

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեռայան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրանյան, Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբագր.), Տ. Վ. Քրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ И НАУКА АРМЯНСКОЙ ССР ЗА 1920—1970 гг.

Прикладная химия и химическая технология на базе разнообразного местного сырья зародились в Армении с древнейших времен и успешно развивались до средних веков. Известно, что в этот период из Армении вывозились в ближние и дальние страны (Северный Кавказ, Месопотамия, Греция, Рим и др.) различные виды продукции и полуфабрикаты прикладной химии, химической технологии, кустарного производства (например, медь, серебро, знаменитая пурпурная краска «вордан кармир», ковры, стеклянные изделия) и другие материалы. Некоторым из них в других странах присвоили названия «армянская соль», «армянский камень».

В числе уцелевших и дошедших до нас двух десятков тысяч редчайших пергаментных рукописных книг, хранящихся в Матенадаранг (Ереван) и во многих крупнейших музеях мира, имеется значительное количество манускриптов, посвященных вопросам прикладной химии, химической технологии, описанию различных рецептов. Вызывают восхищение качество чернил и красок, которыми выполнены бесчисленные многокрасочные рисунки в этих манускриптах, их удивительная прочность, цветность с тончайшими переливами оттенков, свежесть.

Однако дальнейший расцвет науки, искусства и культуры Армении, достигших в средние века довольно высокого уровня развития, был приостановлен периодическими враждебными нашествиями и многовековым иноземным господством. Всякая культурная и научная деятельность на родине в силу существующих там социально-политических условий была исключена. Поэтому именно в зарубежных армянских колониях (в Индии, Голландии, Италии, России и др.) оказалось возможным развернуть прерванную культурно-научную деятельность, издавать книги (в том числе и первые книги по химии) и периодику, работать и творить армянским деятелям культуры, искусства и науки, в том числе и химикам (например, химик-органик с мировым именем Дж. Чамчян в Италии, кристаллохимик, геолог и минералог, член-корреспондент Российской императорской академии наук А. Арцруни в Германии, химик-аналитик профессор А. Абелянц в Швейцарии и др.).

Установление Советской власти в Армении не только спасло армянский народ от нависшей над ним опасности физического уничтожения, но и принесло ему подлинное национальное возрождение. Армения, где не было не только химической науки, но и химической (и вообще) промышленности, ни одного высшего учебного заведения, среднего химического училища, стала индустриально развитой республикой с мно-

гоотраслевой промышленностью, страной передовой науки. Химическая наука и промышленность заняли в республике одно из ведущих мест.

Первыми заводами, послужившими базой для развития химической промышленности Армении, были Ереванский (1927 г.) и Караклисский (ныне Кировакан, 1933 г.) карбидные заводы, послужившие основой для строительства завода хлоропренового каучука в Ереване и химического комбината в Кировакане, а позже—и других химических заводов. В быстром темпе друг за другом были построены Алавердский сернокислотный, Ереванский хромниксовый, шинный заводы, завод «Поливинилацетат», искусственного волокна и другие. Объем производства химической продукции увеличился в 1940—1950 гг. в 3,9, в 1950—1960 гг.—в 5,4 и в 1960—1970 гг.—в 3,8 раза. В настоящее время химическая промышленность республики по объему и ассортименту продукции занимает третье место в СССР (после РСФСР и Украины).

Химическая промышленность республики выпускает 160 видов многотоннажной продукции, в том числе соляную, серную, азотную, уксусную кислоты, каустическую соду, карбид и цианамид кальция, аммиак, медный купорос, поливинилацетат, хлоропреновый каучук, шины и резино-технические изделия, смолы, пластмассы, лаки и краски, искусственный шелк, стекловолокно, синтетический корунд, минеральные удобрения, гербициды, товары бытовой химии и более 750 наименований химических реактивов.

Технология производства многих видов продукции в крупном масштабе впервые в СССР осуществлена в нашей республике, причем многие виды производятся в пределах СССР только у нас. Продукция отгружается по 2500 адресам страны и в 20 зарубежных стран.

В новой пятилетке намечены широкие перспективы развития химической промышленности. Ее удельный вес в общем объеме промышленного производства республики неуклонно растет и в настоящее время составляет 13%.

Одновременно с промышленностью создавалась, расширялась и росла сеть химических научно-исследовательских институтов, кафедр и лабораторий, росли кадры квалифицированных химиков—ученых и инженеров.

Первые химические кафедры и лаборатории были организованы в Ереванском университете (1921 г.), а при ВСНХ-НК земледелия была организована сравнительно большая Центральная объединенная лаборатория. В 1930 г. химические кафедры и лаборатории были организованы в политехническом, медицинском, сельскохозяйственном и зоотехническо-ветеринарном институтах, при заводах, министерствах и т. д., позже—и в педагогическом институте. Создателями химических кафедр и вузовских лабораторий были вернувшиеся на родину профессора С. П. Гамбарян (органическая химия), А. Г. Иоаннисян (биохимия), Л. А. Ротиняц (физическая химия), П. Б. Калантарян (агрохимия), являющиеся также активными участниками планирования и развития химической промышленности республики, а также К. Г. Тер-Казарян (об-

щая и неорганическая химия), О. Акунян (аналитическая химия), У. Логосян (химическая технология) и другие.

Со второй половины 30-ых годов развитие химической науки вступило в новый период. В организованном в 1935 г. Армянском филиале ЛН СССР (АрмФАН) был создан химический институт, сумевший за сравнительно короткий срок укомплектовать состав работников за счет докторов и кандидатов наук и квалифицированных специалистов-исследователей и развернуть успешные исследования в главных разделах химии.

Особенно большим толчком для развития химической науки в республике явилась организация в 1943 г. Академии наук Армянской ССР, и вскоре после этого и многих исследовательских институтов. На базе значительно выросшего Химического института в 1957 г. были организованы институты органической и неорганической химии. В системе академии постепенно были созданы также институты тонкой органической химии, биохимии, лаборатория химической физики; вне системы академии—отраслевые институты: полимерных материалов (ВНИИполимер), горнометаллургический, камня и силикатов, полимерных клеев и др., а также многие крупные исследовательские ведомственные лаборатории с определенным профилем и проблемные лаборатории при вузах; четко определились и развились самостоятельные научные направления институтов и лабораторий.

Развитие научно-исследовательских работ в республике постоянно способствовало поднятию промышленного производства, вовлечению в химическую переработку все новых и новых запасов и видов сырья.

За 1920—1970 гг. химическими учреждениями республики получен целый ряд существенных теоретических и практических результатов в различных областях химической науки.

В области общей и неорганической химии и неорганической технологии проводились исследования рациональных путей переработки разнообразных вулканических силикатных материалов, глин, известняков, кварцитов, поваренной соли, магнезиевого, алюминиевого и медно-молибденового сырья, полиметаллических и содержащих редкие элементы руд, металлических и интерметаллических сплавов, комплексных соединений переходных металлов с ненасыщенными соединениями и др.

В области аналитической химии исследования проводились, главным образом, с целью создания точных, более чувствительных, прямых и быстрых методов анализа, аналитического охвата редких и рассеянных элементов.

В области физической химии проводились исследования силикатных и алюминиевых растворов, расплавленных стекол, по электрохимии молибдена, ванадия и вольфрама, гетерогенному катализу и кинетике, катализу и механизму жидкофазных и газовой химической реакций.

В области органической химии проводились исследования по химии ацетилена и его производных, дициандиамида, лактонов, четвертич-

ных аммониевых соединений, полимерных материалов, лекарственных препаратов и пестицидов.

Учеными республики издано около трех десятков учебников для вузов и монографий, часть которых переведена на иностранные языки, подготавливается русско-армянский химический словарь и Армянская советская энциклопедия, в которой активное участие принимают и химики.

Достигнутые за 50 лет результаты и постоянная забота КПСС и Советского правительства о развитии химии в стране и в нашей республике являются залогом того, что химики Армении с честью выполнят все постановления партии и правительства о создании материально-технической базы коммунизма в нашей стране.

В. Д. АЗАТЯН

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО  
ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

II. СИСТЕМА ОБОБЩЕННЫХ ЛИНЕЙНО НЕЗАВИСИМЫХ  
СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ

О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт  
комплексного электрооборудования

Поступило 24 III 1969

Получена обобщенная система симметризованных функций (СФ), которые могут быть использованы при решении многих задач в одноэлектронном приближении. Дается метод нахождения набора комплексно сопряженных функций в системе СФ. Даны правила соответствия СФ энергетическим уровням.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Группы совместного циклирования эквивалентных орбиталей, рассмотренные в предыдущих сообщениях [1,2], позволяют получить систему СФ, обладающих замечательными свойствами.

Прежде всего следует отметить, что система СФ является общеприменимой для решения принципиально любой задачи с одноэлектронным приближением. Применение СФ к молекулярным и кристаллическим системам приводит к предельно возможной степени упрощения задач, которое может быть достигнуто посредством методов теории групп. Однако в данном случае совершенно отпадает необходимость знания методов теории групп.

Система СФ в значительной степени упрощает нахождение молекулярных орбиталей систем, а во многих случаях сами СФ являются молекулярными орбиталями.

*1. Симметризованные функции и их свойства.* Как известно, при применении метода теории групп в области квантовой химии в основном все операции сводятся к симметризации исходных волновых функций, являющихся базисами соответствующего приводимого представления. Это фактически означает преобразование приводимого представления к неприводимым представлениям.

Согласно одному из методов [3], исходными уравнениями для симметризации волновых функций являются уравнения, которые для групп совместного циклирования [P] могут быть записаны в виде следующей системы:

$$\Phi_l^{(j)} = \frac{1}{g} \sum_{k=1}^g \chi_l^{(j)}(p_k) p_k \psi_l, \quad j, l = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где  $\psi_l$  — атомные орбитали (АО),  $N$  — число АО в данной системе,  $p_k$  и  $g$  — элементы операций и порядок групп  $[P]$ ,  $\chi_l^{(j)}(p_k)$  — характеры неприводимого представления с номером  $j$ ,  $l$  и  $k$  — номера АО и элементов операций, соответственно.

Для симметризации волновых функций с помощью системы уравнений (1) прежде всего необходимо определить все элементы операций группы  $[P]$ . Затем определяется полный набор преобразованных функций  $\psi_l$  под действием операций  $p_k$ ; определяются характеры приводимого и неприводимых представлений. Далее, с помощью известного уравнения

$$a_l = \frac{1}{g} \sum_k \chi_l(p_k) \chi_l^{(j)}(p_k), \quad (2)$$

(где  $\chi_l(p_k)$  — характеры приводимого представления) определяется состав (кратности) неприводимых представлений в приводимом; уравнение (2) фактически определяет, какие неприводимые представления могут быть реализованы и какие нет. Примерно такого рода, но более сложные расчеты, требуется проводить, когда применяется метод точечных групп. При наличии указавших данных уравнение (1) позволяет получить все базисные функции, принадлежащие реализованным неприводимым представлениям, причем не все они являются линейно независимыми; для подбора их требуется проводить другие операции.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы полностью избежать всех указанных операций по методам теории групп и уравнения (1) преобразовать так, чтобы указанные параметры групп сводились к двум параметрам: к числу подсистем ( $\alpha=1, 2, \dots, n$ ) эквивалентных орбиталей (ЭО) и к числу ЭО в каждой подсистеме.

Рассмотрим теперь некоторые важные свойства системы уравнений (1) и, исходя из них, получим систему обобщенных СФ.

Так как в (1)  $p_k$  ( $k=1, 2, \dots, g$ ) представляют собой элементы операций группы циклических перестановок эквивалентных орбиталей (группы совместного циклирования  $[P]$ ,  $[1, 2]$ ), то под действием этих операций любая атомная орбиталь  $\psi_l$  может изменяться в пределах данной подсистемы ЭО. Так, например, если орбиталь  $\psi_l$  принадлежит какой-либо подсистеме ЭО, скажем подсистеме  $(\psi_1, \psi_2, \psi_3)$ , то действие всех элементов  $p_k$  группы  $[P]$  на любую из этих орбиталей приводит только к этим же орбиталам  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ . Таким образом, в (1) вместо  $p_k \psi_l$  можно записать  $\psi_{\alpha l}$  и в каждой СФ при данном значении  $j$  под знаком суммы могут находиться АО, принадлежащие только какой-либо подсистеме ЭО. Иначе говоря, *всегда системы СФ распределяются по подсистемам ЭО и каждая СФ представляет собой линейную комбинацию ЭО данной подсистемы  $\alpha$* :

$$\sum_{k=1}^g \chi^{(j)}(p_k) p_k \psi_l = \sum_{l=1}^{N_\alpha} \chi^{(j)}(p_k) \psi_{\alpha l}; \quad \alpha = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Здесь  $N_\alpha$  — число ЭО в подсистеме  $\alpha$ .

Линейно независимая СФ, соответствующая данной подсистеме ЭО, в каждом реализованном неприводимом представлении (т. е.,  $j$  с кратностью, отличной от нуля) в конечном счете может встречаться один раз. Это может быть объяснено тем, что, согласно нашей теореме, порядок  $g$  группы  $[P]$  равен наименьшему общему кратному (н. о. к) чисел  $N_\alpha = g_\alpha$ , [2], где  $g_\alpha$  — порядок элементарных циклов  $P_{c\alpha}$ , составляющих  $[P]$ . Благодаря этому при преобразовании АО под действием  $p_k$  каждый цикл  $P_{c\alpha}$ , входящий в группу  $[P]$ , повторяется  $d_\alpha = g/N_\alpha$  раз [2]. Столько же раз повторяются характеры неприводимого представления этих циклов в пределах данного  $j$ . Это значит, что в уравнениях (1) в результате преобразований  $\psi_{\alpha l}$  под действием  $p_k$  для каждого значения  $j$  мы получаем  $N_\alpha$  одинаковых (или линейно зависимых) СФ. Таким образом, исходя из выражения (3), систему линейно независимых СФ мы можем записать в виде:

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{N_\alpha d_\alpha} \sum_{l=1}^{N_\alpha} \chi^{(j)}(p_k) \psi_{\alpha l}, \quad (4)$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, n; \quad s = 1, 2, \dots, N_\alpha.$$

Так как группа  $[P]$  абелева, то все характеры ее неприводимых представлений могут быть определены системой уравнений:

$$\chi^{(j)}(p_k) = e^{\frac{2\pi i}{g} (j-1)(k-1)}; \quad j, k=1, 2, \dots, g. \quad (5)$$

где  $g = N_\alpha d_\alpha$  — порядок группы  $[P]$ . В каждом ряду характеров реализованного неприводимого представления  $j$  определенная группа членов, соответствующая одному из элементарных циклов  $P_{c\alpha}$  группы  $[P]$  [2], повторяется  $d_\alpha = g/N_\alpha$  раз. Очевидно, что в пределах цикла повторения характеры могут иметь значения, идентичные таковым данного элементарного цикла  $P_{c\alpha}$ , т. е.

$$\chi^{(s)}(p_r) = e^{\frac{2\pi i}{g} (s-1)(r-1)}, \quad s, l = 1, 2, \dots, N_\alpha, \quad (6)$$

Таким образом, в системе уравнений (1)

$$\sum_{k=1}^g \chi^{(j)}(p_k) p_k \psi_l = d_\alpha \sum_{l=1}^{N_\alpha} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} (s-1)(l-1)} \psi_{\alpha l}; \quad (7)$$

$$\alpha = 1, \dots, n, \quad s = 1, \dots, N_\alpha$$

и, следовательно, согласно (4), полную систему линейно независимых СФ мы можем представить в следующей форме:

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{l=1}^{N_\alpha} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} (s-1)(l-1)} \psi_{\alpha l}, \quad (8)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 1, \dots, N_\alpha$$

Эту систему уравнений удобно записать в виде:

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{l=0}^{N_\alpha-1} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}, \quad (9)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1).$$

Здесь первая АО будет с нулевым номером ( $\psi_{\alpha 0}$ ). Нетрудно проверить, что в (9) все СФ являются линейно независимыми; их число равно числу АО, т. е.,  $N = \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha$ . Если считать, что все  $\psi_{\alpha l}$  ортонормированы, то система нормированных СФ будет иметь вид:

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{l=0}^{N_\alpha-1} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}, \quad (10)$$

$$\alpha = 1, \dots, n, \quad s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1).$$

Однако не всегда мы можем считать  $\psi_{\alpha l}$  ортонормированными. Во всяком случае, пренебрежение неортогональностью орбиталей соседних атомов не всегда возможно. Вообще этот вопрос нужно решать в каждом конкретном случае особо. Так, например, когда мы имеем регулярную молекулярную систему с чередующимися эквивалентными атомами, то, если пренебречь неортогональностью несоседних атомов (что практически возможно), тогда (как будет показано в следующем сообщении) коэффициент нормировки в (10) будет иметь значение

$$C_N = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha} (1 + 2\delta_{2s})}, \quad (11)$$

где

$$\delta_{2s} = \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} \int \psi_{\alpha l}^* \cdot \psi_{\alpha(l\pm 1)} d\tau. \quad (12)$$

Согласно уравнению (10), характеризующими параметрами СФ являются эквивалентные атомные орбитали, число подсистем ЭО ( $\alpha=1, \dots, n$ ) и число ЭО в каждой подсистеме. Других параметров нет. Применение любых групп, в том числе точечных и циклических, соответствующих данной задаче, в конечном счете в явной или неявной форме должно привести к приведенной системе СФ. Это означает, что с получением приведенных СФ во многих случаях задача методов теории групп исчерпы-

вастья; для дальнейшего применения системы СФ (10) уже не требуется даже знания методов теории групп.

Следует отметить, что система СФ (10) является справедливой для любого типа молекул. В предельном случае, когда молекула из  $N$  атомов не обладает симметрией и, следовательно, не имеется ЭО, то, согласно (10), такая молекула будет иметь  $N$  СФ и каждая будет идентична с АО.

В уравнении (10)  $s = 0, 1, \dots, N_\alpha - 1$  представляет собой номера неприводимых представлений элементарного цикла, соответствующего подсистеме  $\alpha$ . Как отмечалось, каждому значению отвечает единственная СФ; это значит, что каждому неприводимому представлению соответствует одно значение энергии. Следовательно,  $s=0, 1, \dots, (N_\alpha-1)$  являются также номерами энергетических уровней рассматриваемого электрона в молекуле или кристалле.

Таким образом, в пределах данной подсистемы  $\alpha$  все  $N_\alpha$  СФ принадлежат различным неприводимым представлениям. Значит, одно из свойств СФ состоит в том, что матричные элементы оператора скалярной физической величины равны нулю для СФ, принадлежащих различным значениям  $s$ :

$$\int \Phi_{\alpha s}^* L \Phi_{\alpha s'} d\tau = 0, \quad s \neq s', \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (13)$$

Здесь  $L$ —оператор любой скалярной физической величины, в частности оператор Гамильтона и единичный оператор. Выражение (13) вытекает из известной теоремы подбора матричных элементов.

**2. Комплексно сопряженные СФ.** В приведенные рассуждения должна быть введена существенная поправка, если в системе СФ встречаются такие функции, которые комплексно сопряжены с другими. А в определенных условиях, действительно, среди СФ обязательно должен встречаться набор таковых.

В уравнении (10) величина  $2\pi s/N_\alpha$  ( $s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)$ ) может изменяться от нуля почти до  $2\pi$ ; поэтому, по известным причинам,  $e^i$  и  $N_\alpha$  делится на 2 и 3, то все значения

$$e^{\frac{2\pi i s}{N_\alpha}} = \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} + i \sin \frac{2\pi s}{N_\alpha}, \quad s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)$$

в I и II четвертях по возрастающему порядку  $s$  (за исключением значения, соответствующего  $s=0$ ) должны быть комплексно сопряжены с таковыми III и IV четвертой по убывающему порядку  $s$ . Соответственно с этим в системе СФ (10) в указанных условиях комплексно сопряженными должны быть  $\Phi_{\alpha 1} - \Phi_{\alpha N_\alpha}$ ,  $\Phi_{\alpha 2} - \Phi_{\alpha(N_\alpha-1)}$ ,  $\Phi_{\alpha 3} - \Phi_{\alpha(N_\alpha-2)}$  и т. д. Например, для  $N_\alpha = 4$ , согласно (10), мы имеем:

$$\Phi_{00} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{00} + \psi_{01} + \psi_{02} + \psi_{03}),$$

$$\Phi_{01} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{00} + e^{\frac{\pi i}{2}} \psi_{01} - \psi_{02} + e^{\frac{3\pi i}{2}} \psi_{03})$$

$$\Phi_{02} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{00} - \psi_{01} + \psi_{02} - \psi_{03}),$$

$$\Phi_{03} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{00} + e^{\frac{3\pi i}{2}} \psi_{01} - \psi_{02} + e^{\frac{\pi i}{2}} \psi_{03}).$$

Как видно, в этой системе  $\Phi_{01}$  действительно является комплексно сопряженным с  $\Phi_{03}$ .

Как известно, каждая пара комплексно сопряженных функций в немагнитном поле должна быть отнесена к одному и тому же энергетическому уровню, т. е. она соответствует двукратно вырожденному представлению; а по теореме подбора матричных элементов [4], матричные элементы оператора скалярной физической величины отличны от нуля для одинаковых членов системы функций одного и того же вырожденного неприводимого представления. Для рассматриваемого случая это значит, что

$$\int \Phi_{\alpha s}^{(l)} L \Phi_{\alpha s'}^{(l)} d\tau = \text{const} \cdot \delta_{ss'}, \quad s \neq s', \quad \delta_{ss'} = \begin{cases} 1, & \text{СФ } l, j \text{ компл. сопрж.} \\ 0, & \text{СФ } l, j \text{ не компл. сопрж.} \end{cases} \quad (14)$$

Как мы увидим в дальнейшем, эти свойства СФ значительно упрощают их распределение по неприводимым представлениям (по энергетическим уровням).

### 3. Правила распределения СФ по неприводимым представлениям.

При нахождении системы СФ для данной задачи обычной процедурой метода теории групп каждая СФ автоматически относится к определенному неприводимому представлению. В нашей же обобщенной системе СФ нет явных признаков их принадлежности каким-либо представлениям. Между тем, для использования СФ в составлении и определении молекулярных орбиталей, кэсдиагонализации вековых определителей и т. д. необходимо знать их распределение по неприводимым представлениям. Это распределение СФ можно произвести, не прибегая к существующей процедуре методов теории групп, а исходя лишь из некоторых свойств СФ. В этой процедуре распределения фактически ничего не связано с методом теории групп, разумеется, кроме ее обоснования и использования некоторой терминологии. Сперва мы рассмотрим более общее положение, из которого вытекает простое правило.

