Հաղորդում I: Pd/SiO_2 որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր	303
Ա. Հ. Ալյուշյան, Մ. Հ. Մանուկյան, Ա. Մ. Հայկազյան — Դեհիդրման ազոբրոցիտի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը, Հաղորդում II: Pd-Ag/SiO_2 որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր	315
Կ. Ա. Կոստանյան — Հալված հիմնա-բորատային և հիմնա-սիլիկատային աղաղիկների էլեկտրահաղորդականության մասին	3
Կ. Ա. Կոստանյան, Է. Մ. Ավետիսյան — $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ սխառեմի աղաղիկների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրումը հալած վիճակում	117
Ս. Լ. Մխիթարյան, Ն. Մ. Լեյբերյան, Հ. Հ. Զալիկյան — Պերօքսիդ-ամին սխառեմների որպես պոլիմերացման սլոցեանների հալուցիչների ուսումնասիրությունը	527
Վ. Պ. Պետրոսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Ի. Ս. Բոջյակով, Ս. Գ. Ժամկոչյան — Պռլի-բրոպրների կառուցվածքի ազդեցությունը նրա գիլեկտրիկական հատկությունների վրա	429
Վ. Պ. Պետրոսյան, Ա. Վ. Զուբարյան — Պռլեբրոպրների գիլեկտրիկական կորուստների և թափանցելիության ուսումնասիրությունը	421
Ն. Տ. Վանյամյան — Մետաղի բաշխումը էլեկտրոդի մակերեսի վրա ռեպերսիվ հոսանքով նստեցման պայմաններում	621
Տ. Վ. Դրմոյան, Ի. Կ. Պողոսյան — Հեքսագեկանալ -I-ի մոնոքլերի միջով ջրի դսլորդիացման դանդաղեցման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը	97

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Ա. Ա. Աբրահամյան, Ռ. Ս. Սարգսյան — Օրդանական միացությունների օքսիդացումը կալիումի սլերմանդանատով և ծծումբի ծավալային որսումը	131
Ս. Ն. Ավազյան — Կադմիումի բլորիդի խառը դիսօքսիդային միացությունների ստացումը	203
Ս. Ն. Ավազյան, Ռ. Ս. Էմիլյան — Մանգանի և Նիկելի բլորիդների կոմպլեքսային միացությունները դիցիանդիամիդի հետ	13
Ս. Ն. Ավազյան, Ի. Ա. Կարապետյան — Դրոմի և երկաթի կոմպլեքսային միացությունները 1-դիմեթիլամինա-5-մեթիլհեքսագիեն-2,3-ու-5-ի հետ	533
Ս. Ն. Ավազյան, Ռ. Ա. Կարապետյան, Ռ. Ս. Էմիլյան — Նիկելի և կոբալտի բլորիդների ամինաացետիլենային կոմպլեքսային միացությունների ստացումը	125
Հ. Գ. Բաբայան, Ա. Պ. Մյունաշյան — Նատրիում-կալիումի մի քանի մեթալիկատների թերմոքլորֆիլ ուսումնասիրությունը	327

Հ. Գ. Բաբայան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Պ. Գյուլնաշյան, Է. Ա. Սայամյան — $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ սխեմայի լուծելիության դիագրամը 0 և 20°C-ում	539
Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Սայամյան, Ա. Պ. Գյուլնաշյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ս. Ս. Որկանյան — Լուծելիության հետազոտումը $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ սխեմայում 0 և 20 C-ի դեպքում	221
Դ. Խ. Գալստյան Մ. Վ. Գարրիկյան — Սելենի, և տելուրի իոնափոխանակային քաժանումը լազորդում և Սելենի քաժանումը տելուրից կատիոնիտներով և անիոնիտներով աղաթթվային միջավայրում	211
Դ. Վ. Գարրիկյան, Դ. Ս. Գալստյան — Սելենը տելուրից իոնափոխանակային քաժանումը $\text{KV}-2$ կատիոնիտի վրա լազորդում և Սելենի քաժանումը տելուրից մի քանի կոմպլեքսազոյացուցիչի թթուների միջավայրում	443
Դ. Վ. Գարրիկյան, Դ. Ս. Գալստյան — Ռենիումը մոլիբդենից քաժանելու իոնափոխանակային միջոցի լազորդում և Ռենիումի քաժանումը մոլիբդենից մի քանի կոմպլեքսազոյացուցիչի թթուների միջավայրում	335
Դ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Դ. Գալստյան, Ս. Վ. Գևորգյան, Դ. Գ. Ասլանյան — Կալցիումի մեթափոսֆատի հետ կալիումի և իթիումի կարբոնատների ջրային լուծույթների փոխազդեցության շուրջը	437
Խ. Ս. Մխիթարյան, Լ. Հ. Զատիկյան — Ամոնիակի ջրային լուծույթներում զինկի քլորիդի լուծելիության ուսումնասիրությունը 35°C-ում (ամիակատների առաջնական մոդելում)	343
Պ. Ա. Մկրտչյան — $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{SCN}^-$ սխեմայի ուսումնասիրությունը սովեկարաֆտառմանորենի մեթոդով	229