Первой процедурой метода СФ является определение по формуле (10) системы СФ для данной молекулы и, следовательно, всех коэффициентов атомных орбиталей:

$$e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} s i}, \quad s, l = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1). \quad (15)$$

Для распределения СФ по представлениям, определим также коэффициенты

$$e^{\frac{2\pi i}{g}jk}, \quad j, k = 0, 1, \dots, (g-1), \quad (16)$$

где  $j$  — номера неприводимых представлений групп  $[P]$  и  $g$  — их порядок, равный н. о. к. чисел ЭО ( $N_\alpha$ ) в подсистемах  $\alpha = 1, \dots, n$ . Так как совокупности всех значений в системах (16) и (15) являются характеристиками неприводимых представлений группы  $[P]$  и ее составляющих элементарных циклов  $P_{ca}$ , соответственно, то, как было отмечено, коэффициенты (15) для каждого значения  $s$  и  $\alpha$  обязательно должны входить в ряд (16) с каким-либо значением  $j$  и периодически повторяться  $d_\alpha = g/N_\alpha$  раз.

Значения  $j$  рядов (16), где нет такого периодического повторения коэффициентов являются представлениями, которые не реализуются (кратность по формуле (2) равна нулю), а повторяемость коэффициентов (15) для данных значений  $s$  и  $\alpha$  в каком-либо ряду (16) с номером  $j$  указывает принадлежность соответствующей СФ этому представлению.

Для примера рассмотрим молекулярную систему, состоящую из 9 АО, распределенных в трех подсистемах по  $N_1=2, N_2=3, N_3=4$  ЭО (эта система подробно была рассмотрена в [1,2]). Согласно системе уравнений (10),

$$\begin{aligned} \Phi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{10} + \psi_{11}); & \Phi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{10} - \psi_{11}), \\ \Phi_{20} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{20} + \psi_{21} + \psi_{22}), & \Phi_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{20} + x^4\psi_{21} + x^8\psi_{22}), \\ \Phi_{22} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{20} + x^8\psi_{21} + x^4\psi_{22}), \\ \Phi_{30} &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{30} + \psi_{31} + \psi_{32} + \psi_{33}), \\ \Phi_{31} &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{30} + x^3\psi_{31} + x^6\psi_{32} + x^2\psi_{33}), \\ \Phi_{32} &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{30} - \psi_{31} + \psi_{32} - \psi_{33}), \\ \Phi_{33} &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{30} + x^6\psi_{31} + x^9\psi_{32} + x^3\psi_{33}). \end{aligned}$$

Здесь  $x = e^{\frac{\pi i}{6}}$ .

Из приведенных коэффициентов составим таблицу следующего вида:

Таблица 1

		$\alpha = 1$		$\alpha = 2$			$\alpha = 3$					
		0	1	0	1	2	0	1	2	3		
$s$	$l$											
0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	1	-1	1	$x^4$	$x^8$	1	$x^3$	$x^6$	$x^9$		
2	0	...	...	1	$x^8$	$x^4$	1	-1	1	-1		
3	0	...	...	...	...	...	1	$x^9$	$x^6$	$x^3$		

Далее, исходя из выражения (16), которое для данного примера примет вид:  $e^{\frac{2\pi i}{g} jk} = e^{\frac{2\pi i}{12} jk} = x^{jk}$ ,  $k, j = 0, 1, \dots, 11$ , (где  $g = \text{н. о. к.}, N_1, N_2, N_3 \equiv D(2, 3, 4) = 12$ , составим подобную таблицу коэффициентов:

Таблица 2

$j \backslash k$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	$x$	$x^2$	$x^3$	$x^4$	$x^5$	$x^6$	$x^7$	$x^8$	$x^9$	$x^{10}$	$x^{11}$
2	1	$x^2$	$x^4$	$x^8$	$x^6$	$x^{10}$	1	$x^2$	$x^4$	$x^8$	$x^6$	$x^{10}$
3	1	$x^3$	$x^6$	$x^9$	1	$x^3$	$x^6$	$x^9$	1	$x^3$	$x^6$	$x^9$
4	1	$x^4$	$x^8$	1	$x^4$	$x^8$	1	$x^4$	$x^8$	1	$x^4$	$x^8$
5	1	$x^5$	$x^{10}$	$x^2$	$x^9$	$x$	$x^6$	$x^{11}$	$x^4$	$x^9$	$x^2$	$x^7$
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
7	1	$x^7$	$x^2$	$x^9$	$x^4$	$x^{11}$	$x^8$	$x$	$x^8$	$x^3$	$x^{10}$	$x^5$
8	1	$x^8$	$x^4$	1	$x^8$	$x^4$	1	$x^8$	$x^4$	1	$x^8$	$x^4$
9	1	$x^9$	$x^6$	$x^3$	1	$x^9$	$x^6$	$x^3$	1	$x^9$	$x^6$	$x^3$
10	1	$x^{10}$	$x^8$	$x^6$	$x^4$	$x^2$	1	$x^{10}$	$x^8$	$x^6$	$x^4$	$x^2$
11	1	$x^{11}$	$x^{10}$	$x^9$	$x^8$	$x^7$	$x^6$	$x^5$	$x^4$	$x^3$	$x^2$	$x$

Сопоставление этих таблиц показывает, что коэффициенты АО СФ  $\Phi_{10}$  и  $\Phi_{11}$  периодически повторяются в таблице 2 при  $j = 0$  и  $j = 6$ ; коэффициенты  $\Phi_{20}$ ,  $\Phi_{21}$  и  $\Phi_{22}$  — при  $j = 0$ ,  $j = 4$ ,  $j = 8$ ; коэффициенты  $\Phi_{30}$ ,  $\Phi_{31}$ ,  $\Phi_{32}$  и  $\Phi_{33}$  — при  $j = 0$ ,  $j = 3$ ,  $j = 6$  и  $j = 9$ , соответственно; следовательно, эти СФ относятся к указанным неприводимым представлениям. Все остальные значения  $j$  не могут быть реализованы.

Следует отметить, что здесь не важно абсолютное значение номера неприводимых представлений  $j$ , к которому относятся СФ; важно знать, какие СФ относятся к какому-либо  $j$ .

Если коэффициенты рядов таблицы 1 (или подобных ей таблиц для других СФ) для различных  $\alpha$  идентичны коэффициентам некоторых рядов таблицы 2 (или ей подобных таблиц) или периодически повторяются в них, то ясно, что эти коэффициенты в пределах одной и той же таб-

лицы  $I$  должны быть или идентичны между собой или же одни периодически должны повторяться в других. Очевидно, что это свойство должно относиться к любой системе СФ.

Из приведенных результатов обсуждения вытекает следующее важное правило:

Если в СФ совокупности коэффициентов  $e^{\frac{2\pi i s l}{N_\alpha}}$  кратны для различных подсистем  $\alpha = 1, 2, \dots, n$  (т. е. либо они идентичны, либо одни периодически повторяются в других), то все они относятся к одному и тому же неприводимому представлению (иначе говоря, их можно обозначать одним и тем же номером). Например, все СФ типа  $\Phi_{\infty}$  данной системы должны быть отнесены к одному представлению, так как их коэффициенты или идентичны, или же одни периодически повторяются в других. То же самое можно сказать относительно антисимметричных функций ( $\Phi \approx \psi_1 - \psi_2$ ,  $\Phi \approx \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 - \psi_4$  и т. д.) данной системы. Таким образом, для распределения СФ по неприводимым представлениям (по номерам) нет необходимости проводить всю вышеописанную процедуру, связанную с таблицей 2 (или с подобными ей таблицами); достаточно знать систему СФ и коэффициенты их АО.

Из этого правила как частный случай следует другое важное правило. Если молекула или кристалл состоит из нескольких подсистем с одинаковыми ЭО, т. е.  $N_1 = N_2 = \dots = N$ , то каждому из  $N$  неприводимых представлений будет принадлежать  $N$  СФ, отобранных из каждой подсистемы по одной функции с одинаковым номером  $s$ . Это правило особенно важно для рассмотрения кристаллических систем.

Распределение СФ по номерам  $j$  позволяет использовать теорему подбора матричных элементов

$$\int \Phi_{\alpha s}^{(j)} L \Phi_{\beta s'}^{(l)} d\tau = \text{const} \cdot \delta_{ij}, \quad \alpha \neq \beta, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq 0 \end{cases} \quad (17)$$

где  $L$  — оператор скалярной физической величины;  $\alpha, \beta$  — номера подсистем ЭО,  $i$  и  $j$  — номера неприводимых представлений и  $s', s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)$ . Согласно (17), каждому номеру  $j$  будет соответствовать один субопределитель векового уравнения.

Применение выражения (17) для квазидиагонализации векового определителя при расчете рассмотренной молекулы приводит к следующему результату:  $(9 \times 9) = (3 \times 3) (2 \times 2) 4(1 \times 1)$ . Согласно приведенному правилу распределения СФ, к субопределителю  $(3 \times 3)$  относятся три СФ:  $\Phi_{10}$ ,  $\Phi_{20}$ ,  $\Phi_{30}$ ; к субопределителю  $(2 \times 2)$  относятся  $\Phi_{11}$  и  $\Phi_{22}$ . Все остальные СФ относятся к четырем одномерным субопределителям.

В приведенном примере распределения СФ по номерам  $j$  не учитывалось наличие в системе СФ комплексно сопряженных функций. Однако всегда до или после приведенных процедур мы должны по описанному правилу определить состав комплексно сопряженных функций. Как было отмечено, каждая пара комплексно сопряженных СФ относит-

ся к двукратно вырожденному представлению. Следовательно, согласно (14), все такие пары образуют субопределители второго порядка.

Для рассмотренного примера функции  $\Phi_{21}-\Phi_{22}$ ,  $\Phi_{31}-\Phi_{33}$  являются комплексно сопряженными. Следовательно, квазидиагонализированный вековой определитель для этого примера будет иметь другой вид, а именно:  $(9 \times 9) = (3 \times 3) 3(2 \times 2)$ .

## ՀԱՄԱԶԱՓԱՑՎԱԾ ՖՈՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ, ՆՐԱ ԿԻՐԱԹՈՒՄԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

II. ԳԾԱՅԻՆ ԱՆԿԱՆ ՀԱՍՏԱՓԱՑՎԱԾ ՖՈՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ԸՆԴՀԱՆՐԱՑՎԱԾ ՄԻՍՏԵՄԸ

Հ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ք փ ք ւ ւ մ

*Ստացված է համաչափացված ֆունկցիաների ընդհանրացված մի սխեմեմ, որը կաբող է կիրսուվել քվանտային քիմիայի շատ խնդիրներ, միէլեկտրոնային մոտավոր հաշվով լուծելու մեջ:*

*Տրված է համաչափացված ֆունկցիաների կոմպլեքսային ղուգորդված շարքի գտնելու մեթոդը:*

*Ցույց է տրված համաչափացված ֆունկցիաների ըստ էներգետիկ մակարդակի բաշխման օրինաչափությունը:*

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Давтян, Ф. В. Макордей, ЖФХ, 41, 2321 (1967).
2. О. К. Давтян, В. Е. Клименко, Ф. М. Макордей, Арм. хим. ж., 23, 775 (1970).
3. О. К. Давтян, ЖФХ, 39, 108 (1960).
4. О. К. Давтян, Квантовая химия, Изд. «Высшая школа», Москва, 1962, стр. 302.

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНОЙ *d*-ХАРАКТЕРИСТИКОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНОГО СОСТАВА

О. К. ДАВТЯН, Э. Г. МИСЮК, Н. Ф. СЕМИЗОРОВА и А. Н. СОФРОНКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт  
 комплексного электрооборудования.

Поступило 10 IV 1969

Исследована структура никель-алюминиевых катализаторов переменного состава рентгенографическим и электронографическим методами; установлено, что они представляют собой твердые растворы, постоянная кристаллической решетки которых изменяется в зависимости от содержания алюминия и имеет минимальное значение при 1 ат. % алюминия. На основе результатов химического анализа сделано заключение, что наряду с внедрением алюминия в никель происходит также поглощение кислорода, количество которого растет с увеличением содержания алюминия до 7,5 ат. %, а затем остается неизменным.

Каталитическая активность катализатора в реакции жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты зависит от его состава и определяется величиной постоянной кристаллической решетки поверхностного слоя,  $a_{\text{пов}}$ . В зависимости от состава катализатора наблюдается симбатная зависимость между величиной поверхностной *d*-характеристики катализатора, рассчитанной на основе  $a_{\text{пов}}$ , и величиной смещения его потенциала в процессе гидрирования, характеризующей активность катализатора.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

В работе [1] излагается несколько новый подход к объяснению каталитической активности переходных металлов.

Введенное Полингом понятие *d*-характеристики как константы, характеризующей природу переходного металла, видоизменено в том смысле, что для каждого переходного металла *d*-характеристика рассматривается не как постоянная величина, а как зависящая от его структуры (а именно, изменения постоянной кристаллической решетки) и дисперсности. В связи с этим вводится понятие дифференциальной поверхностной *d*-характеристики, которая может иметь разное значение на отдельных участках поверхности катализатора и определять тем самым разную активность активных центров.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния изменения постоянной кристаллической решетки (а поэтому и *d*-характеристики) на каталитическую активность никель-алюминиевых катализаторов в реакции гидрирования малеиновой кислоты. Чтобы установить связь между каталитической активностью и *d*-характеристикой можно использовать зависимость между радиусом *r* одинарной связи атомов в кристалле и *d*-характеристикой  $\delta$ , полученную Полингом [2] для пе-

переходных металлов. Для металлов первого переходного периода она имеет следующий вид:

$$r = 1,825 - 0,043z - (1,6 - 0,1z)\delta, \quad (1)$$

где  $z$  — число электронов сверх оболочки аргона. Изменение параметра кристаллической решетки  $a$  является следствием изменения  $r$ , благодаря чему по данным изменения  $a$  может быть вычислено  $r$  и, следовательно,  $\delta$ .

#### *Приготовление катализаторов, методики исследования*

Для приготовления системы Ni—Al различного состава использовались основная углекислая соль никеля и азотнокислая соль алюминия марки «ч. д. а.». Соотношение их варьировалось таким образом, чтобы содержание алюминия составляло 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 ат. %. Навеска соли алюминия растворялась в таком количестве воды, чтобы при обработке соответствующего количества соли никеля образовалась однородная кашица. После сушки смеси солей разлагались в электропечи на воздухе при  $600^\circ$  в течение 2 часов, а затем восстанавливались в токе водорода в течение 5—7 часов при  $600^\circ$ . Порошки растирались в ступке и просеивались через сито № 004.

Полученные катализаторы разного состава исследовались различными методами: определялась их структура рентгенографическим и электронографическим методами, производился количественный анализ химическим путем, исследовалась каталитическая активность в реакции гидрирования малеиновой кислоты.

Рентгенографические исследования производились методом порошка на установке УРС-60 на трубка с железным антикатодом в камере РКД, напряжение составляло 40 кВ, ток—8 мА, время экспозиции—6 часов. Использовалась пленка типа XX, осуществлялась ее асимметричная закладка. Промер расстояний между соответствующими отражениями производился на микроскопе МИР-12. Идентификация рентнограмм производилась с помощью микрофотометра МФ-4. На основе рентгенографических исследований вычислялась постоянная кристаллической решетки всех образцов катализатора и по формуле Селякова-Шеррера [3] определялась дисперсность.

Электронографическое исследование образцов проводилось по известной методике [4] на электронографе ЭГ-100М при напряжении 40 кВ, что соответствует длине волны  $\lambda_0 = 0,0599\text{Å}$ . Поскольку пробы разные образцы находились в стрессованном состоянии и имели довольно-гладкую поверхность, последняя подвергалась травлению азотной кислотой (с последующей промывкой дистиллированной водой). Исследуемый образец устанавливался почти параллельно лучу. Расчет межплоскостных расстояний  $d$  производился по формуле:

$$d \cdot D = 2L\lambda, \quad (2)$$

где  $D$  — диаметр кольца на фотопластинке, мм;  $\lambda$  — длина волны при соответствующем напряжении, Å;  $L$  — расстояние от объекта до фотопластинки, равное 640 мм.

Промер линий на электронограммах производился с помощью микроскопа МИР-12. Для вычисления дисперсности образцов по данным электронографического исследования использовалась формула:

$$\varepsilon = \frac{L \cdot \lambda}{\frac{1}{2} \Delta l}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  — размер кристаллов,  $\Delta l$  — ширина линии на электронограмме.

Количественный химический анализ образцов проводился следующим образом. Никель определялся по Чуфазву [5] и трилонометрическим методом с индикатором мурекоидом [6], алюминий — только трилонометрическим методом в присутствии индикатора хромогена черного ЕТ-00 [7].

Исследование каталитической активности катализатора проводилось по методу жидкофазного гидрирования Сокольского. В качестве гидрируемого вещества использовалась малеиновая кислота. Гидрирование проводилось при  $18^\circ$  в 0,1 *n* растворе КОН и скорости качания «утки» 450—500 колебаний в минуту. Поскольку ставилась задача определения относительной активности катализаторов в зависимости от содержания в них алюминия, необходимо было исключить влияние побочных факторов. Таким фактором, в частности, является адсорбция на катализаторе продуктов гидрирования малеиновой кислоты, обуславливающая медленную последующую адсорбцию водорода. Поэтому гидрирование проводилось не в стационарных условиях, обеспечивающих непрерывное пополнение водорода на поверхности из газовой фазы, а за счет водорода, предварительно хемосорбированного на катализаторе. Наряду с потенциометрическим методом был проведен контроль процесса гидрирования количественным анализом малеиновой кислоты йодометрическим методом. Так как процесс гидрирования протекал очень быстро и, кроме того, необходимо было сохранить идеальность условий в обоих методах, количество негидрировавшего вещества в разные промежутки времени определялось в отдельных пробах. Во всех случаях навеска катализатор составляла 1 г, малеиновой кислоты — 0,4 г, объем электролита — 100 мл.

### Полученные результаты и их обсуждение

Результаты исследования состава и структуры образцов приведены в таблице. В столбце 1 приводится концентрация алюминия в исходной смеси в ат. %. Фактическое содержание компонентов в вес. %, установленное химическим анализом, приводится в 2 и 3 столбцах. В 4 столбце указана концентрация алюминия в ат. %, вычисленная на основе дан-

Таблица

$C_{Al}$ , ат. %	Химический анализ			Рентгенограф. метод				Электроннографич. метод			
	$C_{Ni}$ , вес. %	$C_{Al}$ , вес. %	$C_{Al}$ , ат. %	$\theta^\circ$	$a, \text{Å}$	$\beta, \text{мм}$	$\epsilon, \text{Å}$	$r, \text{мм}$	$a, \text{Å}$	$\Delta l, \text{мм}$	$\epsilon, \text{Å}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	—	—	—	70,5	3,528	0,93	210	35,8	3,526	—	—
0,5	99,87	0,23	0,50	72,1	3,527	0,95	210	36,5	3,463	1,02	50,2
1,0	97,53	0,43	0,96	73,1	3,492	0,81	240	37,1	3,420	0,99	52,2
2,5	94,63	1,03	2,37	72,2	3,512	1,03	190	36,2	3,494	0,83	62,0
5,0	87,03	2,11	5,06	72,3	3,515	0,90	220	35,9	3,524	0,75	69,0
7,5	82,18	3,13	7,64	72,1	3,520	0,89	220	35,4	3,580	0,74	69,0
10,0	80,95	4,17	10,04	71,0	3,540	1,06	180	35,2	3,591	0,70	73,0

ных тригонометрического метода анализа. На основе рентгенографических данных рассчитаны постоянная кристаллической решетки (6 столбец) и дисперсность (8 столбец). Данные электронографического исследования приведены в столбцах 9—12. Результаты определения каталитической активности образцов изображены на рисунке 1а и б. На рисунке 1а приведены кривые изменения потенциала образцов разного состава от времени гидрирования на них малеиновой кислоты, а на рисунке 1б—кривые изменения количества малеиновой кислоты от времени гидрирования на трех образцах, содержащих 0; 7,5 и 10 ат. % Al.

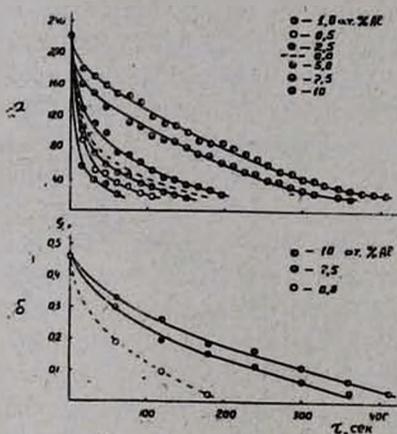


Рис. 1. Изменение со временем; а—потенциала катализатора; б—концентрации малеиновой кислоты. Обозначения кривых соответствуют содержанию алюминия.

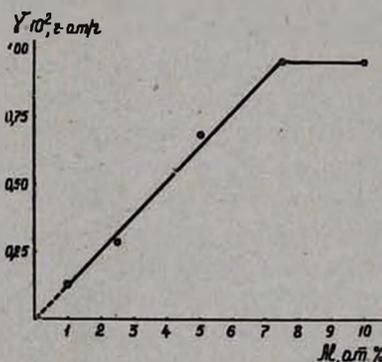


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода в никель-алюминиевых катализаторах от концентрации в них алюминия.

Сопоставление столбцов 1 и 4 показывает, что почти не наблюдается отклонения фактического содержания алюминия от задаваемого. Весовые соотношения компонентов, как видно из 2 и 3 столбцов, в сумме не составляют 100%, за исключением данных на 2 строке. По мере уве-

личения содержания алюминия отклонение от 100% становится все большим. Этот факт мы объясняем тем, что введение алюминия способствует хемосорбции кислорода, возрастающей с ростом его содержания. Если на основе указанного отклонения суммы компонентов от 100% рассчитать содержание предполагаемого кислорода в долях прамм-атома на грамм катализатора в зависимости от количества алюминия в нем, то получается зависимость, представленная на рисунке 2. Как видим, содержание кислорода прямо пропорционально количеству алюминия в никеле до значения 7,5 ат. % Al, после чего оно остается неизменным. Прямая проходит через начало координат, свидетельствуя о том, что при отсутствии алюминия в никеле кислород не хемосорбируется. Расчет показывает, что на один атом алюминия в интервале концентраций его 1—7,5 ат. % приходится 8 атомов кислорода. Обнаруженный факт хемосорбции столь значительного количества кислорода очень важен. Он объясняет изменение внешнего вида образцов с ростом содержания алюминия и будет рассматриваться в дальнейшем при обсуждении ряда свойств изучаемой системы.

Рентгенограммы всех образцов четко указывают на то, что с изменением состава образцов происходит изменение межплоскостных расстояний никеля; нет данных о наличии фаз окиси никеля и окиси алюминия. Расчет постоянной кристаллической решетки показал (см. табл.), что в зависимости от исходного содержания алюминия постоянная решетки вначале уменьшается, достигая минимума при  $C_{Al}^* = 1,0$  ат. %, затем начинает увеличиваться, несколько превышая при  $C_{Al}^* = 10,0$  ат. % постоянную решетки чистого никеля. Факт изменения постоянной решетки никеля свидетельствует об образовании твердых растворов никеля с алюминием. Согласно литературным данным [8,9], следовало ожидать плавного уменьшения постоянной решетки с ростом содержания алюминия до 10 ат. %. Между тем, полученные данные показывают, что наблюдается минимум, соответствующий 1 ат. % Al. Это можно объяснить кинетическими затруднениями при взаимодействии твердых фаз. Увеличение концентрации алюминия на поверхности зерен никеля может препятствовать его внедрению с образованием твердого раствора. В данном случае не исключено также влияние кислорода, который присутствует в катализаторе. Таким образом, нельзя четко установить, является ли показателем расширения решетки внедрение алюминия в междоузлия (а не замещение атома никеля в узлах) или хемосорбция кислорода. При этом надо учесть тот факт, что при наличии в системе больше 7,5% ат. Al, когда постоянная решетки системы приближается к таковой чистого никеля, содержание кислорода уже не увеличивается, решетка никеля как бы предельно насыщена им.

Приведенные соображения остаются в силе и при интерпретации данных электронографического исследования. Изменение структуры поверхностного слоя исследуемых образцов имеет такой же ход с возрастанием концентрации алюминия, как и в объеме, но в этом случае он

выражен более резко (см. рис. 3). Более резкое уменьшение и возрастание постоянной решетки на поверхности образцов объясняется более резким изменением концентрации алюминия на поверхности. Факт столь резкого отличия структуры поверхностного слоя от объемных является очень важным для теории катализа и будет нами рассмотрен ниже.

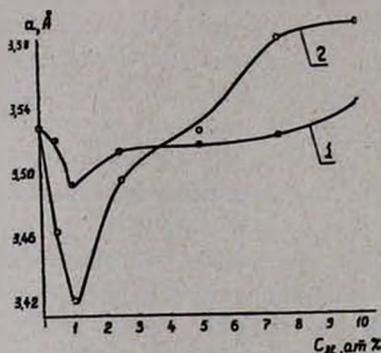


Рис. 3. Изменение постоянной кристаллической решетки никель-алюминиевых катализаторов в зависимости от содержания алюминия по данным: 1—рентгенографического; 2—электронографического исследований.

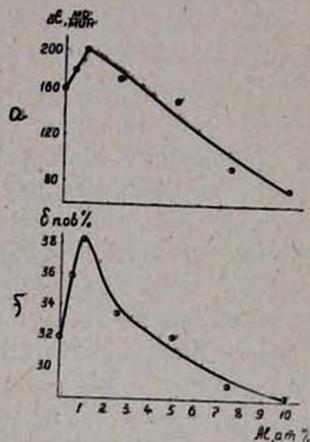


Рис. 4. Зависимость от содержания алюминия в никель-алюминиевых катализаторах: а—скорости изменения их потенциала за первую минуту в процессе гидрирования малеиновой кислоты; б—поверхностной  $d$ -характеристики образцов, рассчитанной по формуле (1).

Каталитическая активность образцов, как отмечалось, изучалась в реакции гидрирования малеиновой кислоты за счет хемосорбированного заранее на них водорода. Несмотря на то, что образцы хранились в атмосфере водорода, исходные потенциалы у них низкие, 120 мВ по отношению к нормальному водородному электроду. Это указывает на наличие небольшого числа центров адсорбции водорода. В данном случае, по-видимому, сказывается наличие в образцах прочно связанного кислорода. Характерно, что изменение его содержания не влияет на потенциал образцов при хемосорбции водорода. Смещение потенциала всех образцов, независимо от содержания в них алюминия, происходит в процессе гидрирования на 200 мс, но с различной скоростью для разных образцов (см. рис. 1а). Эта скорость изменения потенциала фактически равна скорости гидрирования малеиновой кислоты, как это следует из сопоставления кривых для одних и тех же образцов на рисунках 1а и б. Из рисунка 1а следует, что скорость гидрирования изменяется почти на порядок в зависимости от состава образцов. На рисунке 4а

представлена зависимость скорости изменения потенциала за первую минуту при гидрировании малеиновой кислоты на образцах разного состава. С изменением состава это отношение проходит через максимум, соответствующий наличию 1 ат. % Al в образце, а потом резко падает. Ход этой зависимости антибатен ходу изменения постоянной кристаллической решетки поверхностного слоя образцов. Полученные данные объясняются на основе представлений, приведенных в [1], т. е. основываясь на понятии поверхностной дифференциальной  $d$ -характеристики катализатора. Последняя должна зависеть от дисперсности катализатора и величины постоянной кристаллической решетки.  $d$ -Характеристика в зависимости от дисперсности образцов с изменением их состава практически не меняется. В связи с этим поверхностная  $d$ -характеристика будет зависеть только от величины постоянной решетки. Расчет поверхностной  $d$ -характеристики по уравнению (1) на основе электронографических данных (а) позволил получить зависимость, приведенную на рисунке 4б. При сопоставлении кривых на рисунке 4а и б видно, что они аналогичны.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что каталитическая активность действительно обусловлена величиной поверхностной  $d$ -характеристики и полностью подтверждают высказанную ранее гипотезу [1]. Они показывают также, каким образом можно изменять поверхностную  $d$ -характеристику и как целенаправленно получать катализаторы с более высокой каталитической активностью.

### ՏԱՐԲԵՐ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ Ni—Al ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ d-ՐՆՈՒԹԱԳՐԻ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋԵՎ ԵՂԱԾ ԿԱՊԸ

Լ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Է. Գ. ՄՐԱՅՈՒԿ, Ն. Յ. ՍԵՄԻՉՈՐՈՎԱ և Ա. Ն. ՍՈՅՐՈՆԿՈՎ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էլեկտրոնագրաֆիկ և ունեզենապրաֆիկ մեթոդներով հետազոտված է փոփոխական բաղադրություն ունեցող նիկել-ալյումինիում կատալիզատորի կառուցվածքը: Հայտնաբերված է, որ նրանք իրենցից ներկայացնում են պինդ լուծույթներ, որոնց բյուրեղային ցանցի հաստատունը փոփոխվում է Al-ի քանակության փոփոխվելու հետ միասին և հասնում է նվազագույնի 1 ատ. % Al-ի դեպքում: Քիմիական անալիզի արդյունքների հիման վրա արված է եզրակացություն, որ Ni-ի մեջ Al մտնելու հետ միասին տեղի է ունենում նաև թթվածնի կլանում, որի քանակը աճում է Al-ի քանակության մինչև 7,5 ատ. % ավելանալը, որից հետո մնում է անփոփոխ:

Կատալիզատորի ակտիվությունը մալեինաթթվի հեղուկ ֆազում հիդրման ունակցիայի դեպքում կախված է նրա բաղադրությունից. նա որոշվում է մակերեսային շերտի բյուրեղային ցանցի հաստատունի մեծությունով ( $\alpha$ -մակերես):

Հիդրման պրոցեսի ընթացքում, նայած կատալիզատորի բաղադրությանը, նկատվում է սիմբատ կախվածություն կատալիզատորի մակերեսային  $d$ -րնու-թագրի և նրա պոտենցիալի միջև:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Давтян, Р. И. Кривченко, Электрохимия (в печати).
2. L. Pauling, Proc. Roy. Soc., A 196, 343 (1949).
3. Н. Селяков, ЖРФХО, 56, 70 (1924).
4. Э. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1949.
5. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Химиздат, Москва, 1956.
6. Р. Пришбил, Комплексоны в химическом анализе, Изд. ИЛ, Москва, 1960, стр. 338.
7. В. Д. Конкин, В. И. Жихарева, Комплексометрический анализ, Госиздат, техн. лит., Киев, 1962, стр. 74—76.
8. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Metallurg., изд., Москва, 1962.
9. A. J. Bradley, A. Taylor, Proc. Roy Soc., A 159, 56 (1937).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

III. ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ  
 ГРУППЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУКЦИНИМИДА

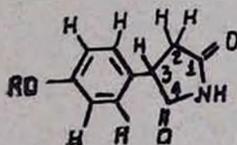
А. Л. МНДЖОЯН, Р. Л. АВОЯН, О. Л. МНДЖОЯН и С. А. АВЕТИСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 26 III 1970

Рентгенографически определены параметры элементарной ячейки и пространственные группы семи *п*-алкоксибензисукцинимидов с общей формулой  $R-C_{10}H_8O_2$ .  
 Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В продолжение работ по кристаллографическим данным органических соединений [1] нами рентгенографически (методы Лауэ, качания и неискаженного фотографирования обратной решетки, излучение железное,  $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ ) определены параметры элементарной ячейки и пространственные группы ранее синтезированных [2] некоторых *п*-алкоксисукцинимидов с общей формулой



где  $R = CH_3$  (I),  $C_2H_5$  (II),  $C_3H_7$  (III),  $C_4H_9$  (IV),  $C_5H_{13}$  (V), *изо*- $C_4H_9$  (VI) и *изо*- $C_5H_{11}$  (VII). Соединения I—VII при перекристаллизации из водного раствора этилового спирта дают очень толстые прозрачные кристаллики моноклинной сингонии, вытянутые вдоль кристаллографической оси *b*. Все они имеют самую распространенную пространственную группу  $P2_1/c$  и их молекулы в кристаллах, естественно, занимают общее положение (на что указывают собственная симметрия молекул, а также число молекул в элементарной ячейке). Значения параметров элементарных ячеек, число молекул в них (*N*) и вычисленные плотности кристаллов ( $d_{\text{ввч.}}$ ) приведены в таблице.

В литературе имеются некоторые примеры определения кристаллических и молекулярных структур сукцинимидов ( $NN^1$ -дисукцинимидила [3], *N*-хлорсукцинимид [4], самого сукцинимид [5] и т. д.). Все эти данные сводятся к тому, что из-за тригональной координации атома

N и делокализации неподеленной пары электронов в системе  $O=C-N-C=O$  сукцинимидная система (без учета атомов H) становится приблизительно плоской, максимальное отклонение атомов кольца от его средней плоскости не превышает 0,08 Å.

Таблица

№№	Название соединения	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$	V, Å <sup>3</sup>	N	$d_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>
I	<i>l</i> -Метоксифенилсукцинимид	7,17± ±0,03	5,98± ±0,02	23,21± ±0,08	90°00'± ±20'	995	4	1,377
II	<i>l</i> -Этоксифенилсукцинимид	14,31± ±0,05	5,45± ±0,02	14,31± ±0,05	97°40'± ±30'	1106	4	1,324
III	<i>l</i> -Пропоксифенилсукцинимид	14,46± ±0,05	5,33± ±0,02	15,61± ±0,05	90°00'± ±30'	1203	4	1,295
IV	<i>l</i> -Бутоксифенилсукцинимид	20,62± ±0,06	5,51± ±0,02	12,10± ±0,03	101°50'± ±30'	1345	4	1,228
V	<i>l</i> -Гексилоксибензилсукцинимид	23,56± ±0,06	5,62± ±0,02	11,65± ±0,05	96°00'± ±30'	1514	4	1,199
VI	<i>l</i> -Изобутоксифенилсукцинимид	20,03± ±0,06	5,46± ±0,02	12,24± ±0,03	90°00'± ±30'	1339	4	1,234
VII	<i>l</i> -Изовмилоксифенилсукцинимид	22,52± ±0,08	5,36± ±0,03	12,18± ±0,03	95°40'± ±20'	1462	4	1,194

В идеальной модели молекул *l*-алкоксифенилсукцинимидов связь, соединяющая кольца, будет копланарной с бензольным (но не с сукцинимидным) кольцом. Средние плоскости сукцинимидного кольца (при допущении его плоской формы) и боковой (в случае изопроизводных — прямой части) цепи будут перпендикулярными бензольному ядру. Однако, приведенные кристаллографические данные показывают, что удлинение и разветвление боковой цепи прямым образом не влияет на величину периода *b*. По-видимому, боковая цепь приблизительно параллельна плоскости XOZ кристалла, а с последней бензольное кольцо может образовать углы не более чем 65 (I), 55,5 (II), 53,5 (III) 57 (IV), 58 (V), 55,5 (V) и 54° (VII), поскольку минимальный размер бензольного кольца 6,6 Å значительно больше кратчайшего размера ячейки, колеблющейся в интервале ст 5,33 до 5,98 Å. Отсюда следует, что среди алкоксифенилсукцинимидов могут быть такие, у которых плоскости боковой цепи и бензольного кольца взаимно не перпендикулярны. Сукцинимидное кольцо (из-за больших размеров [3—5]) также не может быть перпендикулярным плоскости XOZ, что приведет к уменьшению угла между кольцами, росту невалентного взаимодействия между ними и деформации формально тетраэдрических экзоциклических углов при атоме C<sub>3</sub>.

Имеющиеся данные недостаточны для надежного определения формы и размеров молекул *l*-алкоксифенилсукцинимидов и их ориентации в элементарной ячейке, что возможно только при полном рентгеноструктурном исследовании. Однако не вызывает сомнения, что ориента-

ция попарно молекул II и III, IV и V, VI и VII в кристалле аналогична, что видно из сопоставления кристаллографических данных (табл.).

Плотность кристаллов с ростом R обычно падает. Явление изоструктурности не наблюдается.

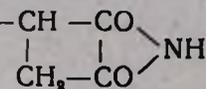
Авторы выражают благодарность С. С. Фарманяну за участие в экспериментальной работе.

### ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԳԻՏԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԸ

III. ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴԻ ՄԻ ԲԱՆԻ ԱՍԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԲՋԻՋՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԸ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԽՄԲԵՐԸ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Զ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ, Զ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ռենտգենոգրաֆիկ եղանակով որոշվել են  $RO-C_6H_4-CH-CO$  

ընդհանուր ֆորմուլա ունեցող լոթ պ-ալկոքսիֆենիլսուկցինիմիդների տարրական բջիջների պարամետրները և տարածական խմբերը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Л. Авоян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 22, 574 (1969).
2. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
3. G. S. D. King, J. Chem. Soc., B, 1224, (1966).
4. R. N. Brown, Acta Cryst., 14, 711 (1961).
5. R. Mason, Acta Cryst., 14, 720 (1961).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.5+546.35+546.35

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,  
 СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАФТОРАЛЮМИНАТЫ ЛИТИЯ,  
 РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

II. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ  $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Р. Т. МКРТЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР  
 Ереванский государственный университет

Поступило 24 IX 1970

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы  $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$ . Показано, что эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые с понижением температуры распадаются.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 1.

Настоящее исследование является продолжением нашей работы по изучению систем, содержащих гексафторалюминаты редких щелочных металлов [1]. Литературные сведения о системе  $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$  отсутствуют. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы  $Li_3AlF_6$ — $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$ .

Экспериментальная часть

Гексафторалюминаты рубидия и цезия приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, рубидия, цезия путем растворения эквивалентных количеств  $AlF_3$  в расплавах  $RbF$  и  $CsF$  при 850—950°. Сплавление производилось в платиновой посуде, по методике, описанной ранее [1].

В связи с возможностью нарушения соотношения компонентов в образцах в процессе сплавления их составы после охлаждения контролировались путем химического анализа. Полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей (табл. 1).

Диаграмма плавкости системы  $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$  строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов.

Термограммы получены на саморегистрирующем дериватографе «МОМ», с использованием платина-платинородиевой термодомы. В ка-

честве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Таблица 1  
Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %
Rb	64,4	64,0
Al	6,8	7,0
F	28,8	29,2
Cs	73,9	73,3
Al	5,0	5,2
F	21,0	21,6

Для построения диаграммы плавкости системы  $Rb_3AlF_6-Cs_3AlF_6$  проведено детальное исследование 21 образца, различного состава, от 100%  $Rb_3AlF_6$  до 100%  $Cs_3AlF_6$ . На полученных термограммах определены температуры фазовых превращений.

Таблица 2

Результаты кристаллических исследований

Содержание $Rb_3AlF_6$ в образце, мол. %	Кристаллооптическая характеристика образца
100	Видны изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления $N=1,414$ .
84,4, незакаленный образец	Наблюдается значительное количество изотропной фазы. Анизотропной фазы мало.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются изотропные кристаллы неправильной формы с показателем преломления $N=1,417$ . Незначительное количество анизотропных призматических кристаллов.
57,6, незакаленный образец	Видны две фазы: изотропная и анизотропная. Ясно прослеживается зонная кристаллизация.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются изотропные кристаллы неправильной формы и анизотропные кристаллы призматической формы. Средний показатель преломления $N=1,419-1,422$ . Двухфазность образца можно объяснить несовершенностью метода закалки для стабилизации твердого раствора.
25,3, незакаленный образец	Видны три фазы: бурые слабизотропные кристаллы, изотропные кристаллы и анизотропные кристаллы. Прослеживается зонная кристаллизация. Наблюдаются агрегаты с сотовым строением, состоящие из кристаллов одной фазы, сцементированные другой фазой.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются анизотропные кристаллы призматической формы со средним показателем преломления $N=1,420$ .
0	Видны призматические кристаллы белого цвета. Интерференционная окраска серая. Показатель преломления $N=1,425$ .

Ряд образцов исследован кристаллооптически как непосредственно после получения кривых охлаждения, так и после выдержки в муфельной печи (700°, 12 час.) и закалки в минеральном масле (табл. 2).

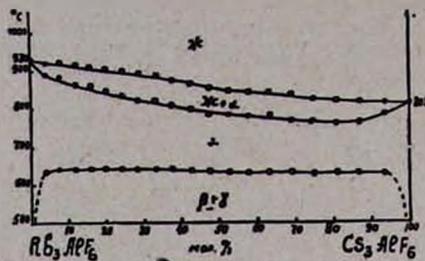


Рис. Диаграмма плавкости системы  $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$ .

На основании полученных данных можно заключить, что гексафторалюминаты рубидия и цезия обладают взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии. Благодаря этому при их сплавлении в различных соотношениях образуется непрерывный ряд твердых растворов, структуры которых видны при кристаллооптическом исследовании закаленных образцов. Однако образующиеся твердые растворы могут существовать в определенном температурном интервале и при температуре ниже 640° распадаются. Распад твердых растворов сопровождается термическим эффектом, на что указывают соответствующие температурные эффекты на дифференциальных кривых, снятых при охлаждении образцов. При исследовании под микроскопом медленно охлажденных образцов наблюдаются продукты разложения первоначально образующихся твердых растворов. Данные, полученные при термографических и кристаллооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой и на их основании построена диаграмма плавкости системы  $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$  (см. рис.), которая содержит непрерывный ряд твердых растворов.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ԱՆՎԱԴՆԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՅՏՈՐԱՆՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

II.  $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$  միստեր շախախտ ԴԻՎԵՐՍԻՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Կատարվել է  $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$  սիստեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ սիստեմում առաջանում է պինդ լուծույթների անընդհատ շարք: Զերմաստիճանի անկման հետ պինդ լուծույթները քայքայվում են:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 503 (1970).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА С АКРИДИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IX 1969

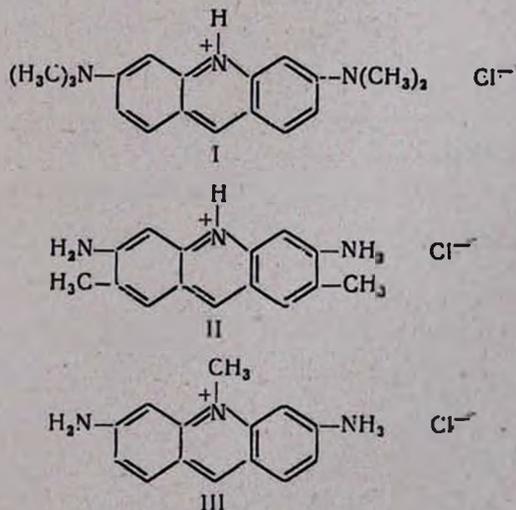
Исследовано взаимодействие перренат-иона с красителем акридиновым оранжевым. При оптимальной кислотности среды (рН 1,0—3,0 М  $H_3PO_4$ ) перренат практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале 0,15—4,0  $\mu g$  Re в 1 мл дихлорэтана. Величина кажущегося коэффициента молярного погашения равна  $\bar{\Sigma}_{305} = 75000$ .

Перренат-ион взаимодействует с катионом акридинового оранжевого в молярном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих элементов: молибдена, вольфрама и ванадия. Определение рения акридиновым оранжевым применено к ренийсодержащим образцам.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Ранее для открытия микроколичеств рения соответствующей микрокристаллоскопической реакцией из производных акридина были применены: триафлавин, гидрохлорид 3,6-диаминоакридина и 9-фенилакридин [1].

Данная статья посвящена изучению возможностей применения некоторых производных акридина для экстракционно-фотометрического определения рения, а именно, акридинового оранжевого (I), акридинового желтого (II) и триафлавина (акрифлавина) (III).



Спектры поглощения соединений перренат-иона с акридиновым оранжевым и акрифлавином приведены на рисунке 1. Спектр поглощения соединения перренат-иона с акридиновым желтым не приведен, поскольку соответствующее соединение не экстрагировалось испробованными нами органическими растворителями. Что же касается упомянутых выше двух красителей, то для извлечения их соединений с перренат-ионом наиболее пригодным оказался дихлорэтан.

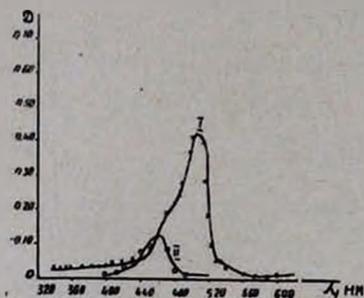


Рис. 1. Спектры поглощения: I — соединения перренат-иона с акридиновым оранжевым.  $\text{pH} = 0,9$ ,  $[\text{Re}] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М,  $[\text{акридиновый оранжевый}] = 1,65 \cdot 10^{-4}$  М; II — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акрифлавином.  $[\text{Re}] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М,  $[\text{акрифлавин}] = 4,02 \cdot 10^{-4}$  М. Растворы сравнения — холостой опыт.