Օրգանական ֆիզիա

Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Տ. Նսայան, Ա. Ա. Ստեփանյան — Հեռադատություններ սուլֆոէսթերները բնագավառում լազորդում XIII Սուլֆոթթուների թ-բուրեթիլային էսթերներ	461
Վ. Դ. Ազատյան, Մ. Վ. Վասիլյան, Հ. Տ. Նսայան — Աղետիկենային սպիրտների, Գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտները ածանցյալները լազորդում և Աղետիկենային երրորդային Գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների սուլֆոէսթերների սինթեզը	257
Ա. Դ. Աղստյան, Ա. Հ. Նշանյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — Նիտրիլումի աղերի կիրառումը հետերոցիկլիկ ամինոթթուների սինթեզում լազորդում և 3,4-Դիհիդրոլիզոֆոնային-1-բուցախաթթվի ածանցյալները	77
Ա. Հ. Ավետյան, Է. Դ. Գարրիկյան, Ս. Գ. Մացոյան — Հետազոտություններ ցիկլիկ ալոկոմերացման և սուլֆոնաթման բնագավառում լազորդում XXIV Պոպպերիդիդոպոպպերիկետոնի և վենիլդիդոպոպպերիկետոնի համատեղ ալոկոմերացման ուսումնասիրությունը ալիլիանթերի, վենիլդիդոպոպպերի և 2-մեթիլ-5-վենիլպիրիդինի հետ	247
Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Վ. Գրիգորյան, Է. Ա. Գրիգորյան — Հետազոտություններ ամիններ և ամոնիակային միացությունների բնագավառում լազորդում XXIII թ-Ցիանէթիլ խումի պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի թերմիկ և հիմնային ճեղքումը	449
Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Տ. Գոչարյան — Հետազոտություններ ամիններ և ամոնիակային աղերի բնագավառում լազորդում XXII Ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքումը	37
Լ. Վ. Գյուլբաղդյան, Ռ. Վ. Կարապետյան — Լ-Խինալդինոլի նոր ածանցյալները լազորդում VIII 3- (սլ-Ալկոբուրենդիլ)-4-խինալդինոլի 6-և 8-հալոգենաածանցյալները	73
Մ. Տ. Գուրգյան, Մ. Կ. Զախիյան, Ս. Վ. Առաքելյան — Տեղակալված Գ-բուրկոտիլ-բացախաթթուների 2-գիթիլիամինաէթիլ էսթերների ստացումը	43
Վ. Վ. Դավթյան — Հետազոտություններ հերթիցիդների սինթեզի բնագավառում լազորդում VIII Արօբի- և րիբրացախաթթուների Գ-բուրկոտիլային էսթերների սինթեզի հարցի շուրջը	471

Է. Դ. Մեսրոպյան, Է. Դ. Ղալիսխյան, Մ. Տ. Դանդեղյան — Մի քանի նոր բարբիտու-
րաթթուների և թիրաբերիտուրաթթուների սինթեզը 69

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Ագապյան, Մ. Ա. Իրադյան, Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտություն-
ներ բենզոֆտուրանի ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում X: Մի քանի
N-ակիլ-N-(3-մեթիլբենզոֆտուրիլ)-N', N'-դիակիլէթիլենդիամինների սին-
թեզը 407