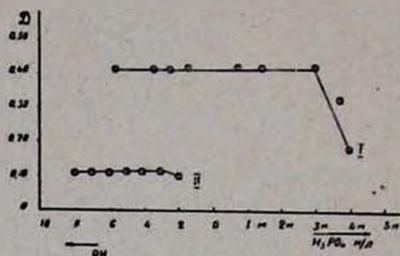


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от  $\text{pH}$  водной фазы: I — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акридиновым оранжевым; II — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акрифлавином. Растворы сравнения — холостой опыт.

В солянокислой среде наблюдается экстракция простой соли самого реагента; поэтому требуемое значение  $\text{pH}$  создавалось с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и контролировалось потенциометрически.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от  $\text{pH}$  водной фазы (рис. 2).

Максимальная оптическая плотность экстракта соединения перренат-иона с акридиновым оранжевым достигается в широком интервале кислотности от  $\text{pH} = 1,0$  и до  $3,0$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , где поглощение экстракта холостого опыта незначительно. Для акрифлавина оптимальная кислотность  $\text{pH} 3,0$ — $8,0$ , т. е. по сравнению с акридиновым оранжевым она сдвигается в менее кислую область.

Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата акридинового оранжевого и перренат-иона между органической и водной фазами позволил ограничиться однократной экстракцией. В случае акрифлавина требуется 3—4-кратная экстракция; одновременно с этим понижается воспроизводимость измерений, что ограничивает применение акрифлавина.

Для достижения постоянной оптической плотности достаточно добавлять 1 мл 0,1%-ного водного раствора акридинового оранжевого. Окраска дихлорэтанового экстракта устойчива во времени. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,15—4,0 мг Re в 1,0 мл дихлорэтана. На основании данных калибровочного графика было найдено среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения: для ионного ассоциата акридинового оранжевого и перренат-иона  $\bar{\Sigma} = 75000$ .

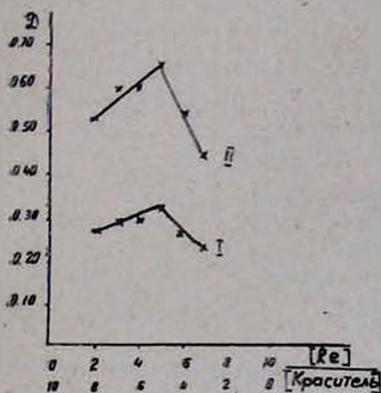


Рис. 3. Кривые состав—оптическая плотность дихлорэтанового экстракта системы: перренат—акридиновый оранжевый, при общей молярной концентрации: I —  $2,7 \cdot 10^{-5}$  M; II —  $5,4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\lambda = 505$  нм.

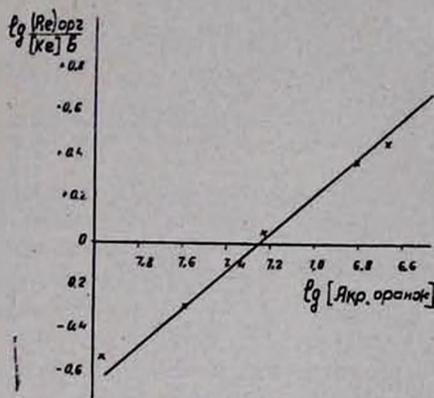


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации акридинового оранжевого.  $[Re]_{\text{орг}}$  — концентрация соединения перрената с акридиновым оранжевым в органической фазе.  $[Re]_{\text{вод.}}$  — концентрация перрената в водной фазе [акридиновый оранжевый] — равновесная концентрация акридинового оранжевого в водной фазе.

Состав ионного ассоциата перрената с акридиновым оранжевым определен методом изомольных серий с применением экстракции.

Из результатов, приведенных на рисунке 3, следует, что перренат-ион вступает в реакцию с катионом акридинового оранжевого в молярном отношении 1 : 1. Однако метод изомольных серий дает лишь значение отношения стехиометрических коэффициентов в формуле образующегося соединения, а не их абсолютные значения. Применение метода изомольных серий не позволяет сделать вывод о том, в простейшем или полимеризованном состоянии находится соединение в слое дихлорэтана. Для выяснения степени сложности образующегося соединения была исследована система:  $ReO_4^-$  — акридиновый оранжевый методом, аналогичным методу «сдвига равновесия» (рис. 4) [2], а также методом «пределного логарифмирования» (рис. 5 и табл. 1).

В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя и перренат-иона носит линейный характер и тангенс угла наклона равен единице.

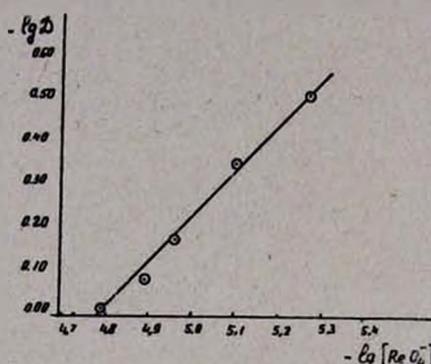


Рис. 5. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации перренат-иона  $[ReO_4^-]$  — равновесная концентрация перрената в водной фазе.

Результаты, полученные всеми методами, однозначны и свидетельствуют о том, что перренат вступает в реакцию с акридиновым оранжевым в мольном отношении 1:1.

Таблица 1

Определение стехиометрического коэффициента в соединении перренат-иона с акридиновым оранжевым методом „предельного логарифмирования“

$[ReO_4^-]$ , г-ион/л $5,4 \cdot 10^{-5}$	$-lg [ReO_4^-]$	$D_{505}$	$-lg D$
0,5	5,5686	0,30	0,5157
1,0	5,2676	0,45	0,3468
1,5	5,0915	0,66	0,1805
2,0	4,9666	0,84	0,0757
2,5	4,8697	0,95	0,0223
3,0	4,7905	1,10	-0,0414
3,5	4,7235	1,25	-0,0969
4,0	4,6656	1,35	-0,1303

В условиях экстракционно-фотометрического определения перренат-иона акридиновым оранжевым не мешают: до 150 мкг молибдена, 80 мкг вольфрама и до 50 мкг ванадия в 10 мл водной фазы.

Разработанная методика определения рения акридиновым оранжевым проверена на некоторых ренийсодержащих образцах.

**Выполнение определения.** Навеску тонкоизмельченной пробы (0,1 до 10,0 г в зависимости от содержания рения) смешивали с 3—8-кратным количеством измельченной и свежeproкаленной окиси кальция. Смесь спекали в течение 3 часов при 650—700°. Охлажденный спек переносили в высокий стакан и выщелачивали водой. Далее добавляли по каплям 1 мл раствора перманганата калия. Раствор фильтровали горячим через неплотный фильтр и осадок несколько раз промывали маленькими порциями горячей воды. Объем фильтрата доводили до 100 мл, к 7—8 мл фильтрата добавляли 1 мл 0,1%-ного акридинового оранжевого, разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 10 мл (рН=0,9) и экстрагировали 1 раз 10 мл дихлорэтана. Полученный экстракт фотометрировали при длине волны  $\lambda = 505$  мкм против холостого опыта (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения рения акридиновым оранжевым в молибденовой руде и молибденовом концентрате

Наименование образца	Навеска, г	Найдено рения в навеске роданидным методом, мкг	Найдено рения в навеске акридиновым оранжевым, мкг	Расхождение, %	Содержание рения в руде, %
Молибденовый концентрат	1,0086	205,0	206,0	+0,73	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Молибденовый концентрат	1,2400	210,0	213,5	+1,66	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Смесь молибденового концентрата с медно-молибденовой рудой	0,7296	100,0	102,0	+2,00	—
	2,4960				
Медно-молибденовая руда	15,4420	*	27,0	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Медно-молибденовая руда	9,4996	*	15,9	—	$1,68 \cdot 10^{-4}$

\* Рений не обнаружен.

ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԱԿՐԻՂԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՏԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտվել է պերռենատ-իոնի փոխազդումը ակրիդինային երեք ներկերի՝ ակրիդինային նարնջագույնի, ակրիդինային դեղինի և ակրիֆլավինի հետ և ցույց է տրվել, որ ակրիդինային նարնջագույնը կարող է ունենալ գործնական նշանակություն:

Ակրիդինային նարնջագույնի համար միջավայրի օպտիմալ թթվությունը եղել է рН=1,0-ից մինչև 3,0 М Н<sub>3</sub>РՕ<sub>4</sub>՝ Պերռենատը մի անվագ էքստրակցիայով գործնականորեն ամբողջությամբ անջնում է օրգանական շերտ:

Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է  $0,15-4,0$  մկգ  $Re^{10}$  մլ դիբլոր-  
էթանում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքն է  $\Sigma_{503} - 75000$ :

Պերոենատը ակրիդինային նարնշագույնի հետ փոխազդում է 1:1 մոլային  
հարաբերությամբ: Նրա 10 մկգ կարող ենք որոշել 150 մկգ մոլիբդենի, 50 մկգ  
վանադիումի առկայությամբ: Ռենիումի որոշումը ակրիդինային նարնշագույնով  
կիրառված է ռենիում պարունակող հանքերի նկատմամբ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gellmann, K. Brünner, Z. anorg. Chemie, 199, 77 (1931).
2. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1955.

## К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА (VI)

В. М. ТАРАЯН, З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Методами спектрофотометрии и ионообменной хроматографии исследован состав лимоннокислого комплексного аниона молибдена (VI) (при кислотности pH 2,1—2,3). Установлено, что мольное отношение цитрат-иона к молибденил-иону равно 1:1.

Методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге подтвержден отрицательный заряд исследуемого комплексного аниона и предложена формула, выражающая его состав —  $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$ .

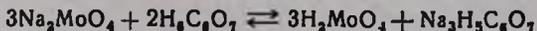
Рис. 3, библ. ссылок 3.

Для вымывания некоторых ионов, поглощенных на колонке с ионообменником, широко применяются растворы различных лигандов, в том числе различные органические кислоты.

С этой целью в практике хроматографического разделения заметное применение нашли винная, щавелевая и лимонная кислоты, образующие с различными катионами главным образом анионные комплексы различной устойчивости.

О способности ионов молибдена (VI) образовывать комплексные соединения с лимонной кислотой и особенно о составе образующегося комплексного соединения имеются отдельные литературные данные. Так, спектрофотометрическим методом при длине волны 350 нм и суммарной концентрации компонентов 0,05 M найдено отношение молибденил-иона к цитрат-иону, равное 7:3 [1].

Согласно данным другого автора [2], измерение оптической плотности в системе:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_5\text{C}_6\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  (в интервале длин волн 245—340 нм) показало, что реакция молибдата натрия с лимонной кислотой может быть отнесена к реакциям нейтрализации, а не комплексообразования. Иначе говоря, имеет место реакция обмена с образованном гидрозоль молибденовой кислоты:



Комплексообразование молибдена (VI) с лимонной кислотой было исследовано и методом экстракции. Авторами было показано, что состав комплексов при различных pH и в интервале концентрации 0,01 до 0,1 моль/л соответствует отношению компонентов, равному 1:1 [3].

Исследование состава цитратного комплекса молибдена (VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности параллельно с последним был применен и ионообменно-хроматографический метод.

## Экспериментальная часть

Раствор молибдата аммония готовили растворением перекристаллизованной соли в соответствующем объеме дистиллированной воды. Концентрацию запасных  $10^{-3}$  М растворов молибдата аммония, устанавливали титриметрически. Поскольку полимерные формы образуются при концентрации многовалентных элементов выше  $10^{-5} - 10^{-4}$  г-ат/л, в дальнейшем при спектрофотометрических исследованиях эти растворы, добавочно разбавлялись.

Раствор лимонной кислоты готовили эквимольным раствором молибдата.

Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов доводили раствором разбавленной соляной кислоты до рН 2,1—2,3.

Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А.

*Спектрофотометрическое исследование взаимодействия молибдата аммония с лимонной кислотой в водном растворе.* Для определения мольного отношения молибденил-иона к цитрат-иону были использованы два различных спектрофотометрических метода: метод мольных отношений и логарифмический метод Бента и Френча. Возможность применения этих методов к исследуемой системе молибденил-ион-цитрат была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области спектра, в интервале длин волн 220—305 нм (рис. 1).

Из приведенных на рисунке 1 данных следует, что раствор лимонной кислоты, в отличие от раствора, содержащего  $Mo(VI)$  не проявляет светопоглощения в указанной области спектра (рис. 1, кр. 1 и 2). Спектр поглощения эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и лимонной кислоты, т. е. раствор образующегося комплексного соединения (рис. 1, кр. 3) обладает заметно меньшим, по сравнению с раствором молибдата, светопоглощением и тем самым указывает на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемой системе был применен метод мольных отношений (рис. 2). Перегиб на соответствующих кривых с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:1. Результаты, полученные по методу Бента и Френча, представлены на рисунке 3.

На основе данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что молибденил- и цитрат-ионы входят в комплекс в соотношении 1:1.

*Исследование взаимодействия молибдата аммония с лимонной кислотой ионообменно-хроматографическим методом.* Состав и величину заряда комплексного иона, образующегося в солянокислых растворах, определяли динамическим методом, путем изучения полной обменной емкости (ПОЕ) анионита АВ-17 по исследуемому иону в присутствии лиганда и стандартному иону с известной величиной заряда (в качестве такового был использован хлор-ион). Для этого через колонку размера-

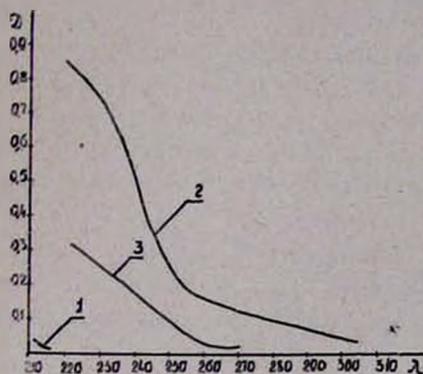


Рис. 1. Спектры поглощения лимонной кислоты (1), молибдена (2) и эквимолярной смеси растворов молибдена(VI) и лимонной кислоты:  $[Mo(VI)] = [лимон. к-та] = 10^{-4}$  М (3). Общая молярная концентрация комплекса  $10^{-4}$  М.

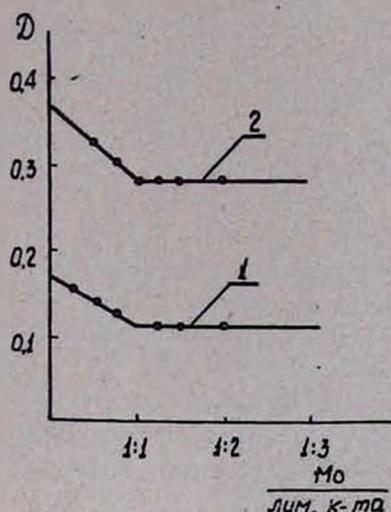


Рис. 2. Определение состава цитратного комплекса молибдена методом молярных отношений.  $[Mo(VI)] = [лимонная кислота]$ ; 1 —  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М; 2 —  $2,4 \cdot 10^{-5}$  М.

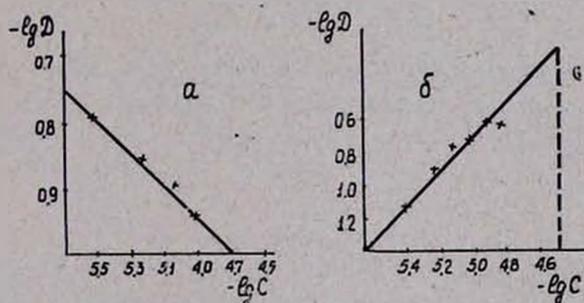


Рис. 3. Определение состава цитратного комплекса молибдена логарифмическим методом Бенга и Френча. а — система молибден — лимонная кислота,  $[Mo(VI)] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М; б — система лимонная кислота — молибден  $[лимон. к-та] = 1,2 \cdot 10^{-5}$  М.

ми  $0,5 \times 10$  см, содержащую 1 г анионита АВ-17 в цитратной форме\* пропускали 0,1 н соляную кислоту до прекращения поглощения  $Cl^-$ . При этом было найдено, что ПОЕ по  $Cl^-$  равна 2,95 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали лимоннокислый раствор молибдена с рН 2,1 до прекращения поглощения молибдена анионитом; ПОЕ по комплексному аниону молибдена оказалась равной 2,91 мг-экв/г. Вели-

\* Для перевода смолы в цитратную форму ее промывали 0,1 М раствором лимонной кислоты до отрицательной реакции на хлор-ионы.

чина заряда комплексного иона молибдена определялась отношением

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,95}{2,91} = 1,01.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на мольное отношение молибденил-иона к цитрат-иону.

Таким образом, результаты исследования состава цитратного комплекса молибдена (VI) в растворах с рН 2,1—2,3, проведенного как спектрофотометрическим, так и ионообменно-хроматографическим методом, однозначны. Далее методом миграции при электрофорезе на бумаге был доказан отрицательный заряд исследуемого комплексного иона.

На основании изложенного состав молибден-цитратного комплексного иона можно выразить формулой  $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$ , что хорошо согласуется с результатами Пятницкого и Кравцовой, полученными методом экстракции [3].

## ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ(VI) ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

### Ա մ փ ո թ ո լ մ

Սպեկտրաֆոտոմետրիայի և իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակներով ուսումնասիրվել է մոլիբդենի (VI) կիտրոնաթթվային կոմպլեքսային անիոնի բաղադրությունը (рН=2,1—2,3 թթվունթյան պայմաններում):

Հաստատվել է, որ ցիտրատ իոնի մոլային հարաբերությունը մոլիբդենիլ իոնին հավասար է 1:1:

Թղթի վրա իոնների էլեկտրաֆորեզային տեղաշարժի եղանակով հաստատվել է ուսումնասիրվող կոմպլեքսային անիոնի բացասական լիցքը և առաջարկվել է նրա բաղադրությունն արտահայտող ֆորմուլա՝  $[\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$ :

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Chalmers, A. Sinclair, J. Inorg., Nucl. Chem., 29, 2065 (1967).
2. Г. С. Савченко, Химия редких элементов, Изд. АН СССР, Москва, 1955, вып. 2, стр. 68.
3. И. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 231 (1968).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.366+547.391.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И  
 КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ  
 В РАСТВОРАХ

II. СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА  
 ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ-МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 VII 1969

Установлено, что полидиметилвинилэтилкарбинол (ПДМВЭК) проявляет большую склонность к окислению молекулярным кислородом, с образованием перекисных групп вдоль макромоллекулярных цепочек. Последние использованы как макроинициаторы для полимеризации метакриловой кислоты по свободно радикальному механизму, с образованием привитого сополимера полжкарбинол-метакриловая кислота. Получено несколько образцов привитого сополимера с разным содержанием метакриловой кислоты. Определены вязкости и сняты термомеханические кривые привитых сополимеров. Образование привитого сополимера доказано турбидиметрическим титрованием и ИК спектроскопией.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Одним из свободно-радикальных способов активации макромолекулы с целью создания центров прививки является окисление полимеров озонном или кислородом [1—5]. Применение второго варианта обычно требует нагревания основного полимера выше 70°. Вследствие больших скоростей разложения образующихся перекисей или гидроперекисей в этих условиях частичная деструкция основного полимера неизбежна.

В настоящей работе описан способ получения привитых сополимеров на основе ПДМВЭК с достаточно высоким содержанием привитых цепей, инициированных перекисными центрами, образующимися окислением молекулярным кислородом при температурах ниже комнатной.

Столь легкое неинициированное окисление ПДМВЭК молекулярным кислородом, по-видимому, можно объяснить структурными особенностями полимера [6]. Прямое окисление полимера осуществлено пропуском газообразного кислорода через метанольные растворы ПДМВЭК. Снижение температуры способствует интенсификации процесса. Содержание активного кислорода при 10—12° в зависимости от скорости расхода кислорода, а также поверхности и времени контакта

жидкость-газ составляет 2—7% в пересчете на окисленные звенья. Накопление активного кислорода с понижением температуры, по-видимому, объясняется меньшей энергией активации образования перекиси, по сравнению с энергией активации ее разложения [7].

Привитые сополимеры были получены добавлением метакриловой кислоты к метанольным растворам окисленного ПДМВЭК с последующим нагреванием смеси при температурах, обеспечивающих довольно высокие скорости разложения центров, инициирующих привитую сополимеризацию (50—60°). Важно отметить, что разложение перекисных групп не сопровождается деструкцией основного полимера даже в отсутствие прививаемого мономера. На это указывает постоянство характеристической вязкости  $[\eta]$  ПДМВЭК (0,730 дл/р) до окисления и после полного разложения перекисных групп в кипящем метаноле. Отсутствие процессов окислительной деструкции у поликарбинола, в противоположность обычным полимерам, объясняется, по-видимому, циклическим строением ПДМВЭК [6]. Интересно, что реакция прививки не сопровождается также гомополимеризацией метакриловой кислоты. Одним из доказательств этого является отсутствие полиметакриловой кислоты (ПМАК) в маточном растворе после осаждения привитого сополимера водой из метанольного раствора. В случае присутствия ПМАК последняя должна была бы перейти в водно-метанольную смесь, в которой гомо-ПМАК растворяется.

В таблице приведены составы синтезированных указанным способом привитых сополимеров, соответствующие значения  $[\eta]$  в метаноле и константы Хаггинса  $K'$ . Составы привитых сополимеров определялись по данным элементарного анализа. Для прививки был использован ПДМВЭК с  $[\eta] = 0,730$ ,  $K' = 0,848$ ,  $\bar{M}_w = 2,56 \cdot 10^5$  (измерением светорассеяния методом двойной экстраполяции). Все измерения проводились в метаноле при 20°.

Использованная нами для разных измерений ПМАК ( $[\eta] = 0,8$  дл/гр в метаноле, 20°) была синтезирована радикальной полимеризацией метакриловой кислоты (МАК).