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ե. Կալաշչյան, Լ. Զ. Ղազարյան, Է. Ա. Մար-
գարյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում։ Հա-
ղորդում XXI: Մի քանի 4,5-փոխարկված ֆուրան-2-կաբոնատթուների
ամինաէսթերներ 175

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ե. Հովհաննիսյան, Բ. Ե. Հակոբյան, Զ. Ա. Գե-
րասիմյան, Է. Խ. Խելչովյան — Հետազոտություններ պ-ալկոքսիբենզոական
թթուների ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XXI: պ-Քուաօքսիբեն-
զոական թթուների մի քանի ցիկլոհեքսիլակիլամինապահանային էսթեր-
ներ 163

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ե. Հովհաննիսյան, Գ. Ա. Խորենյան, Ռ. Ա. Ալեք-
սանյան, Ն. Օ. Ստեփանյան — Հետազոտություններ պ-ալկոքսիբենզոական
թթուների ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XXII: պ-Ալկոքսիբեն-
զոական թթուների α, β-դիմեթիլ-γ-մեթիլպրոպիլ- և γ-դիպրոպիլամինապրո-
պիլ էսթերները 365

Ա. Լ. Մնջոյան, Ն. Ա. Բաբիյան, Ն. Ե. Հովսեփյան — Հետազոտություններ ֆուրանի
ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XXVIII: N-Ցեղապալված ֆուրան-
2-ուռացիդներ 385

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Հ. Ա. Ագապյան, Մ. Ա. Իրադյան — 4-Ալկոքսի-3-մեթիլ-
բենզոյաթթուները մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը 483

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պապյան — Հետազոտությու-
ններ ինդոլի ածանցյալների բնա-
գավառում։ Հաղորդում IX: N-(β-ինդոլիլէթիլ)- և N-{(3-մեթոքսիինդոլիլէթիլ)}
-իդրոինդոլներ 285

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Պապյան, Մ. Ա. Բաղդյան — Հետազոտություններ տեղապա-
ված քաղցրաթթուների ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XXV: 1-
(պ-Քլորֆենիլ)-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի β-դիակիլամինաէթիլ-, α-մեթիլ-
γ-դիակիլամինապրոպիլ- և β, β-դիմեթիլ-γ-դիակիլամինապրոպիլ էսթերները 359

Հ. Լ. Մնջոյան, Ն. Մ. Մորոզով — Հետազոտություններ պարզ ամինաէթերների
ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում IV: Մի քանի O-, մ-ալկոքսիբենզ-
հիդրիլների դիակիլամինաէթերները 271

Հ. Լ. Մնջոյան, Գ. Մ. Պողոսյան — Հետազոտություններ ամինակետոնների ածա-
նցյալների բնագավառում։ Հաղորդում II: α-Ֆենիլ-β-դիակիլամինա- 2(3)-ալ-
կոքսիպրոպիլֆենոններ 263

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան — Վինիլացետիլենի քի-
միան։ Հաղորդում XXXVII: Վինիլզոպրոպիլացետիլենի, դիմեթիլվինիլէթի-
լէկարբոնիլ և դիմեթիլվինիլէթիլնիլթուրմեթանի հիդրոլորացումը աաբեր
կառավարչատոմսների ներկայությամբ 19

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — Վինիլացետիլենի քիմիան։
Հաղորդում XLV: Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկում-
ները (ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորումը վինիլացետիլենային
սիստեմներում) 547

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թուսունյան — Վինիլացետիլենի քիմիան։ Հաղորդում XLIII:
Քլորմեթիլէթերների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին
և ստացված ալկոքսիէթերիզների մի քանի փոխարկումները 499

Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազործյան, Լ. Գ. Գրիգորյան — Վինիլացետիլենի քի-
միան։ Հաղորդում XLII: 4-Օքսիտարահիդրոպիրան-4-կաբոնատթուների և
նրանց էսթերների սինթեզը 399