Таблица  
Составы вязкости привитого сополимера  
ПДМВЭК—метакриловая кислота (метанол, 20°)

№ образца	Содержание МАК, вес. %	$[\eta]$ , дл/гр	$k'$
1	10,44	0,768	0,405
2	25,60	0,610	0,173
3	30,97	0,605	0,770
4	31,85	0,790	0,206
5	33,41	0,995	0,310
6	54,05	1,715	0,245

Разница между  $[\eta]$  и  $K'$  исходного ПДМВЭК и привитых сополимеров связана не только с изменением химического состава и рядом факторов (как совместимость привитых и основных цепей), но и длиной и частотой привитых цепей. Во всяком случае после 30%-ного содержания МАК вязкость привитых сополимеров больше вязкости исходного ПДМВЭК.

Растворителями для привитых сополимеров являются растворители, общие для обоих составных гомополимеров—метанол, этанол, и диметилформамид. Вода—типичный растворитель для ПМАК, не растворяет привитый сополимер, так как максимальное содержание ПМАК в сополимере (54,05%) еще недостаточно велико для сольubilизации не растворимых в воде макромолекул ПДМВЭК. Для дополнительного доказательства протекания реакции прививки привитый сополимер (образец № 5) был исследован турбидиметрическим титрованием в системе метанол—вода (рис. 1).

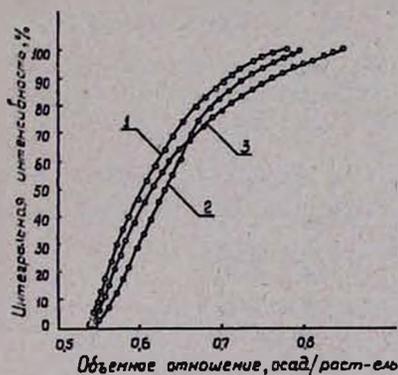


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования: 1 — ПДМВЭК; 2 — смесь ПДМВЭК—ПМАК; 3 — привитый сополимер ПДМВЭК—метакриловая кислота. Растворитель—метанол, осадитель—вода (абсолютные величины интенсивностей различны соответственно содержанию ПДМВЭК в образцах).

Как видно из рисунка 1, при одинаковых порогах осаждения индивидуального ПДМВЭК, механической смеси его с ПМАК (33,5 вес. %) и привитого сополимера (образец № 5) последний имеет более растянутую область осаждения благодаря привитым ветвям ПМАК, связанным с ПДМВЭК.

На рисунке 2 приведены ИК спектры ПДМВЭК, ПМАК и привитого сополимера (образец № 6) в области  $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ . Характерно

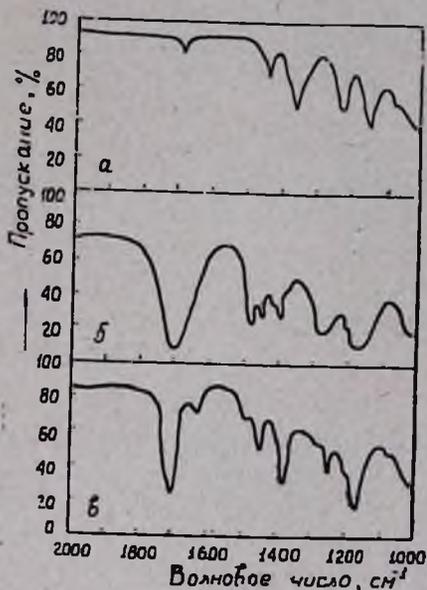


Рис. 2. ИК спектры: а — ПДМВЭК; б — ПМАК; в — привитый сополимер ПДМВЭК—метакриловая кислота.

появление пслсы  $1710 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  в карбоксильной группе) в спектре приенного сополимера. Та же полса присутствует в спектре ПМАК. Полоса  $1160 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  в *трет*-ОН ПДМВЭК) в спектре привитого с сополимера сдвинута до  $\approx 1175 \text{ см}^{-1}$  благодаря наложению полосы ПМАК в области  $1170\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ .

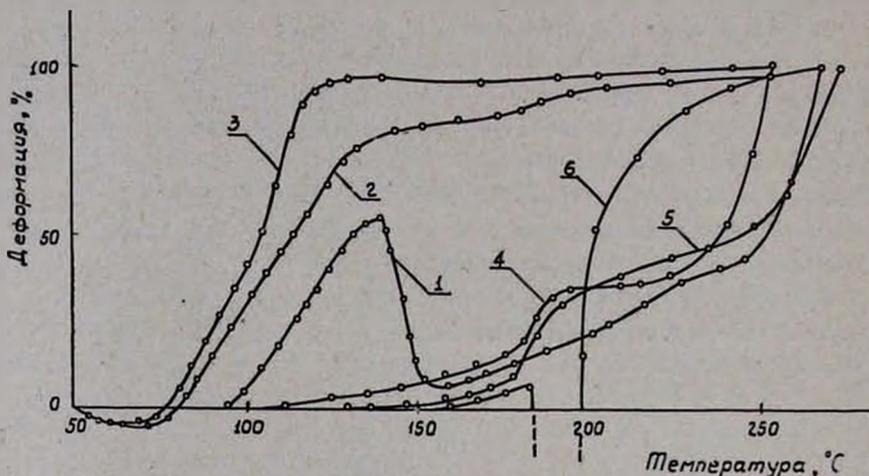


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — ПДМВЭК; привитый сополимер ПДМВЭК—метакриловая кислота, с содержанием ПМАК (вес. %): 2 — 10;44; 3 — 25,6; 4 — 31,85; 5 — 54,05; 6 — ПМАК.

Исследование термомеханических кривых ПДМВЭК, ПМАК и привитых сополимеров привело к интересным результатам (рис. 3).

Температура стеклования ( $T_g$ ) ПДМВЭК равна  $95^\circ$ ; при нагревании до  $140\text{--}150^\circ$  этот полимер сшивается, вспучиваясь и переходя в высокоэластическое состояние, а в интервале  $250\text{--}270^\circ$  разлагается. ПМАК размягчается, начиная с  $140^\circ$ , и после незначительной деформации сильно набухает в узкой области  $185\text{--}200^\circ$ , после чего постепенно разлагается до  $270^\circ$ .

Привитые сополимеры ведут себя своеобразно. При малых содержаниях ПМАК в сополимере (до 30%)  $T_g$  ниже, чем для ПДМВЭК, и интервал перехода в высокоэластичное состояние тоже смещается в область более низких температур. При содержании ПМАК 30% и выше  $T_g$  и высокоэластическая область смещаются в область более высоких температур и вспучивание полностью исчезает.

Кроме того, нагревание полимеров при  $150^\circ$  показало, что переход привитых сополимеров в высокоэластическое состояние не сопровождается полной утратой растворимости, как в случае ПДМВЭК, т. е. сшивание макромолекул неполное. Это, вероятно, связано с экранирующим действием поликислотных ветвей.

#### Экспериментальная часть

Исходный полимер был окислен в метанольных растворах объемом  $50 \text{ см}^3$  при концентрации  $5\text{--}6 \text{ г}/100 \text{ мл}$ . Газообразный кислород проду-

вался со скоростью 3 л/час через стеклянный фильтр № 1, погруженный в раствор, в течение 15—20 часов при 10—12°. Содержание активного кислорода определялось йодометрическим способом. Привитая сополимеризация метакриловой кислоты проводилась в ампулах. Привитые сополимеры осаждались из метанольных растворов в 10-кратном объеме воды, отфильтровывались, промывались водой и высушивались до постоянного веса при 50° и остаточном давлении 60—80 мм.

Вязкость растворов определялась в вискозиметре Уббелоде с вискозным слоем.

Кривые турбидиметрического титрования снимались на нефелометре конструкции лаборатории авторов. Источником света являлась лампа накаливания мощностью 90 вт. Свет, падающий на термостатированную при 20° кювету с раствором полимера и рассеянный под 90°, детектировался сурмяно-цезиевым вакуумным фотоэлементом. Сигнал последнего измерялся гальванометром постоянного тока М-195/1 с постоянной по току  $1,0 \cdot 10^{-8}$  а/дел.

Разбавленные метанольные растворы полимеров (концентрация 0,052 г/100 мл) оттитровывались водой из бюретки равными порциями при равномерном режиме подачи осадителя. ИК спектры снимались на двулучевом спектрофотометре UR-10 с пленок, нанесенных на флюоритовые кристаллы испарением растворов полимеров. Термомеханические кривые снимались на приборе Цетлина конструкции ИНЭОС АН СССР при давлении на штоке 0,66 кг/см<sup>2</sup>.

## ԱՌԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ՀԻՐՈՔՍԻՒ ԵՎ ԿԱՐՐՕՔՍԻՒ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՊՈԼԻՄԵՐԵՎՈՒՆԻԷԹԵՆԻԿԱՐԵՆՈՒ—ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹԻՈՒ  
ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏՆՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Հ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո մ

Ապացուցվել է, որ պոլիդիմեթիլվինիլթիինիլկարբինոլն (ՊԴՄՎԷԿ) ընդունակ է հեշտությամբ օքսիդանալու մոլեկուլային թթվածնով, ընդ որում ուսումնասիրված պայմաններում ջերմաստիճանն իջեցնելիս ակտիվ թթվածնի կոնցենտրացիան մեծանում է 10—12°C-ում, հասնելով առավելագույն արժեքների: Այդ պայմաններում պոլիմերի շղթաների վրա կուտակվում են գերօքսիդային խմբեր, որոնք ընդունակ են հարուցելու պոլիմերվող մոնոմերների պատվաստված պոլիմերացում ազատ-ռադիկալային մեխանիզմով: Օգտագործելով այդ հնարավորությունը, ստացել ենք ՊԴՄՎԷԿ—մետակրիլաթթու պատվաստված համատեղ պոլիմեր (ՊՀ): Բնորոշ է այն, որ պրոցեսը չի զուգակցվում ՊԴՄՎԷԿ-ի շղթաների քայքայմամբ և չի գոյանում ազատ, չպատվաստված պոլիմետակրիլաթթու (ՊՄԱԹ): ՊՀ-ի գոյացումը ապացուցվել է պոտորաչափական փորձան և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով:

Ուսումնասիրված են նաև ՊՄԱԹ-ի տարրեր պարունակությամբ ՊՀ-ի նմուշների լուծույթների մածուցիկությունը և ջերմամեխանիկական կորերը։ Ապացուցվել է, որ ՊՀ-ի մեջ ՊՄԱԹ-ի 30%-ից ավելի պարունակության դեպքում ՊՀ-ի ջերմակայունությունը ՊԴՄՎԷԿ-ից մեծ է։

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Metz, R. Mesrobian, J. Polym. Sci., 16, 346 (1955).
2. G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polym. Sci., 34, 685 (1959).
3. J. Urwin, J. Polym. Sci., 27, 580 (1958).
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, ДАН СССР, 122, 609 (1958).
5. V. Stannet, A. E. Woodward, R. Mesrobian, J. Phys. Chem., 61, 360 (1957).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 16, 347 (1963).
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, Москва 1959, стр. 127.

***N,N*-бис(β-ХЛОРЕТИЛ)- и *N*-β-ХЛОРЕТИЛАМИДЫ  
 2-АЛКОКСИ-, 2-АЛКОКСИ-4-БРОМБЕНЗОЙНЫХ и  
 4-АЛКОКСИФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ**

М. А. КАЛДРИКЯН и А. А. АРОЯН

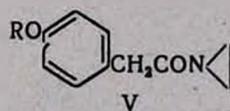
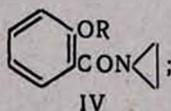
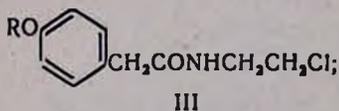
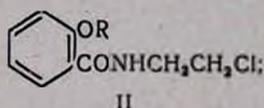
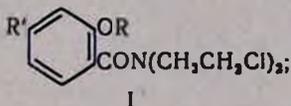
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27. XI 1969

Для сравнительной оценки противоопухолевых свойств синтезированы ацильные производные *моно*- и *бис*-β-хлорэтиламинов и этиленимина. Взаимодействием хлорангидридов 2-алкокси-, 2-алкокси-4-бромбензойных кислот и 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты с *бис*-(β-хлорэтил)амином получены *N,N*-*бис*-(β-хлорэтил)амиды. Реакцией хлорангидридов 2-алкоксibenзойных и 4-алкоксифенилуксусных кислот с этиленимином синтезированы этиленимиды. Последние действием хлористого водорода превращены в соответствующие β-хлорэтиламиды

Табл. 5, библиографические ссылки 9.

Ранее нами был синтезирован ряд *бис*-(β-хлорэтил)аминов, содержащих ароматические системы [1]. Продолжением этих исследований является настоящая работа, посвященная синтезу ацильных производных алкилирующих соединений со следующими общими формулами:



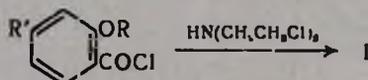
Синтез подобных соединений даст возможность провести сравнительную оценку токсичности и противоопухолевых свойств при переходе от так называемых «двуруких» к «одноруким» азотсодержащим и этиленимидам.

Ацилированные производные *бис*-(β-хлорэтил)аминов и, особенно, β-хлорэтиламина до сих пор мало изучены с точки зрения их биологических свойств. В опубликованных работах сообщается о синтезе и свойствах *бис*-(β-хлорэтил)- и β-хлорэтиламидов только некоторых алифатических и ароматических кислот [2].

Соединения типа I, II обычно получают действием хлористого тионила на оксиэтильные производные [3] или гидрохлорида *бис*-(β-хлорэтил)аминов на хлорангидриды карбоновых кислот [4].

Попытка подойти к синтезу амидов I, исходя из *бис*-( $\beta$ -оксиэтил)-амидов соответствующих кислот, с последующим действием хлористого тионила не увенчалась успехом; при синтезе оксиэтиламидов получались вещества неопределенной структуры (возможно, смесь оксиэтиламида и эфира).

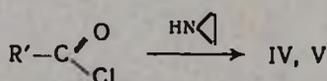
Поэтому синтез амидов I осуществлен непосредственным введением в реакцию хлорангидридов 2-алкокси- и 2-алкоокси-4-бромбензойных кислот с двумя эквивалентами *бис*-( $\beta$ -хлорэтил) амина, полученного из его гидрохлорида действием небольшого избытка 50%-ного водного раствора едкого кали.



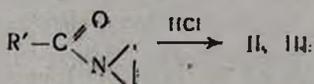
Часть амидов I получается в виде масел, хорошо перегоняющихся в вакууме, а остальная — в кристаллическом виде. Однако некоторые амиды I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9; \text{R}' = \text{H}$ ), а также *бис*-( $\beta$ -хлорэтил) амиды *n*-алкоксифенилуксусных и бензофуран-2-карбоновой кислот не удалось выделить в кристаллическом виде или перегнать в вакууме.

Согласно некоторым литературным данным [5], амиды аналогичной структуры при кипячении в спиртовой или водноспиртовой среде иногда полностью изомеризируются в соответствующие гидрохлориды  $\beta$ -(хлорэтил) аминоэтиловых эфиров. Поэтому перекристаллизацию амидов I мы проводили из инертного растворителя, в частности из абсолютного бензола.

Соединения IV, V получены взаимодействием хлорангидридов 2-алкоксибензойных и 4-алкоксифенилуксусных кислот с этиленимином в присутствии 10%-ного водного раствора едкого кали в среде бензола [6].



Этиленимиды — слегка желтоватые или бесцветные жидкости, хорошо перегоняющиеся в вакууме. Они представляют самостоятельный биологический интерес, но могут служить и подходящими промежуточными продуктами для синтеза ацильных производных «одноруких» азотсодержащих соединений. Известно, что азиридиновое кольцо очень чувствительно к кислотным реагентам и под действием последних быстро расщепляется. Неустойчивость азиридинового цикла сохраняется и в амиде IV, V. При пропускании сухого хлористого водорода в бензольный раствор IV, V в течение 3 минут происходит экзотермическая реакция с получением  $\beta$ -хлорэтиламидов.



Некоторые  $\beta$ -хлорэтиламыды—кристаллические, остальные—маслообразные продукты, перегоняющиеся в вакууме без разложения.

В отличие от бис-( $\beta$ -хлорэтил)амидов,  $\beta$ -хлорэтиламыды не чувствительны к амидоэфирной перегруппировке, хотя есть указание о ее возможности при продолжительном нагревании  $\beta$ -хлорэтиламыдов в воде [7].

### Экспериментальная часть

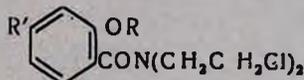
**2-Алкокси- и 2-алкокси-4-бромбензойные кислоты.** Получены по описанному в литературе способу [3].

**4-Алкоксифенилуксусные кислоты.** Синтезированы омылением соответствующих 4-алкоксибензилцианидов [9].

**Хлорангидриды 2-алкокси-, 2-алкокси-4-бромбензойных кислот и 4-алкоксифенилуксусных кислот.** Получены нагреванием соответствующих кислот с хлористым тионилом в абсолютном бензоле [9].

***N,N*-бис-( $\beta$ -Хлорэтил)амиды 2-алкокси-, 2-алкокси-4-бромбензойных и 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислот.** К смеси 2,8 г (0,02 моля) *N,N*-бис-( $\beta$ -хлорэтил) амина в 30 мл абсолютного хлороформа при охлаждении прикапывают 0,01 моля хлорангидрида кислоты в 20 мл абсолютного хлороформа. Смесь нагревают в течение 3—4 часов. Отфильтровывают осадок, промывают абсолютным хлороформом. После отгонки хлороформа остаток в некоторых случаях перегоняют в вакууме, в остальных—при прибавлении абсолютного эфира—кристаллизуется (табл. 1). Выход *N,N*-бис-( $\beta$ -хлорэтил) амида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты 89,2%; т. пл. 77—78°. Найдено %: N 4,87; Cl 24,45.  $C_{13}H_{15}Cl_2NO_2$ . Вычислено %: N 4,86; Cl 24,60.

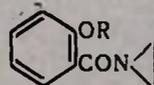
Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.к	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
						N		Cl		Br	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	H	50,0	195—199/2	—	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,65	5,07	25,37	25,67	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	80,0	—	54—55	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,77	4,60	25,43	25,30	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	64,5	212—214/2	—	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,10	4,42	22,05	22,27	—	—
CH <sub>3</sub>	Br	70,0	—	54—55	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	3,90	3,96	19,56	20,00	22,94	22,80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	72,2	—	81—82	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	3,81	3,79	19,53	19,21	21,45	21,67
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	80,0	235—238/1	—	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	3,45	3,67	18,65	18,54	20,63	20,88

**Этиленимиды 2-алкоксибензойных и 4-алкоксифенилуксусных кислот (IV, V).** К смеси 6 мл 10%-ного водного раствора едкого кали.

Таблица 2

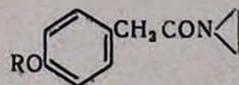


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %						R <sub>f</sub>
						найдено	вычислено	С		Н		N		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	50,0	145—146/1	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	1,1548	1,5661	50,06	48,04	67,50	67,40	6,02	6,75	8,02	7,86	0,48**
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70,6	151—152/1	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	1,1256	1,5570	54,69	52,66	69,36	68,72	7,09	7,39	6,98	7,28	0,37
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50,0	154—156/1	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	1,1051	1,5468	58,88	57,28	70,52	70,21	7,00	7,36	6,53	6,82	0,40
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,4	125—126/1	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	1,0831	1,5480	59,64	57,28	70,24	70,21	7,60	7,36	6,61	6,82	0,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,1	139—140/1	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	1,0784	1,5380	63,60	61,90	70,90	71,20	8,13	7,81	6,00	6,38	0,49
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,0	140—141/1	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	1,0778	1,5392	63,54	61,90	71,50	71,20	7,79	7,81	6,69	6,38	0,55

\* Система: диэтиловый эфир — петролейный эфир (1:1).

\*\* Та же система (2:1). Носитель — окись алюминия II степени активности.

Таблица 3

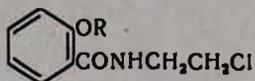


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %						R <sub>f</sub> *
						найдено	вычислено	С		Н		N		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	63,6	163 - 164/3	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	1,0588	1,5328	54,23	52,66	69,40	69,08	7,15	6,65	7,09	7,32	0,47
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,2	158 - 160/2	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	1,0895	1,5360	58,75	57,28	70,53	70,21	8,02	7,36	6,55	6,82	0,48
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,0	165 - 167/1	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	1,0767	1,5302	63,28	61,90	70,57	71,20	8,25	7,81	6,39	6,38	0,50
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	51,2	165 - 167/2	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	1,0611	1,5285	63,66	61,90	71,25	71,20	8,00	7,81	6,07	6,38	0,56
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50,0	159 - 161/1	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	1,0552	1,5240	67,65	66,52	72,35	72,07	8,41	8,20	5,73	6,00	0,59
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	49,0	160 - 162/1	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	1,0610	1,5260	68,55	66,52	72,28	72,07	8,11	8,20	6,33	6,00	0,52

\* Система: эфир - петролейный эфир (3:1), носитель - окись алюминия II степени активности.

1,4 мл (0,027 моля) этиленimina и 40 мл бензола при охлаждении льдом и перемешивании прикапывают 0,02 моля хлорангидрида в 15 мл абсолютного бензола. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Отделяют водный слой от бензольного, последний промывают 1%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушивают над безводным серноокислым натрием. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме (табл. 2 и 3).

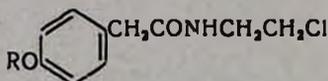
Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	Анализ, %				R <sub>f</sub> *
				N		Cl		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	51,5	168—170/2	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClNO <sub>2</sub>	6,48	6,55	16,37	16,59	0,42
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,0	170—172/2	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	6,12	6,15	15,25	15,57	0,44
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,0	165—167/1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,50	5,79	14,30	14,66	0,51
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50,0	165—167/1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,78	5,79	14,86	14,66	0,51
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60,1	170—172/1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,46	5,47	14,14	13,86	0,54
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,0	177—178/1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,38	5,47	14,00	13,86	0,54

\* Система: эфир—петролейный эфир (2:1), носитель — окись алюминия II степени активности.

Таблица 5



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				R <sub>f</sub> *
				N		Cl		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	53,5	102—103	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	6,45	6,15	16,00	15,57	0,62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54,1	75—77	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,65	5,79	14,68	14,66	0,50
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56,0	101—102	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,53	5,47	13,80	13,86	0,49
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80,0	51—52	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,27	5,47	13,86	13,86	0,48
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	65,0	100—101	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	5,40	5,19	13,48	13,14	0,51

\* Система: эфир — метанол (20:1), носитель — окись алюминия II степени активности.