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազործյան, Ու. Ս. Նորավյան — Վինիլացետիլենի քի-
միան։ Հաղորդում XLI: Ցեղապալված դիվինիլկետոնների սինթեզը և մի քանի
փոխարկումներ 39

- Ո. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Մեծորայան, Հ. Հ. Թոսունյան — Վենիսցեստիկների բժշկան՝
Հաղորդում XXXIX: Վենիսցեստիկներին բուժակները 137
- Ո. Հ. Վարդանյան, Ո. Ղ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղսյան — Վենիսցեստիկների բժ-
շկան: Հաղորդում XLIV: Արժանի կորիզի ալիկումը դեկնային չեբուրիդ-
ներով և բորսպիրաներով 507

Քիմիական անոթագրություններ

- Դ. Մ. Հայրապետյան — Մոլիբդենի միացությունների անոթագրություններ և եր-
կոթ սպարոնակող ուժեղ թթվային յուծույթների ներհայտությամբ 581
- Մ. Գ. Մունվելյան, Կ. Ա. Կոստոմանյան, Ա. Ա. Մարգարյան — Ներհայտի որակա
պես էփման նյութի ուսումնասիրությունը 291
- Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաջարյան — Նեֆելինային ափսնիտի և կծու նատրոնի
փոխազդեցությամբ ստացված պինդ ֆազի բաղադրություններ ուսումնասիրու-
թյունը 589

Նամակներ խմբագրությանը

- Ո. Հ. Վարդանյան, Լ. Վ. Օզանովա, Շ. Հ. Բաղսյան — Դիսկուսիոնային սպիրո-
ների փոխազդեցությունը ածխաթթվի հետ 297
- Ո. Հ. Վարդանյան, Լ. Վ. Օզանովա, Շ. Հ. Բաղսյան — Դիսկուսիոնային սպիրաների
և դիկտիների փոխազդեցությունը սպիրտների հետ 515

Ինֆորմացիա

- Վ. Կարստիով — ՍՍՄՄ-ում միջազգային միավորների համակարգի թյուն մացնելու
մասին 191

**Указатель статей, опубликованных в „Известиях АН АрмССР,
ХН“ за 1963 год**

Стр.

Общая и физическая химия

В. В. Азатин, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань — Обнаружение свободных атомов водорода и кислорода в разреженном пламени смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок этилена	201
А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. Сообщение I. Pd/SiO ₂ как катализатор дегидрирования циклогексана	303
А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. Сообщение II. Pd—Ag/SiO ₂ как катализатор дегидрирования циклогексана	315
Н. Т. Ваграмян — Распределение металла на поверхности электрода при осаждении реверсированным током	521
К. А. Костянян — Об электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол	3
К. А. Костянян, Э. М. Автисян — Исследование электропроводности стекол системы Na ₂ O—B ₂ O ₃ —SiO ₂ в расплавленном состоянии	117
Т. В. Крмоян, Р. К. Иогосян — Изучение механизма замедления испарения воды через монослой 1-гексадеканола	97
С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян — Изучение перекисс-аминных систем как инициаторов полимеризации	527
В. П. Петросян, А. В. Джанбарянц — Исследование диэлектрических потерь и проницаемости полихлоропрена	421
В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, С. Г. Жамкочян — Влияние структуры полихлоропрена на его диэлектрические свойства	429

Неорганическая и аналитическая химия

А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян — Окисление органических соединений перманганатом калия и объемное определение серы	131
С. Н. Авакян — Получение смешанных диаминовых соединений хлорида кадмия	205
С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян — Координационные соединения хрома и железа с 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-олом-5	535
С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эмирян — Получение аминацетиленовых комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта	125
С. Н. Авакян, Р. С. Эмирян — Комплексные соединения хлоридов марганца и никеля с дициандиамином	13
Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян — Термографическое исследование некоторых метасиликатов натрия и калия	327
Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Спямян — Диаграмма растворимости системы NaOH—KOH—H ₂ O при 0 и 20 °С	539
Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, С. С. Восканян — Исследование растворимости в системе K ₂ SiO ₃ —K ₂ CO ₃ —H ₂ O при 0 и 20 °С	221