*N*-(β-Хлорэтил)амиды 2-алкоксибензойных и 4-алкоксифенилуксусных кислот (II, III). В раствор 0,01 моля этиленимиды IV, V в 30 мл абсолютного бензола пропускают ток сухого хлористого водорода в течение

ние 3 минут. Происходит экзотермическая реакция, по окончании которой смесь промывают водой, бензольный слой высушивают над безводным серноокислым натрием. После отгонки бензола остаток кристаллизуется или перегоняется в вакууме (табл. 4и 5).

2-ԱԼԿՕՔՍԻ-, 2-ԱԼԿՕՔՍԻ-4-ԻՐՈՄԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԵՎ  
4-ԱԼԿՕՔՍԻՅԵՆԻԼՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ N,N-բիս-(β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԵՎ  
N-β-ՔԼՈՐԷԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐ

Մ. Չ. ԿԱԴՐԻԿՅԱՆ և Չ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակառուտոցքային հատկությունները ուսումնասիրելու համար սինթեզված են մոնո- և բիս-β-քլորէթիլամինների և էթիլենիմինի ացիլային ածանցյալները Այդ նպատակով 2-ալկոքսի-, 2-ալկոքսի-4-բրոմբենզոլայական թթուների, 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի քլորանհիդրիդների և բիս-(β-քլորէթիլ)ամինի փոխադրամար ստացված են համապատասխան բիս-(β-քլորէթիլ)ամինները 2-Ալկոքսիբենզոլայական և 4-ալկոքսիֆենիլթացախաթթուների քլորանհիդրիդները ռեակցիայի մեջ են մտցված էթիլենիմինի հետ, կալիումի հիդրօքսիդի 10%-անոց ջրային լուծույթի ներկայությամբ: Սինթեզված էթիլենիմինները քլորջրածնի ազդամար փոխարկված են համապատասխան β-քլորէթիլամինների:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 20, 908 (1967); А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, В. В. Ледяев, там же, 22, 406 (1969).
2. R. Preussmann, Arzneimittelforsch., 8, 9 (1958); W. C. J. Ross, I. G. Wilson, J. Chem. Soc., 1959, 3616; H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddenbuch, Ber., 82, 389 (1949); Т. С. Сафонова, С. И. Сергиевская, ЖОХ, 31, 1193 (1961); Л. Н. Воловельский, О. П. Васильевская, ЖОХ, 38, 42 (1968);
3. O. M. Friedman, A. M. Sellgman, J. Am. Chem. Soc., 70, 3082 (1948). E. R. H. Jones, W. Wilson, I. Chem. Soc., 1949, 547.
4. W. C. I. Ross, J. G. Wilson, J. Chem. Soc., 1959, 3616; Б. В. Курган, С. А. Гуллер, А. А. Грузе, ХГС, 1965, 11.
5. G. R. Pettit, M. R. Chamberland, Can. J. Chem., 44, 813 (1966); Т. С. Сафонова, С. И. Сергиевская, ЖОХ, 32, 1351 (1962).
6. G. R. Pettit, S. K. Gupta, P. A. Whithause, J. Med. Chem., 10, 692 (1967).
7. E. M. Fry, J. Org. chem., 14, 887 (1949).
8. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Н. С. Большакова, А. А. Арутюнян, Арм. хим. ж., 21, 328 (1968).
9. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. Т. Оганджанян, ДАН Арм. ССР, 20, 5, 181 (1955); А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян, ДАН Арм. 21, 1, 33 (1955); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 157 (1961).

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИНОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНА  
 С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

Л. А. НЕРСЕСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

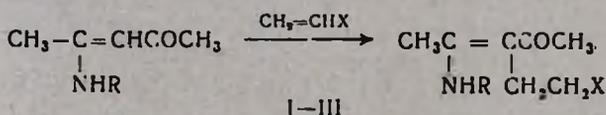
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 XII 1969

Исследована реакция иминов ацетилацетона с электрофильными олефинами. Показано, что с акрилонитрилом и метилакрилатом в абсолютном спирте образуются продукты С-алкилирования. С избытком метилакрилата получены производные дигидропиридона. При взаимодействии иминов и диминов ацетилацетона с мялеиновым и цитраконовым ангидридами образовались производные Δ<sup>2</sup>-пирролина-5.

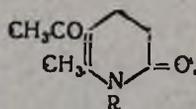
Табл. 3, библи. ссылок 3.

Согласно литературным данным, β-аминовинилкетоны, в частности имины ацетилацетона, входят почти во все реакции, характерные для енаминов. Ранее была изучена реакция первичных и вторичных енаминов с различными электрофильными олефинами [1]. В настоящем сообщении показано, что при кипячении иминов ацетилацетона с акрилонитрилом и метилакрилатом в абсолютном спирте образуются продукты С-алкилирования. В ИК спектрах соединения I найдены полосы поглощения, характеризующие группу CN (2245 см<sup>-1</sup>), а в II и III—сложноэфирный карбонил (1720—1730 см<sup>-1</sup>). В спектрах I—III обнаружены характеристические частоты вторичного азота (3310—3460 см<sup>-1</sup>):



I R=CH<sub>3</sub>, X=CN; II R=CH<sub>3</sub>, X=COOCH<sub>3</sub>; III R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X=COOCH<sub>3</sub>

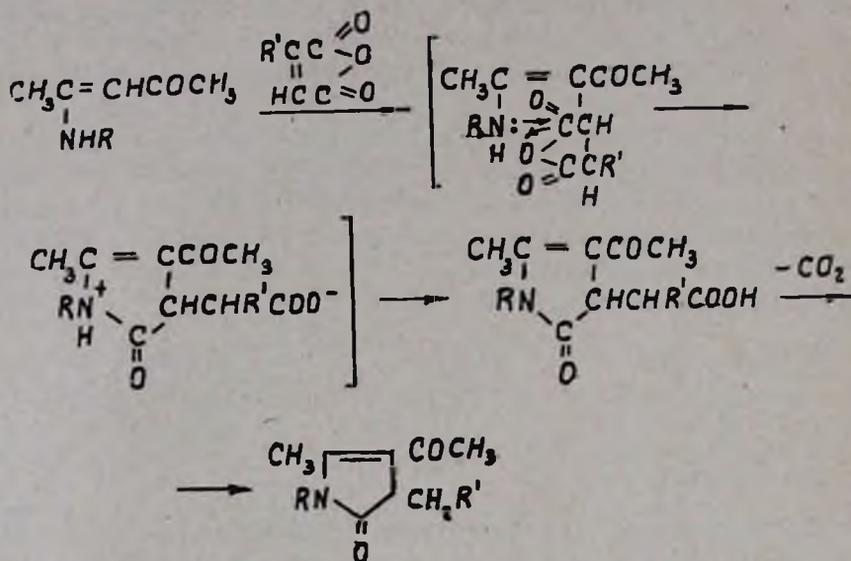
При длительном нагревании с избытком метилакрилата в отсутствии растворителя образуются циклические продукты—производные α-дигидропиридона



IV-V R=H, CH<sub>3</sub>



ном алкилировании енаминов по β-углероду с последующим внутримолекулярным ацилированием с образованием производных Δ<sup>2</sup>-пирролина-5, приемлем и в случае иминов ацетилацетона.



### Экспериментальная часть

Имины ацетилацетона были синтезированы известными методами [3].

*Взаимодействие иминов ацетилацетона с метилакрилатом и акрилонитрилом.* Смесь 0,1 моля соответствующего енамина и 0,1 моля электрофильного олефина в 20 мл сухого спирта кипятили в течение 30 часов. Полученные после отгонки непрореагировавших исходных продуктов и перегонки остатка в вакууме вещества представлены в таблице 1.

*1-Алкил-2-метил-3-ацетил-4,5-дигидропиридоны-6.* Смесь 9,92 г (0,1 моля) ими́на ацетилацетона и 10,32 г (0,12 моля) метилакрилата кипятили с обратным холодильником 30 часов. После двух перегонки в вакууме получили 3,27 г (21,4%) 2-метил-3-ацетил-4,5-дигидропиридон-6 с т. кип. 133—135°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5310. Найдено %: С 62,30; Н 7,19; N 9,09.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$  Вычислено %: С 62,71; Н 7,23; N 9,14. ИК:  $\nu$  1670—1697, 3318—3340  $\text{см}^{-1}$ . Аналогично из N-метилимина ацетилацетона получили с 26,5% выходом кристаллическое вещество с т. пл. 140°. Найдено %: С 64,11; Н 7,79; N 8,67.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Вычислено %: С 64,63; Н 7,84; N 8,37. ИК;  $\nu$  1656—1681  $\text{см}^{-1}$ .

*1-R'-2-Метил-3-ацетил-4-R''-Δ<sup>2</sup>-пирролиноны-5.* Смешивали 0,02 моля соответствующего енамина с 1,96 г (0,02 моля) млеинового ангидрида. После завершения экзотермической реакции перегонкой в вакууме выделяли конечные продукты (табл. 2).

Таблица 1

№	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							С	Н	Н	С	Н	Н
I	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	47,1	140—145/2	1,5000	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	60,05	8,83	6,95	60,26	8,69	7,13
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	36,2	200—205/6	1,5620	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	70,07	7,40	5,01	69,79	7,68	5,09
III	CH <sub>3</sub>	CN	38,4	158—160/2	—	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ON	64,97	8,64	16,43	65,03	8,43	16,84

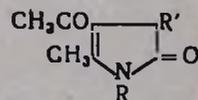


Таблица 2

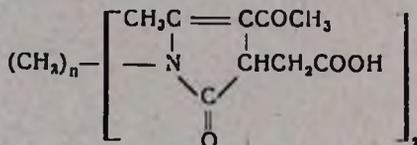
№	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						С	Н	Н	С	Н	Н
VI	H	CH <sub>2</sub> COOH	87,6	т. пл. 75—76	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	54,54	5,60	6,97	54,82	5,61	7,10
VII*	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,4	139—142/3	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	64,73	7,89	8,52	64,64	7,84	8,37
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	48,3	170—173/2	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	73,53	6,71	5,25	74,05	7,04	5,75
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	38,4	175—178/2	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N	66,19	5,21	6,66	65,92	5,53	5,12
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80,8	т. пл. 144—145	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	74,73	6,01	6,33	73,34	6,59	6,17
XI	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34,7	120—123/1	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	64,30	7,49	8,63	64,64	7,84	8,37
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28,7	155—158/2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	66,00	8,11	7,72	66,27	8,34	7,72
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25,3	182—185/1	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	74,11	7,24	5,63	74,05	7,04	5,75
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23,8	175—180/1	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	75,11	7,69	5,38	75,68	7,48	5,44

\* Т. пл. оксима 53—55°. Найдено %: N 11,28. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 11,51; т. пл. гидразона 197—198° (абс. ацетон). Найдено %: N 23,44. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Вычислено %: N 23,27.

Эквивмолекулярные количества (0,02 моля) соответствующего енамина и цитраконового ангидрида нагревали при 170—180° в течение 4 часов. После двукратной перегонки выделяли вещества, приведенные в таблице 2.

**Полиметилен-бис-Δ<sup>2</sup>-пирролиноны-5.** Смешивали 0,01 моля соответствующего диенамина с 1,96 г (0,02 моля) малеинового ангидрида. После окончания экзотермической реакции для удаления непрореагировавших исходных веществ кипятили образовавшуюся твердую массу с бензолом. Конечные продукты выделяли в виде порошков, которые были перекристаллизованы из водного ацетона (табл. 3).

Таблица 3



№	n	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					найдено			вычислено		
					С	Н	N	С	Н	N
XV	2	50,5	80—82	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	57,73	6,39	5,91	57,13	6,66	5,70
XVI	4	67,9	105—107	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	58,12	6,11	6,31	58,82	6,29	6,24
XVII	6	42,3	94—96	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	61,16	6,97	5,57	60,48	6,76	5,87

### ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ:

ԷԼԵԿՏՐՈՅԻՆ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՉԵՑ ԱՑԵՏԻԱՑԵՏՈՆԻ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ և Ա. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է ացետիլացետոնի իմինի և դիմինի ռեակցիան էլեկտրոֆիլ օլիֆինների հետ: Ցույց է տրված, որ ացետիլացետոնի իմինները բացարձակ չոր սպիրտում ակրիլոնիտրիլի և մեթիլակրիլատի հետ եռացնելիս առաջացնում են C-ակիլման պրոդուկտներ: Ացետիլացետոնի իմինները մեթիլակրիլատի ավելցուկի հետ եռացնելով ստացվում են դիհիդրոպիրիդոնի ածանցյալներ: Մալինաթթվի և ցիտրակոնաթթվի անհիդրիդի հետ իմինների և դիմինների փոխազդմամբ գոյացել են Δ<sup>2</sup>-պիրոլինոն-5-ի ածանցյալներ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 22, 40 (1969).
2. С. А. Grob, P. Anklil, Helv. Chim. Acta, 52, 2023, 2029 (1949); С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян Арм. хим. ж. 23, 741 (1970).
3. R. J. Hovey, J. J. O'Connell, K. Martell, J. Am. Chem. Soc., 81, 3189 (1959).

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

## III. НЕКОТОРЫЕ N-АЛКОКСИБЕНЗОИЛ(БЕНЗИЛ)АНАБАЗИНЫ

Л. С. АРУТЮНЯН, М. А. КАЙТАНДЖЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН и

А. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 XI 1969

Синтезирован ряд N-алкоксибензоил- и N-алкоксибензилпроизводных анабазина с целью изучения их фармакологических свойств.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

По своим фармакологическим свойствам алкалоид анабазин относится к ганглионарным ядам и является типичным N-холиномиметиком. Работами ряда исследователей [1] показано, что при замещении водорода пиперидинового кольца анабазина на алкильные или ацильные радикалы происходит снижение токсичности и появление гипотензивных свойств. Для выявления зависимости между строением и действием синтезирован небольшой гомологический ряд *o*-, *m*-, *p*-алкоксибензоил-(бензил)анабазинов, а также 2,4-диметокси-, 3,4-диметокси-3,4-метилendioкси- и 3,4,5-триметоксибензоил(бензил)анабазины (I, II).

Необходимый для синтеза анабазин получен из технического анабазин-сульфата, представляющего собой смесь, по меньшей мере, пяти алкалоидов, из которых главным по содержанию является анабазин. Для выделения анабазина был использован метод нитрозирования, позволяющий получить хроматографически чистый анабазин.

Реакцией анабазина с хлорангидридами соответствующих кислот были получены амиды I. Даже при ацклировании в условиях реакции Шоттен-Баумана не происходит полного превращения анабазина в амид; в результирующей реакционной среде имеется смесь амида, анабазина и замещенной бензойной кислоты. Для выделения чистого амида использовалось различие в силе основности анабазина и N-ациланабазина.

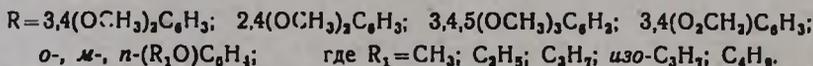
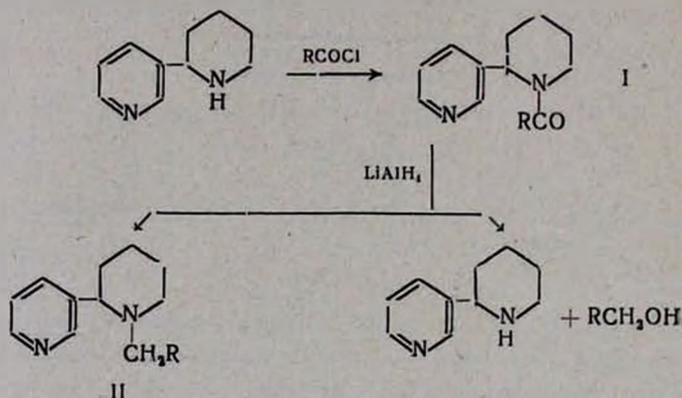
Амиды I восстанавливались алюмогидридом лития до соответствующих N-алкоксибензиланабазинов II.

Пиридиновые производные обычно восстанавливаются алюмогидридом лития без атаки гетероядра, однако в последнее время появились ряд работ [2], свидетельствующих об обратном. Во избежание возможного гидрирования пиридинового кольца амидов нами был изменен обычный порядок смешивания реагентов: к раствору амида в абсолютном эфире или бензольном растворе медленно прибавлялся эфирный раствор алюмогидрида лития. Тем самым исключалось накопление в реакционной среде алюмогидрида лития и, следовательно, снижалась возможность гидрирования пиридинового кольца.

Была предпринята попытка восстановления анабазина алюмогидридом лития в тех же условиях. Образование почти с количественным выходом анабазина при разложении реакционного комплекса водой показало, что пиридиновое кольцо этого алкалоида практически не восстанавливается в описанных условиях.

При восстановлении амидов I наряду с получением ожидаемых соединений II частично происходит расщепление амидной связи с образованием анабазина и замещенного бензилового спирта.

Замещенные N-бензилаанабазины II выделялись фракционной перегонкой в вакууме смеси продуктов восстановления. Они легко образуют гигроскопичные гидрохлориды.



### Экспериментальная часть

Хроматография веществ проводилась в тонком слое окиси алюминия (активности 2) в системе хлороформ—этанол (30 : 1), проявитель—пары йода. ИК спектры сняты в хлороформном растворе на спектрофотометре UR-10.

Получение анабазина. Обработкой продажного анабазин-сульфата 40%-ым раствором едкого натра, экстракцией выделившейся суммы алкалоидов бензолом и фракционной перегонкой в вакууме оставшейся после отгонки бензола маслообразной смеси получена легколетучая фракция, содержащая анабазин и лупинин [3].

Нитрированием смеси анабазин-лупинин нитритом натрия в уксуснокислом растворе получен нитрозоанабазин. Гидролизом последнего получен чистый анабазин [4]. Т. кип. 139°/3 мм;  $n_D^{20} = 1,5465$ ;  $[\alpha]_D = 80 \pm 1^\circ$  совпадает с константами, приведенными для анабазина в литературе [3,4,5]. На хроматограмме анабазин проявляется в виде единичного пятна с  $R_f = 0,38$ .

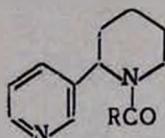
**Получение амидов 1.** К 10 г (0,06 моля) анабазина в 60 мл бензола прибавляли по каплям при перемешивании 0,05 моля хлорангидрида кислоты, растворенного в 40 мл абсолютного бензола, затем 30 мл 10%-ного раствора едкого кали и еще 0,01 моля хлорангидрида в 10 мл абсолютного бензола. Смесь кипятили 6 часов с обратным холодильником при перемешивании, охлаждали, смешивали с 50 мл 2%-ного раствора уксусной кислоты. Бензольный слой отделяли, промывали двумя

порциями (по 30 мл) 2%-ной уксусной кислоты, затем водой и 50 мл 5%-ного раствора едкого натра. Бензольный раствор сушился безводным сульфатом натрия, бензол отгонялся. Остаток представлял собой оптически активный хроматографически чистый продукт с  $R_f$ , отличным от  $R_f$  анабазина.

Все амиды, за исключением четырех — светло-желтые смолы или густые масла. В ИК спектрах всех амидов имеется характерная для амидного карбонила полоса в области  $1660 \text{ см}^{-1}$  и отсутствуют полосы активного водорода в интервале  $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ .

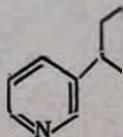
Выходы амидов, их  $[\alpha]_D$  и  $R_f$  приведены в таблице 1.

Таблица 1



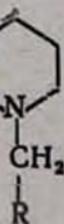
R	Т. пл., °C	$[\alpha]_D^{22}$	$R_f$	Выход, %
Фенил	82—83	$-95,3 \pm 1,08$	0,73	57,9
4-Метоксифенил	94—95	$-66,4 \pm 0,4$	0,70	95,6
4-Этоксифенил	104—105	$-78,8 \pm 0,3$	0,69	94,2
4-Пропоксифенил	—	$-66,8 \pm 0,2$	0,71	96,2
4-Изопропоксифенил	—	$-79,6 \pm 0,6$	0,7	96,0
4-Бутоксифенил	—	$-69 \pm 0,9$	0,67	98,2
3-Метоксифенил	—	$-67,1 \pm 0,07$	0,68	99,4
3-Этоксифенил	—	$-84 \pm 0,09$	0,69	84,2
3-Пропоксифенил	—	$-76,5 \pm 0,02$	0,7	68,7
3-Изопропоксифенил	—	$-98,7 \pm 0,2$	0,75	67,8
3-Бутоксифенил	—	$-83,5 \pm 0,1$	0,58	70,1
2-Метоксифенил	—	$-82,9 \pm 1$	0,73	74,1
2-Этоксифенил	—	$-79,9 \pm 1,04$	0,69	69,0
2-Пропоксифенил	—	$-103,2 \pm 0,9$	0,64	66,0
2-Изопропоксифенил	—	$-84,6 \pm 0,3$	0,54	65,0
2-Бутоксифенил	—	$-79,2 \pm 0,6$	0,43	48,3
3,4-Диметоксифенил	—	$-63,5 \pm 1$	0,43	66,6
3,4,5-Триметоксифенил	—	$69,6 \pm 0,6$	0,61	44,0
2,4-Диметоксифенил	—	$-72,3 \pm 0,3$	0,68	52,1
3,4-Метилендиоксифенил	96—97			

*Получение амидов II.* К раствору 0,015 моля (приблизительно 5 г) амида I в 100 мл абсолютного эфира или бензола прибавляли при перемешивании раствор 0,026 моля алюмогидрида лития в 40 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивали 1 час. Реакционный комплекс разлагали 2 мл воды и 5 мл 20%-ного раствора едкого натра. Раствор декантировали с выпавшего осадка, последний промывали двумя порциями (по



R	Т. кип. °C/мм	$[\alpha]_D^{21}$	$R_f$	Выход, %
Фенил	192—193/8	-34±1,4	0,78	56,2
4-Метоксифенил	209—211/8	-18±1	0,75	46,0
4-Этоксифенил	208—209/8	-23,6±1	0,71	36,9
4-Пропоксифенил	214—215/8	-17±1,4	0,73	62,6
4-Изопропоксифенил	213—214/8	-14,8±1,1	0,75	54,8
4-Бутоксифенил	227—228/8	-11±0,6	0,75	47,9
3-Метоксифенил	202—204/8	-10±1,5	0,71	46,6
3-Этоксифенил	214—215/8	-9±1,1	0,76	71,3
3-Пропоксифенил	224—225/8	-8±1,3	0,80	55,0
3-Изопропоксифенил	219—221/8	-9,6±0,7	0,79	67,0
3-Бутоксифенил	234—235/8	-6,2±0,3	0,78	51,6
2-Метоксифенил	208—210/8	-31,6±2	0,76	31,1
2-Этоксифенил	215—218/8	-32,5±0,2	0,88	48,7
2-Пропоксифенил	220—224/8	-43,7±0,5	0,87	50,0
2-Изопропоксифенил	214—218/8	-29,6±0,3	0,86	53,1
2-Бутоксифенил	224—228/8	-31,7±0,2	0,79	51,9
3,4-Диметоксифенил	229—233/8	-32,5±2	0,61	64,9
3,4,5-Триметоксифенил	244—246/8	-7±1,1	0,64	67,2
2,4-Диметоксифенил	228—231/8	-18±1,2	0,71	47,8
3,4-Метилendioксифенил	227—230/8	-4,7±0,5	0,77	55,7

Таблица 2



Молекулярная формула	Данные анализа, %					
	С		Н		N	
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	81,30	80,91	8,30	7,92	11,19	11,10
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	76,83	76,56	7,67	7,85	9,28	9,92
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	77,26	76,98	8,61	8,16	9,08	9,45
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,35	77,37	8,78	8,44	8,67	9,02
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,07	77,37	9,02	8,44	8,92	9,02
$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$	77,35	77,73	6,71	8,69	8,34	8,63
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	76,23	76,56	8,72	7,85	9,65	9,92
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	76,78	76,98	8,03	8,16	9,13	9,45
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,09	77,37	8,27	8,44	8,63	9,02
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,97	77,37	8,65	8,44	9,02	9,02
$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$	78,09	77,73	8,52	8,69	8,47	8,63
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	76,37	76,56	7,98	7,85	9,73	9,92
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	76,38	76,98	8,10	8,16	9,12	9,45
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,02	77,37	8,16	8,44	8,87	9,02
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$	77,14	77,37	8,31	8,44	8,75	9,02
$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$	77,45	77,73	8,39	8,69	8,29	8,63
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	73,09	73,04	7,62	7,74	9,18	8,96
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	70,76	70,11	7,48	7,65	8,60	8,18
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	72,85	73,04	7,19	7,74	8,55	8,63
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	72,29	72,63	6,39	6,73	9,17	9,45

100 мл) абсолютного эфира или бензола. Объединенный раствор сушили поташом, растворитель отгоняли. Остаток—светло-желтое масло, показывающее на хроматограмме три пятна (амин II, анабазина и соответствующего бензилового спирта)—подвергался перегонке в вакууме. Высококипящая фракция соответствовала чистому амину II.