<i>Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян</i> — Ионнообменное разделение селена и теллура. Сообщение I. Разделение селена и теллура на катионитах и анионитах в среде растворов соляной кислоты	211
<i>М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян</i> — Ионнообменное отделение селена от теллура на катионите КУ-2. Сообщение II. Отделение селена от теллура в среде некоторых кислот-комплексобразователей	413
<i>М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян</i> — Ионнообменное отделение рения от молибдена на катионите КУ-2. Сообщение IV. Отделение рения от молибдена в среде некоторых кислот-комплексобразователей	335
<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян</i> — К взаимодействию водных растворов карбонатов калия и лития с метасиликатом кальция	437
<i>М. А. Мубаджян</i> — Исследование системы $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$ спектрофотометрическим методом	229
<i>Р. С. Мхитарян, Л. О. Затицян</i> — Изучение растворимости хлорида цинка в водно-аммиачных растворах при 35°C (область образования аминакатов)	343

Органическая химия

<i>М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацюян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXIV. Изучение совместной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпирдинол	247
<i>С. Г. Агбаян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян</i> — Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот. Сообщение I. Производные 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты	77
<i>В. Д. Азатян, М. В. Васильян, Г. Т. Есаян</i> — Производные ацетиленовых спиртов, γ -гликолей и многоатомных спиртов. Сообщение I. Синтез сульфозэфиров третичных ацетиленовых γ -гликолей и многоатомных спиртов	257
<i>В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Сипанян</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение XII. γ -Хлорэтиловых эфиры сульфокислот	461
<i>А. Е. Аксян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян, Г. М. Беляева</i> — Получение гексильных спиртов	241
<i>А. А. Ароян</i> — Хлорметилирование метиловых эфиров <i>o</i> -алкоксибензойных кислот и применение полученных продуктов в некоторых синтезах	373
<i>А. А. Ароян, Р. Ш. Аршакян, Т. Р. Овсепян</i> — Синтез некоторых аминоалкиламидов <i>p</i> -алкаминобензойных кислот	277
<i>А. А. Ароян, В. В. Дарбинян</i> — Хлорметилирование эфиров феноксиуксусной и β -(фенокси)-пропионовой кислот	59
<i>А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Р. Ш. Аршакян</i> — Синтез некоторых 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β -хлорэтил)-амидов	491
<i>А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. Сообщение XXIII. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β -цианэтильную группу	449
<i>А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, С. Т. Кочарян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых солей. Сообщение XXII. Термическое расщепление аммониевых солей	37
<i>С. А. Вагтян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XXXVIII. Гидрохлорирование винилизопропенилацетилена, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии разных катализаторов	19

- С. А. Вартамян, Ш. О. Бзданян, А. В. Мушегян* — Химия винилацетилена. Сообщение XLV. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов (ацетилен-алден-кумуляеновые перегруппировка в винилацетиленовых системах) 547
- С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бзданян* — Химия винилацетилена. Сообщение XLIV. Алкилирование ароматического ядра диеновыми дихлоридами и хлорспиртами 507
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян* — Химия винилацетилена. Сообщение XLII. Синтез 4-окситетрагидропиран-4-карбоновых кислот и их эфиров 399
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Нораян* — Химия винилацетилена. Сообщение XLI. Синтез и некоторые превращения замещенных дивинилкетопов 391
- С. А. Вартамян, Л. Г. Мясропян, А. О. Тосунян* — Химия винилацетилена. Сообщение XXXIX. Порядок присоединения хлорметилловых эфиров к винилизопропенилацетилену и некоторые превращения полученного хлорида 137
- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян* — Химия винилацетилена. Сообщение XLIII. Присоединение хлорметилловых эфиров к эфирам винилацетиленовых спиртов и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов 499
- Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян* — Новые производные 4-хинальдинола. Сообщение VIII. 6- и 8-Галогенопроизводные 3-(*p*-алкоксибензил)-4-хинальдинола 73
- М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. В. Аракелян* — Получение 2-диэтиламиноэтиловых эфиров замещенных γ -хлоркритилуксусных кислот 43
- В. В. Довлатян* — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение VIII. К вопросу синтеза γ -хлоркритиловых эфиров ароксид- и хлоруксусных кислот 471
- В. В. Довлатян, З. А. Гамбарян* — Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов. Сообщение V. К вопросу образования S-замещенных производных тиомочевны из α -хлорэфиров 565
- В. В. Довлатян, Д. А. Костанян* — Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов. Сообщение IV. Действие хлорметилирующей смеси на этиловые эфиры α -арилацетоуксусных кислот 559
- В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян* — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение IX. Синтез и гербицидные свойства алкиловых эфиров О-арокснацетилгликолевых кислот 475
- В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян* — К вопросу о направленности реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот 465
- Г. Е. Крбежян, Э. Г. Синамян, А. Н. Акопян* — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галогидопроизводных. Сообщение XV. Изучение совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом и винилиденхлоридом 145
- Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян* — Присоединение аминов к изопрену 31
- С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XX. Синтез и изучение циклической полимеризации дивинилацеталей *о*-, *м*-, *п*-хлорбензальдегидов, α -нафтольного альдегида и дивинилкетала бензофенона 51
- С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXII. Изучение способности алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации 151
- С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXVI. Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов 455
- С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXV. Изучение строения поли-