Амины II представляют собой бесцветные густые масла, обладающие оптической активностью и проявляющиеся на хроматограмме в виде единичных пятен. В ИК спектрах аминов II отсутствуют полосы амидного карбонила и NH-группы, но усиливаются полосы поглощения, характерные для ароматических систем (при 1600 и 1500  $\text{см}^{-1}$ ).

Выходы и константы полученных аминов приведены в таблице 2.

### ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱՓՈՆՈՒՄԸ

#### III. N-ԱԿՈՔՍԻՐԵՆՁՈՒԼ (ԲԵՆՁԻԼ) ԱՆԱՐԱՋԻՆՆԵՐ

Լ. Ս. ՆԱՐՈՒՔՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ա. ԿԱՅՔԱՆՋՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՅԱԿԱՆՅԱՆ և

Ա. Լ. ՄՆՋՈՑԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների շտամնասիրման նպատակով սինթեզված են անաբազին ալկալոիդի մի շարք N-ալկոքսիբենզոլի- և N-ալկոքսիբենզիլածանցյալները։ Որպես հումք ծառայել է տեխնիկական անաբազին—սուլֆատից ստացված անաբազինը, որը փոխազդելով տեղակալված մենզոյական թթվի քլորանհիդրիդների հետ, տվել է համապատասխան ամիդներ (I); Վերջիններս ենթարկվել են վերականգնման լիթիում—ալյումահիդրիդով, որի հետևանքով համապատասխան N-ալկոքսիբենզիլանաբազինի հետ միասին ստացվել են նաև անաբազին և տեղակալված բենզիլ—ալկոհոլ։ Ստացված ամիդներն անջատվել են խոռոչներին ֆրակցիոն վակումային թորման միջոցով։ Այսպիսով ստացված են օրթո-, մեթա-, պարա-ալկոքսիբենզոլի (բենզիլ) անաբազիններ և 2,4-դիմեթօքսի-, 3,4-դիմեթօքսի-, 3,4,5-տրիմեթօքսի-, 3,4-մեթիլենդիօքսիբենզոլի (բենզիլ) անաբազիններ։

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Аничков, *Физиол. ж.*, СССР, 18, 17 (1932), М. Н. Полуэктов, *Реф. ж.*, бюл. хим., 14Ф, 1928 (1965); 15Ф, 1938 (1965).
2. P. de Mayo, W. Rigby, *Nature*, 166, 1075 (1950), V. Bolman, *Chem. Ber.*, 85, 390 (1952). N. G. Gaylord, „Reduction with complex metal hydrides“, 801 (1956), New York.
3. А. С. Садыков, «Химия алкалоидов А. Arhylla», 1956 г, АНИЗ ССР, Ташкент Г. В. Лазурьевский, «Практические работы по химии природных соединений», «Высшая школа», Москва, 1961, стр. 112
4. С. А. Забоев, *ЖОХ*, 18, 194 (1948).
5. А. П. Орехов, Г. П. Меньшиков, *Бюлл. НИХФИ*, № 1,1 (1931). А. П. Орехов, С. С. Норкина, Т. Н. Норкузиев, *ЖОХ*, 7, 951 (1937).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.311+666.1122

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
 СТЕКОЛ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Р. С. САРИНГЮЛЯН и К. А. КОСТАНЫН

Поступило 16 III 1970

Исследована температурная зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) стекол системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  в широком интервале температур. Показана близость значений предэкспоненциальных множителей электропроводности в твердом и расплавленном («стабильных») состояниях для силикатных, боратных и германатных стекол. Сделан вывод о том, что основные положения теории электропроводности [1, 2] для твердых стекол остаются справедливыми и для расплавленного состояния. Наблюдаемые иногда отклонения экспериментальных значений предэкспоненциального множителя ( $A_x$ ) от расчетных на базе теории Мюллера заключаются чаще всего в произвольной обработке экспериментальных данных из-за неизвестности температурной границы перехода стекла в лабильное состояние.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Температурная зависимость удельной электропроводности стекол чаще всего описывается уравнением экспоненты

$$\lg \kappa = A_x - \frac{H_x}{RT}, \quad (1)$$

где  $A_x$  и  $H_x$  в твердом (стабильном) состоянии стекол и при достаточно высоких температурах расплавленного (также условно «стабильного») состояния—постоянные, а в переходной температурной области—функции температуры.

Такая экспериментально устанавливаемая для основных классов кислородсодержащих стекол форма температурной зависимости электропроводности до сих пор не получила единой теоретической интерпретации и удовлетворительного обоснования.

Мюллер [1], анализируя данные Бокриса [3] по электропроводности расплавленных щелочных силикатов, впервые отмечает тождественность предэкспоненциального множителя в выражении (1) в стабильном твердом и расплавленном состояниях. Неизменность предэкспоненциального множителя и небольшое уменьшение «эффективной» (по [2]) энер-

гии активации  $E_x$  при переходе от твердого (стабильного) состояния в расплавленное свидетельствует, по Мюллеру, о сохранении в расплаве того же механизма подвижности катионов, что и в твердых стеклах, а также о преобладающей роли энергии диссоциации  $\Delta F$  в процессе проводимости расплавленных стекол. Исчезновение энтропийного эффекта диссоциации  $\Delta S_x$  при переходе от лабильного состояния стекла к жидкому объясняется интенсификацией всестороннего беспорядочного термического колебательного движения атомов, в связи с чем процесс диссоциации не вводит сколь-либо значительных изменений в степень упорядоченности среды, в которой происходит диссоциация, и не зависит от температуры, поэтому не отражается на энтропии активации электропроводности. Однако до сих пор применение теории электропроводности Мюллера для расплавленных стекол было ограничено из-за наблюдаемого расхождения расчетных величин предэкспоненциального множителя с его экспериментальными значениями.

Таблица 1

№№ стекол	Составы стекол*				Плотность стекл в расплаве, г/см <sup>3</sup>	Значения предэкспоненциального множителя		
	мол. %		вес. %			экспериментальные		расчетные $A_x^T$
	K <sub>2</sub> O	PbO	K <sub>2</sub> O	PbO		в распл. сост. $A_x^T$	в тверд. сост. $A_x^{T0}$	
10	10,0	—	28,1	—	2,18	1,6	2,0	1,9
11	20,0	10,0	22,6	26,9	2,72	2,0	2,0	2,0
12	20,0	20,0	19,1	44,8	3,26	2,2	2,2	2,2
13	20,0	30,0	16,2	57,8	3,79	2,3	—	2,3
14	20,0	40,0	14,2	67,6	4,16	2,4	2,6	2,4
15	30,0	10,0	32,6	25,8	2,68	2,0	—	2,0
16	10,0	10,0	11,8	28,0	2,80	1,8	—	1,9
18	40,0	—	51,1	—	2,13	2,1	2,2	2,2
19	10,0	30,0	8,4	59,6	3,94	2,4	—	2,4
20	—	40,0	—	71,2	4,76	2,6	—	2,6
22	10,0	20,0	9,9	46,4	3,22	2,2	—	2,2
23	10,0	40,0	7,3	69,4	4,56	2,5	—	2,5
24	10,0	50,0	6,5	77,0	5,12	2,6	—	2,6
25	30,0	20,0	27,4	43,4	3,20	2,2	—	2,2
27	—	30,0	—	61,5	4,16	2,5	—	2,5
28	30,0	—	40,2	—	2,16	1,8	2,0	2,1
29	—	50,0	—	78,8	5,08	2,7	—	2,7
30	—	60,0	—	84,8	5,68	2,8	—	2,8
32	18,0	5,0	22,8	15,0	2,49	1,5	1,9	1,8
33	13,3	16,7	13,6	40,6	3,14	1,8	—	2,1
34	11,0	22,5	10,3	50,0	3,36	2,2	—	2,2
35	10,0	25,0	9,1	53,5	3,48	2,2	—	2,2
36	9,0	27,5	7,8	56,9	3,80	2,3	—	2,3
37	7,7	30,8	6,4	60,8	3,95	2,4	2,5	2,4
38	6,7	33,3	5,4	63,7	4,22	2,5	—	2,4
39	5,0	37,5	3,8	68,1	4,49	2,4	—	2,5
40	2,8	43,0	2,0	73,2	4,20	2,6	—	2,6
41	1,7	45,8	1,2	75,5	4,36	2,6	—	2,6

\* Приведено содержание окислов металлов, остальное SiO<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы является попытка анализа причин этнх расхождений и проверка основных экспериментально-теоретических соотношений теории Мюллера для электропроводности стекол системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  и других стекол в широком интервале температур.

Составы (синтетические) исследованных стекол приведены в таблице 1. Методики получения стекол и измерения удельной электропроводности и плотности описаны нами ранее [4]. Результаты измерения электропроводности исследованных стекол в широком интервале температур приведены в таблице 2. Экспериментальные значения плотности в расплаве и предэкспоненциального множителя уравнения (1) —  $A_1^p$  и  $A_1^T$  (соответственно в расплавленном и для некоторых стекол в твердом состоянии) приведены в таблице 1.

Таблица 2

Значения  $-\lg \gamma$  стекол  $K_2O-PbO-SiO_2$ 

№№ стекол	Температура, °C											
	1400	1300	1200	1100	1000	900	800	700	600	500	400	300
10	0,23	0,35	0,48	0,62	0,82	1,03	1,36	1,75	2,29	3,08	4,06	5,12
11	0,20	0,34	0,49	0,68	0,90	1,14	1,43	1,78	2,43	3,38	4,73	6,06
12	0,06	0,20	0,36	0,55	0,77	1,02	1,32	1,76	2,39	3,38	—	—
13	—	0,03	0,19	0,37	0,59	0,84	1,16	1,61	2,31	3,36	4,97	—
14	—	—	0,14	0,32	0,54	0,77	1,08	1,48	3,54	4,36	5,40	6,81
15	—	—	0,02	0,16	0,34	0,54	0,77	1,09	1,60	2,29	3,43	5,32
16	1,22	1,42	1,63	1,88	2,17	2,51	2,92	3,53	4,34	5,44	6,73	—
18	—	—	—	0,10	0,07	0,25	0,47	0,78	1,28	1,92	2,52	3,36
19	0,58	0,76	0,97	1,22	1,51	1,91	2,42	3,15	4,19	5,53	—	—
20	0,72	0,92	1,16	1,43	1,76	2,34	3,00	4,08	5,46	6,77	—	—
22	0,95	1,15	1,38	1,64	1,94	2,29	2,74	3,35	4,26	5,47	—	—
23	—	0,30	0,49	0,70	0,96	1,26	1,70	2,35	3,40	5,00	6,82	—
24	—	—	—	—	0,50	0,77	1,14	1,65	2,32	4,30	—	—
25	—	—	—	0,03	0,21	0,42	0,66	0,99	1,44	2,26	3,44	—
27	1,02	1,24	1,49	1,77	2,12	2,50	3,13	4,00	5,23	6,32	—	—
28	0,11	0,00	1,13	0,26	0,43	0,62	0,84	1,18	1,69	2,36	3,19	4,13
29	—	0,34	0,55	0,79	1,07	1,45	2,02	2,90	4,04	5,56	7,45	—
32	0,42	0,53	0,67	0,83	1,02	1,30	1,64	2,09	2,67	3,47	4,58	5,72
33	0,87	1,04	1,24	1,46	1,76	2,14	2,59	3,20	4,10	5,32	6,91	—
34	0,93	1,12	1,35	1,60	1,91	2,35	2,90	3,64	4,60	5,85	—	—
35	0,90	1,10	1,33	1,58	1,94	2,18	2,95	3,76	4,75	6,03	—	—
36	0,90	1,10	1,33	1,59	1,95	2,45	3,08	3,92	5,05	7,47	—	—
37	0,71	0,91	1,13	1,38	1,72	2,22	2,87	3,72	4,89	6,40	8,07	—
38	0,73	0,94	1,17	1,44	1,75	2,24	2,91	3,82	5,00	6,50	—	—
39	0,55	0,73	0,95	1,19	1,54	1,96	2,63	3,51	4,83	6,40	8,10	—
40	—	0,04	0,23	0,44	0,69	0,98	1,34	1,91	2,74	4,02	5,71	—
41	—	0,04	0,23	0,43	0,68	0,96	1,37	1,95	2,74	4,10	5,90	—

Экспериментальные значения  $A_x$  получены графической экстраполяцией прямолинейных участков кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  к оси ординат (значения  $\lg \kappa$  при  $\frac{1}{T} = 0$ ). Следует заметить, что такая экстраполяция и расчет по методу минимальных отклонений содержат в себе субъективный фактор, так как, во-первых, границы прямолинейности не известны, во-вторых, имеется определенный разброс экспериментальных точек, в-третьих, при очень высоких температурах и малых значениях сопротивлений ошибка измерения гораздо больше и носит систематический характер, поэтому имеется некоторый произвол в проведении прямой через экспериментальные точки. В таблице 2 жирной чертой показана примерная граница прямолинейного участка кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для расплавленных стекол. Наши расчеты показали, что при минимальном разбросе экспериментальных точек и без учета ошибок только из-за неизвестности границы прямолинейности кривой возможны изменения  $A_x$  на одну единицу и более. Если же принять при этом возможность 10%-ной относительной ошибки, то  $A_x$  уже будет колебаться на две единицы и более. Ошибки же измерения удельной электропроводности в расплаве часто бывают гораздо больше.

### Обсуждение результатов

Уравнение Мюллера для удельной электропроводности, лимитируемой активированными диссоциированными катионами, для среды полярных структурных элементов имеет вид:

$$\kappa = \frac{\delta^2 \nu z^2 e^2}{3kT} \cdot n \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{3kT}\right) = \frac{\delta^2 \nu z^2 e^2}{3kT} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\delta$  — единичное смещение катиона;  $\nu$  — частота термических колебаний, величина порядка  $10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ;  $z$  — валентность катиона;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $n$  — число полярных структурных элементов (равное общему числу катионов) в 1 мл объема стекла,  $E_a$  — энергия активации.

Для твердых силикатных стекол при  $\delta = 3 \text{ \AA}$  и температуре  $500^\circ\text{K}$  получаем

$$\kappa = 6,8 \cdot 10^3 z^2 [\text{Me}] \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $[\text{Me}]$  — концентрация катионов в моль/мл.

Логарифм предэкспоненциального множителя выражения (3) для двухкомпонентных щелочно-силикатных стекол равен

$$A_x = 3,83 + 2 \lg z + \lg [\text{Me}]. \quad (4)$$

При температурах расплавленного состояния в предэкспоненциальный множитель выражения (2) можно ввести поправку на температуру; изменения величин  $\delta$  и  $n$  незначительны. Следует отметить, что и поправка на температуру (при  $T = 1500^\circ\text{K}$  в (4) получим 3,4 вместо 3,83) не существенна, ибо  $\gamma$  вводится с точностью до порядка величины и склонна расти с температурой. В наших дальнейших расчетах мы пренебрегаем этой поправкой.

Для стекол системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  (и подобных систем) в структуре можно выделить наряду с неполярными единицами типа  $\text{SiO}_2$ , также полярные структурные элементы типа  $\text{SiO}_2\text{O}^-\text{K}^+$  и  $(\text{SiO}_2\text{O}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ , общая концентрация которых  $n$  обусловлена содержанием как окисла калия, так и свинца.

При расчете теоретических значений  $A_x^\Gamma$  для стекол с большим содержанием  $\text{PbO}$  влияние концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на величину  $n$  и соответственно  $A_x$  может быть значительным. Для учета этого влияния  $A_x$  можно рассчитать по правилу аддитивности [5]:

$$A_x^\Gamma = aA_{x(\text{K}^+)} + (1-a)A_{x(\text{Pb}^{2+})}, \quad (5)$$

где  $a$  — в первом приближении весовая доля общего содержания металлических окислов.

Тогда, согласно (4),

$$A_{x(\text{K}^+)} = 3,8 + \lg [\text{K}] \quad (6)$$

$$A_{x(\text{Pb}^{2+})} = 4,4 + \lg [\text{Pb}],$$

где  $[\text{K}]$  и  $[\text{Pb}]$  — концентрации соответствующих катионов в *моль/мл.*

В таблице 1 приведены значения расчетных величин  $A_x^\Gamma$ . Данные этой таблицы свидетельствуют о хорошем соответствии теории эксперименту и близости предэкспоненциальных множителей в твердом и расплавленном состояниях для исследованной нами системы. Мазурина [6] получила близкие значения при сравнении предэкспоненциальных множителей в расплаве и в твердом состоянии для стекол систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  (исследовано около 50 стекол). Близкие значения  $A_x$  в твердом и расплавленном состояниях получаются для бинарных щелочно-силикатных стекол [7].

Мы имели возможность сравнения рассчитанных нами значений  $A_x^\Gamma$  для некоторых двух- и трехкомпонентных боратных и германатных стекол с экспериментальными значениями  $A_x$  в расплавленном и твердом состояниях\*. Результаты этого сравнения приведены в таблице 3. Следует заметить, что мы располагали для расплавленных боратных стекол значениями электропроводности при температурах не выше  $1100^\circ$ ; при этом, видимо, стабильное расплавленное состояние достигается при

\* Измерения электропроводности боратных и германатных стекол произведены соответственно Е. А. Ерзян и А. Д. Акопян.

Таблица 3

Молекулярный состав стекла*	Значения предэкспоненциального множителя		
	расчетные	экспериментальные	
		$A_x^T$	$A_x^P$
10Li 90B	2,0	1,8	2,0
10K 90B	1,8	1,7	1,5
5Na 95Ge	1,8	1,8	1,7
10Na 90Ge	1,7	2,3	1,7
25Na 75Ge	2,0	1,7	1,5
10Li 10Ca 80B	1,6	1,5	2,3
10Li 20Cd 70B	2,0	1,8	2,0
20Li 10Be 70B	1,8	1,4	1,8
20Li 10Zn 70B	1,8	1,4	1,8
20Li 20Ca 60B	1,9	1,5	1,9
20Li 20Ba 60B	1,9	1,5	1,9
10K 10Mg 80B	1,5	2,0	1,5
10K 10Zn 80B	1,5	1,1	1,5
10K 20Cd 70B	1,9	2,5	1,9
20Na 10Zn 70Ge	2,0	2,3	2,3
20Na 30Zn 50Ge	2,3	2,1	2,4
20Na 20Ba 60Ge	2,1	2,4	2,1
20Na 30Ba 50Ge	2,3	2,0	2,5
50Na 20Ca 60Ge	2,1	2,1	2,0
20Na 10Ca 70Ge	2,0	2,4	1,9

\* Окислы обозначены символом металла: В— $V_2O_5$ , К— $K_2O$  и т. п.

сравнительно высоких температурах (выше  $1000^\circ$ ), поэтому при ориентации на расчетное значение  $A_x^T$  прямолинейный участок кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  охватывал лишь 4—5 экспериментальных точек. Без ориентации на расчетное значение  $A_x^T$  в зависимости от того, сколько экспериментальных точек охватывается прямой (какой температурный интервал), получаются весьма отличные друг от друга значения  $A_x^P$ . Для получения явного прямолинейного участка  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  у боратных стекол, видимо, нужны значения электропроводности при более высоких температурах. К сожалению, в литературе таковых мы не нашли. Обработка экспериментальных данных по электропроводности трехкомпонентных боратных и германатных стекол показала, что здесь также при расчете предэкспоненциального множителя необходим учет поля-

ризирующего действия двухвалентных ионов и предложенный нами метод (формула 5) расчета и здесь оправдан. На рисунке приведены графики  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для некоторых свинцово-силикатных, боратных и германатных стекол. Для всех стекол наблюдается близость экспериментальных значений  $A_x$  в расплаве и в твердом состоянии, а также хорошее соответствие их с расчетными значениями предэкспоненциального множителя.