меров диметилвинилэтилкарбинола и механизмы их образования	347
<i>С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXVII. Исследование радикальной полимеризации диметилвинилэтилкарбинола в растворах	571
<i>С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян</i> — Синтез арилвинилэтилкарбинолов	159
<i>Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. Г. Калтахчян</i> — Окисление алкоксиметил-β-хлорааллилукусусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты	47
<i>Э. Г. Месропян, Э. Г. Калтахчян, М. Т. Дангян</i> — Синтез некоторых новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот	69
<i>А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян, А. А. Ароян</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение X. Синтез некоторых N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диалкилэтилендиаминов	407
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян</i> — Синтез некоторых аминозфиров 4-алкокси-3-метилбензойных кислот	483
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. З. Казарян, Э. А. Маркарян</i> — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIX. Некоторые аминозфиры 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот	175
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Н. Е. Акопян, Д. А. Герасимян, Л. Х. Хечумян</i> — Исследования в области производных п-алкоксисбензойных кислот. Сообщение XXI. Некоторые циклогексилалкиламиноалкиловые эфиры п-бутоксисбензойных кислот	163
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Н. О. Степанян</i> — Исследования в области производных п-алкоксисбензойных кислот. Сообщение XXII. α,β-Диметил-γ-метилпропил- и γ-дипропиламинопропиловые эфиры п-алкоксисбензойных кислот	365
<i>А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, Н. Е. Акопян</i> — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXVIII. N-Замещенные фурил-2-сукцинимиды	385
<i>А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение IX. N-(β-Индолилэтил)- и N-[(β-(5-метоксиндолилэтил))-изоиндолины	285
<i>А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, М. А. Багоян</i> — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XXV. β-Диалкиламиноэтиловые, α-метил-γ-диалкиламинопропиловые и β,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты	359
<i>О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова</i> — Исследования в области синтеза производных простых аминозфиров. Сообщение IV. Диалкиламиноэтиловые эфиры некоторых о-, м-алкоксисбензгидролов	271
<i>О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян</i> — Исследования в области производных аминокетонов. Сообщение II. α-Фенил-β-диалкиламино-2(3)-алкоксипропиофеноны	263
<i>А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. Сообщение XI. Метилированные в пиридиновом кольце β-карболины и их тетрагидропроизводные	87
<i>Л. В. Хажакян, А. В. Мхитарян, Г. Л. Григорян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. Сообщение XII. К вопросу о строении бензилиденгармина и некоторых его производных	181

Химическая технология

<i>Г. М. Айрапетян</i> — Выделение соединений молибдена из сильноокислых растворов, содержащих железо и кальций	581
<i>М. Г. Манвелян, К. А. Костанян, А. А. Маргарян</i> — Исследование ереванита как материала для стекловарения. Поведение ереванита при нагревании	291

- М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян* — Исследование состава твердой фазы при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра 589

Письма в редакцию

- С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян* — Взаимодействие аминов с диацетиленовыми спиртами 297
- С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян* — Взаимодействие спиртов с диацетиленовыми спиртами и гликолями 515

Информация

- В. Коротков* — К введению международной системы единиц в СССР 191

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

67

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ն. Տ. Վաղարամյան — Մետաղի բաշխումը էլեկտրոդի մակերևույթի վրա առկա չլուծվող հետքերով նստեցման պայմաններում	521
Ս. Լ. Մխիթարյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Հ. Հ. Զալբիլյան — Պերօքսիդ-ամին սխառնանքի՝ որպես պոլիմերացման ճյուղացիների հաբուցիչների ուսումնասիրությունը	527

Անօրգանական և ամալիտիկ բիմիա

Ս. Ն. Ավագյան, Ի. Ա. Կորապետյան — Քրոմի և երկաթի կոմպլեքսային միացությունները 1-դիմեթիլամինա-5-մեթիլհեքսագիներ-2, 3-դի-5-ի հետ	535
Հ. Դ. Բաբայան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Պ. Գուցաշյան, Է. Ա. Սալամյան — $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ սխառնման լուծելիության գիտադրամը 6- և 20° C-ում	539

Օրգանական բիմիա

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XLV: Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները (ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորումը վինիլացետիլենային սխառնանքում)	547
Վ. Վ. Դովլարյան, Դ. Ա. Կոստանյան — Քլորմեթոքսիմեթիլման առաջին և երկրորդ պրոդուկտների փոխարկումները: Հաղորդում IV: Քլորմեթիլոդ խառնուրդի ազդեցությունը α-սթիլացետաքսաթաթթուների էթիլէսթերների վրա	559
Վ. Վ. Դովլարյան, Զ. Հ. Ղաֆարյան — Քլորմեթոքսիմեթիլման առաջին և երկրորդ պրոդուկտների փոխարկումները: Հաղորդում V: α-Քլորմեթիլներից թիոմեթանյութի S-տեղակալված ածանցյալների առաջացման հարցի շուրջը	565
Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մոռյան — Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համասեղ պոլիմերացման բնագավառում: Հաղորդում XXV(1): Դիմեթիլվինիլէթիլիլկարբոնոլի առդիկալ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը լուծույթներում	571

Քիմիական անոմալիաներ

Դ. Մ. Հայրապետյան — Մոլիբդենի միացությունների անջատումը կալիում և երկաթ պարունակող ուժեղ թթվային լուծույթների ներկայությամբ	581
Ի. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաջարյան — Նեֆելինային սիենիտի և կծու նստույթի փոխազդեցությամբ առաջացած պինդ ֆազի բաղադրություն ուսումնասիրությունը	589
Հեղինակների ցանկ	601
Հղվածքների ցանկ	612

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Н. Т. Ваграмян</i> — Распределение металла на поверхности электрода при осаждении реверсивным током	521
<i>С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян</i> — Изучение перекисных систем как инициаторов полимеризации	527

Неорганическая и аналитическая химия

<i>С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян</i> — Комплексные соединения хрома и железа с 1-диметилэтино-5-метилгексадиен-2,3-олом-5	535
<i>Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян</i> — Диаграмма растворимости системы $\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C	539

Органическая химия

<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, А. В. Мушегян</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XLV. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов (ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка в винилацетиленовых системах)	547
<i>В. В. Довлатян, Д. А. Костинян</i> — Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов. Сообщение IV. Действие хлорметилирующей смеси на этиловые эфиры α -арилацетоуксусных кислот	555
<i>В. В. Довлатян, Э. А. Гамбарян</i> — Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов. Сообщение V. К вопросу образования S-замещенных производных тиомочевины из α -хлорэфиров	565
<i>С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXVII. Исследование радикальной полимеризации диметилвинилэтилкарбинола в растворах	571

Химическая технология

<i>Г. М. Айрапетян</i> — Выделение соединений молибдена из сильнокислых растворов, содержащих железо и кальций	581
<i>М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян</i> — Исследование состава твердой фазы при взаимодействии нефелинового сиенита с раствором едкого натра	589
Указатель авторов	607
Указатель статей	617