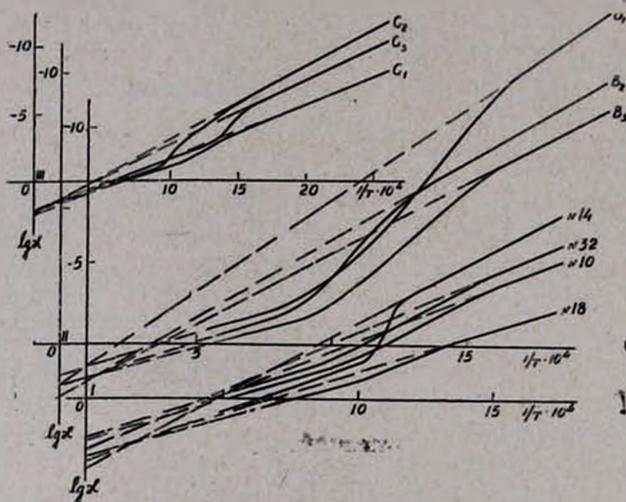


Рис. Кривые  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  в широком интервале температур:

I — стекла системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  (табл. 1); II — боратные стекла —  $B_1$  — 10K 10Zn 80B,  $B_2$  — 10Li 20Cd 70B,  $B_3$  — 20Li 20Ba 60B; III — германатные стекла —  $G_1$  — 20Na30Zn50Ge,  $G_2$  — 20Na30Ba50Ge,  $G_3$  — 20Na20Ca60Ge.

Таким образом, обработанный нами экспериментальный материал подтверждает предположение о «безэнтропийности» процесса проводимости в расплавленных силикатных, боратных и германатных стеклах. Величина эффективной энергии активации электропроводности  $E_x$  будет определяться в широком интервале температур единым уравнением

$$E_x = 2,3 R (A_x - \lg \kappa) T \quad (7)$$

при почти неизменном значении  $A_x$ .

Основные же причины наблюдаемых отклонений экспериментальных значений предэкспоненциального множителя от расчетных мы склонны видеть, наряду с ошибками измерения, в неправильной обработке экспериментальных данных.

Трудности обработки, как мы уже указывали, заключаются в неизвестности границ «стабильного» расплавленного состояния, где справедливо уравнение простой экспоненты. Если переход из стабильного

твёрдого состояния в лабильное осуществляется примерно при температурах стеклования, и участок прямолинейности на кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для твёрдого состояния достаточно большой, то при переходе из лабильного состояния в «стабильное» расплавленное температура перехода неизвестна и прямолинейный участок чаще всего ограничен ввиду отсутствия более высокотемпературных данных. В условиях расплавленного состояния ориентация на расчетное значение  $A_x$  позволит избежать многих ошибок при обработке и послужит выявлению природы температуры второго перехода из лабильного в «стабильное» расплавленное состояние, которое несомненно представляет большой интерес.

Применение теории Мюллера для электропроводности расплавленных стекол позволит обосновать температурную зависимость электропроводности в ширком интервале температур. S-образная форма кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  с двумя прямолинейными участками в стабильных (твёрдом и расплавленном) состояниях непосредственно вытекает из основных предпосылок теории.

ԼԱՅՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱԿԱՅՔՈՒՄ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՎԱԴՈՐՊԵՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Ս. ՍԱՐԻՆՅՑՈՒՆՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Փորձնական և գրականության տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային էքսպոնենցիալ կախումը կարծր և հալված սիլիկատային, բորատային և գերմանատային սիստեմաների ապակիների համար բնորոշվում է նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի ( $A_x$ ) մոտ նշանակություններով:

Այդ փաստը թույլ է տալիս կարծր ապակիների էլեկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսությունը տարածել նաև հալված վիճակի վրա, որի համար հաղորդականության պրոցեսը, ինչպես և կարծր ապակիների համար, ընթանում է առանց էներգիայի փոփոխության:  $M_2O$  և  $MO$  տիպի օքսիդներ պարունակող ապակիների էլեկտրահաղորդականության նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի նշանակությունների հաշվման ժամանակ երկվալենտ իոնների ազդեցության հաշվառման համար առաջադրված է օգտվել ադիտիվության բանաձևով: Ըստ Մյուլլերի, հալված ապակիների  $A_x$  փորձնական և հաշվարկած նշանակությունների տարբերությունը հաճախ կարող է լինել լաբիլ վիճակի ջերմաստիճանային վերին սահմանի անհայտ լինելու պատճառով:

Փորձնական տվյալների մշակման ժամանակ  $A_x$ -ի հաշվարկային նշանակություններով կողմնորոշվելը բերում է հալած ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախման ավելի ճշգրիտ արտահայտության:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, ЛГУ, Л., 1968.
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Тр. ЛТИ, вып. 62, Л., 1962.
3. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans. Farad. Soc., 48, 75 (1952).
4. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 1043 (1969).
5. К. С. Евстропьев, Сб. Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем, под ред. И. В. Гребенщикова, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1949, стр. 83.
6. Е. К. Мазурин, Канд. дисс. ЛТИ, Ленинград, 1967.
7. К. А. Костанян, Докт. дисс. ЛТИ, Ленинград, 1968.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОМЫВКИ ФОСФОГИПСА

С. С. КАРАХАНЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 I 1970

В лаборатории и опытно-заводском масштабах изучен процесс отстаивания и отмывки фосфогипса от растворимого фосфорного ангидрита и фтористых соединений в зависимости от соотношения жидкости к твердому и температуры. Оптимальными условиями процесса промывки являются соотношение Ж:Т=4:1;  $t=50-60^{\circ}$ ; при этом степень извлечения  $P_2O_5$  и  $F_2$  соответственно составляют (%) 43,1 и 19,6 от первоначального содержания, а скорость осаждения частиц в указанных условиях составляет 0,8 м/час.

На основании экспериментальных данных рассчитан отстойник. Проверка полученных результатов проводилась на опытно-заводской непрерывно действующей установке.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Известно [1], что наличие растворимого  $P_2O_5$  в вяжущем, полученном из фосфогипса, отрицательно влияет на сроки схватывания и конечную прочность материала, кроме того, при переработке фосфогипса растворимый  $P_2O_5$  и кислые фтористые соединения сильно корродируют аппаратуру. Поэтому для получения качественного строительного материала из фосфогипса необходима предварительная отмывка растворимого фосфорного ангидрита. Изучение процесса промывки фосфогипса проводилось в лабораторном и опытно-заводском масштабах.

Исходным материалом служил фосфогипс, полученный из Воскресенского химического комбината, следующего химического состава (%): СаО—39,6;  $SO_3$ —57,5;  $P_2O_5$ —1,19;  $F_2$ —0,41; нерастворимый остаток—1,18.

Промывку фосфогипса от  $P_2O_5$  и фтористых соединений проводили методом репульсации, отстаивания и фильтрования.

Реактор с мешалкой с определенным количеством фосфогипса помещали в термостат и после выдержки в течение определенного времени (10 минут) содержимое реактора фильтровали и проводили анализ жидкой и твердой фаз.

Как видно из полученных результатов (табл. 1), увеличение Ж:Т положительно влияет на степень извлечения  $P_2O_5$  и кислых фтористых соединений, но после достижения Ж:Т=4 степень извлечения фтора практически не изменяется. При этом степень извлечения  $P_2O_5$  и  $F_2$  соответственно составляют 43,1 и 19,6% от первоначального содержания, а отходящая вода содержит (г/л)  $P_2O_5$ —1,52 и  $F_2$ —0,206.

Для промышленного осуществления процесса промывки предлагается вести ее в аппаратах типа отстойника, для расчета и выбора конкретного необходимо знать скорость отстаивания.

Таблица 1  
Зависимость степени промывки фосфогипса от соотношения Ж:Т при 60°

Ж:Т	Содержание в фильтрате, г/л		Содержание в осадке, %		Степень извлечения, %		рН
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	
1	5,32	1,235	0,810	0,337	31,8	17,4	1,94
2	1,85	0,454	0,750	0,335	36,5	17,9	2,11
3	1,68	0,323	0,690	0,327	42,0	19,0	2,15
4	1,21	0,206	0,676	0,325	43,1	19,6	2,21
5	1,03	0,187	0,634	0,324	46,8	20,0	2,26
6	0,83	0,159	0,625	0,321	47,5	21,1	2,34
7	0,74	0,131	0,596	0,321	49,8	21,1	2,42
8	0,72	0,120	0,507	0,322	47,2	21,5	2,47

В лабораторных условиях процесс отстаивания при 60° изучен по методике, описанной в работах [2,3], результаты приводятся на рисунке 1.

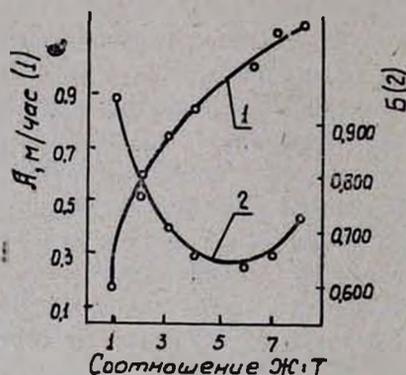


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения (А) и концентрации сгущенной пульпы (Б) от соотношения Ж:Т.

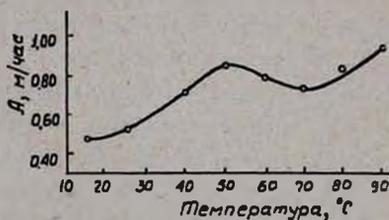


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения пульпы от температуры.

Как видим, скорость осветления возрастает с повышением соотношения Ж:Т; так, при Ж:Т=1,4 и 2 скорость осветления составляет соответственно (м/час) 0,15; 0,8 и 1,3. Выбранная методика позволяет определить также концентрацию гипса в уплотненной пульпе.

Из рисунка 2 видно, что с уменьшением соотношения Ж:Т концентрация пульпы увеличивается. Эта закономерность при 60° соблюдается в интервале изменения Ж:Т от 1 до 6; при дальнейшем же увеличении Ж:Т концентрация пульпы растет, что объясняется сокращением зоны уплотнения осадка.

Практический интерес представляет изучение скорости осаждения частиц фосфогипса в зависимости от температуры. Влияние температуры на скорость осаждения проводили в интервале от 15 до 90° (рис. 2). В интервале от 15 до 70° кривая проходит через максимум, соответствующей температуре 60°. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту скорости осаждения, что может быть объяснено некоторыми полиморфными превращениями гипса, в связи с чем изменяются гидротермальные условия процесса.

На основании лабораторных опытов проведено изучение процесса промывки фосфогипса в аппарате Дорра в непрерывном цикле. Характеристика аппарата:  $D=2,1$  м;  $H=1,5$  м; скорость вращения мешалки 0,5 об/мин.

Для подбора расчетной формулы, определяющей требуемую поверхность отстоя, необходимо вычислить величину центробежного критерия Рейнольдса

$$Re_{ц} = \frac{\pi \cdot l^2 \rho}{\mu_c}, \quad (1)$$

где вязкость среды определяется по формуле А. И. Бачинского:

$$\mu_c = \mu_{ж} (1 + 4,5\varphi);$$

$\mu_{ж}$  — вязкость чистой жидкости, являющейся дисперсной средой суспензии, кг/м·сек;  $\varphi$  — содержание твердой фазы в суспензии, выражено отношением объема твердой фазы к объему всей суспензии.

При  $J:T$  поступающей пульпы = 4,  $\varphi = \frac{0,096}{1}$ . отсюда;

$$\mu_c = 0,65 \left( 1 + 4,5 \frac{0,096}{1} \right) = 0,91 \text{ ст.}$$

Величина  $Re_{ц}$  составит:

$$Re_{ц} = \frac{0,5 \cdot 1,8^2 \cdot 1160}{60,9 \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 340,$$

т. е. режим ламинарный и условий для образования воронки не существует.

Требуемая поверхность осаждения аппарата определяется [4] формулой:

$$F_{ос} = \frac{1,33 \cdot G_{нач.}}{\rho_{ос.} \cdot W_{ос. лоб.}} \left( 1 - \frac{X_{нач.}}{X_{кон.}} \right) M^2, \quad (2)$$

где  $G_{нач.}$  — количество начальной (разбавленной) суспензии, кг/сек;  $\rho_{ос.}$  — плотность осветленной жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $X_{нач.}$ ,  $X_{кон.}$  — концентрация твердой фазы в начальной и конечной суспензии кг тв. фазы/кг суспензии;  $W_{ос. лоб.}$  — скорость осаждения самых мелких частиц, определенная в лабораторных условиях, м/сек.

В данном случае для получения 1 м<sup>3</sup> сгущенной пульпы при Ж:Т=1 из исходной, имеющей Ж:Т=4,  $G_{\text{нач.}} = 1,29$ ;  $X_{\text{нач.}} = 0,232$ ;  $X_{\text{кон.}} = 0,738$ .

Подставляя эти значения в уравнение (2), получаем площадь отстойника 5,14 м<sup>2</sup>.

### Опытно-заводские исследования процесса промывки фосфогипса в аппаратах Дорра

Предварительно нагретая в баке пульпа с помощью насоса через расходомер поступала в сгуститель. Величина Ж:Т определялась путем измерения удельного веса пульпы (рис. 3). Результаты изучения процесса промывки приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Данные промывки фосфогипса на опытно-заводской установке

Уд. вес пульпы		Зона осветления, м	Расход исходной пульпы, м <sup>3</sup> /час	Производительность аппарата Дорра, м <sup>3</sup> /час	Степень извлечения, %		Содержание в сливе, г/л	
исх., г/см <sup>3</sup>	после аппарата Дорра, г/см <sup>3</sup>				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>
1,135	1,41	0,42	3,25	0,82	38,5	18,4	1,515	0,245
1,130	1,41	—	3,40	0,80	—	—	—	—
1,132	1,44	0,44	3,50	0,85	34,6	18,3	1,482	0,240
1,133	1,44	—	3,45	0,80	—	—	—	—
1,133	1,44	0,45	2,90	0,80	36,4	17,8	1,504	0,238
1,132	1,43	—	2,90	0,78	—	—	—	—
1,134	1,44	0,43	3,10	0,80	37,2	17,4	1,510	0,236
1,138	1,45	—	3,15	0,75	—	—	—	—
1,136	1,47	0,41	2,95	0,75	34,2	15,8	1,475	0,183
1,129	1,44	—	3,10	0,75	—	—	—	—
1,130	1,45	0,39	3,60	0,85	37,2	16,9	1,510	0,195
1,133	1,46	—	3,05	0,80	—	—	—	—
1,135	1,41	0,43	3,25	0,76	36,0	17,2	1,521	0,225
1,136	1,45	—	3,20	0,76	—	—	—	—
1,135	1,42	0,42	2,90	0,73	38,7	16,7	1,500	0,193
1,132	1,46	—	3,03	0,78	—	—	—	—
1,131	1,44	0,40	3,01	0,70	37,3	17,0	1,520	0,198
1,130	1,43	—	3,07	—	—	—	—	—
1,136	1,47	0,44	3,15	—	35,4	17,0	1,498	0,197
1,135	1,48	—	3,23	0,80	—	—	—	—
1,331	1,47	0,41	3,10	0,80	39,8	17,2	1,540	0,211
1,134	1,46	—	2,90	0,73	—	—	—	—
1,130	1,46	0,39	2,85	0,81	36,1	17,3	1,497	0,226
1,134	1,47	—	3,20	0,75	—	—	—	—
1,135	1,48	0,40	3,15	0,73	36,0	18,0	1,500	0,239
1,133	1,46	—	3,20	0,80	—	—	—	—
1,132	1,47	0,42	2,95	0,72	—	—	—	—

Примечание: Пробы отбирались через каждые 2 часа. Температура исходной пульпы колебалась в пределах от 38 до 43°.

Из полученных результатов видно, что удельный вес поступающей пульпы в среднем составляет 1,133, а сгущенной—1,45. Производительность сгустителя изменяется от 0,75 до 0,8 м<sup>3</sup>/час, что почти соответствует расчетной.

Некоторое снижение степени извлечения  $P_2O_5$  и  $F_2$  по сравнению с лабораторной объясняется изменением температуры процесса, так как в лабораторных условиях температура промывки составляла  $60^\circ$ , а в заводских опытах  $\sim 40^\circ$ .

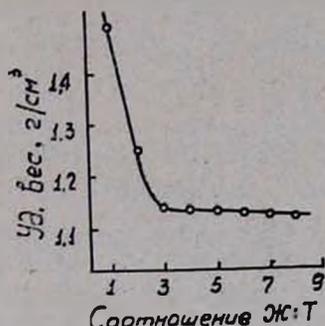


Рис. 3. Зависимость удельного веса пульпы от соотношения Ж:Т.

Таким образом, полученные лабораторные данные по промывке фосфогипса подтвердились в непрерывном цикле на опытно-заводской установке.

### ՖՈՍՖՈՂԻՊՍԻ ԼՎԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԴԻՆՈՎԱ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆոսֆոգիպսի լվացման պրոցեսի ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ օպտիմալ պայմաններն են՝ ջերմաստիճանը՝  $50-60^\circ$  և  $\lambda : \eta = 4$ , Նշված պայմաններում  $P_2O_5$ -ի և  $F_2$ -ի հեռացման աստիճանը համապատասխանաբար կազմում է 43,1 և 19,6%: Ուսումնասիրված է մասնիկների նստեցման արագությունը և  $\lambda : \eta$  միջև եղած կապը: Ստացված տվյալների հիման վրա ընտրված է նստեցնող ապարատ և հաշվարկված է պրոցեսի հիդրոդինամիկան: Լաբորատոր պայմաններում ստացված տվյալներն ստուգված են գործարանային անընդհատ դրոժող փորձնական տեղակայանքում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Технология вяжущих веществ, под ред. В. Н. Юнга, Госиздат, Москва, 1947, стр. 9.
2. Дм. Перри, Справочник инженера-химика, Госхимиздат, Москва, т. 2, 1947, стр. 274.
3. Я. Циборовский, Основы процессов химической технологии, Изд. «Химия», Ленинград, 1967, стр. 126.
4. Справочник химика, Изд. «Химия», т. V, Москва-Ленинград, 1966, стр. 498.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.92+547.233.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВУЮ ГРУППИРОВКУ НАРЯДУ С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

А. Т. БАБАЯН, Р. Б. МИНАСЯН, Г. Б. БАГДАСАРЯН и М. Г. ИНДЖИҚЯН

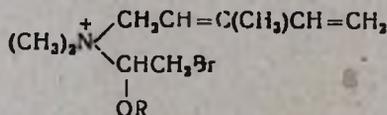
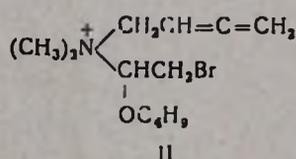
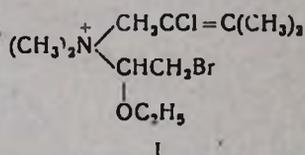
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 XII 1969

Установлена возможность участия в реакции перегруппировки-расщепления 2-хлор-3-метилбутен-2-ильной, бутадиен-2,3-ильной и пентадиен-2,4-ильной групп.  
 Библ. ссылок 8.

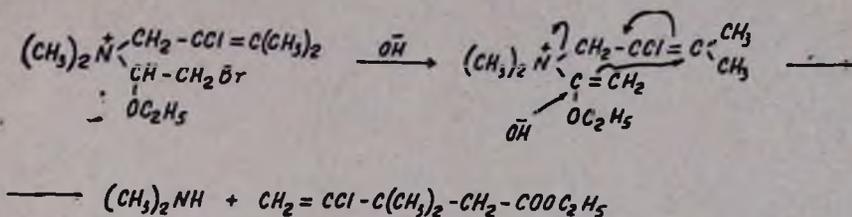
Ранее было показано, что участвующая в реакции перегруппировки-расщепления 2,3-непредельная группа может являться алкен-2-ильной [1,2], алкин-2-ильной и 3-хлорацклен-2-ильной [3].

Интересно было выяснить не может ли эта группа являться 1,2-диеновой, 2,3-диеновой или 2,4-диеновой. С этой целью изучено щелочное расщепление солей I—IV.

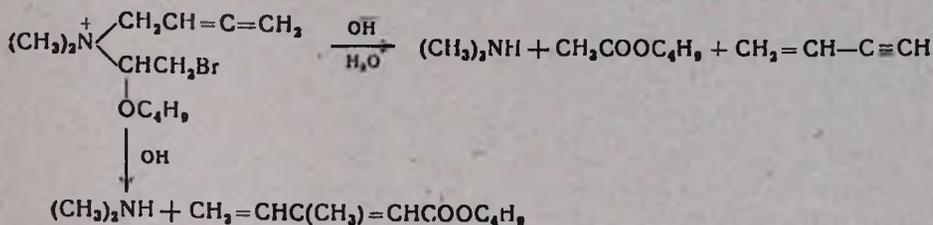


III. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

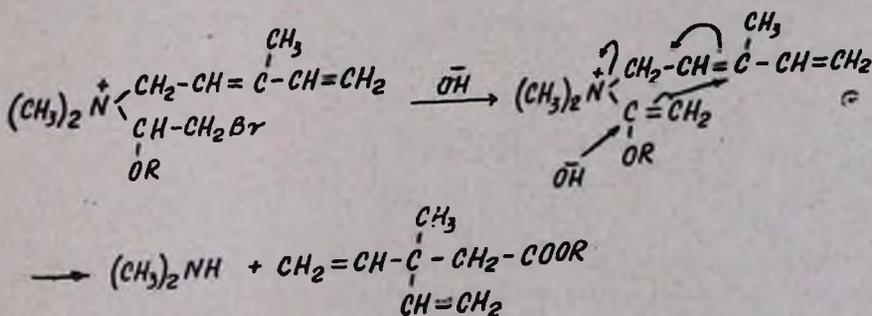
Имеющуюся в соли 1,2-хлор-3-метилбутен-2-ильную группу мы рассматривали как потенциальную 1,2-диеновую [4]. Однако наши ожидания не оправдались. Взаимодействие этой соли с водной щелочью привело к образованию диметиламина и этилового эфира 2,2-диметил-3-хлорбутен-3-карбоновой кислоты, т. е. к продуктам перегруппировки-расщепления без дегидрохлорирования:



В случае соли II можно было бояться конкуренции со стороны реакции отщепления винилацетилену за счет бутадиен-2,3-ильной группы. Как известно, щелочное расщепление соли триметил(бутадиен-2,3-ил) аммония легко происходит уже при комнатной температуре [5]. Однако, несмотря на это, в результате взаимодействия с водной щелочью, наряду с винилацетиленом (30%) был получен и продукт перегруппировки-расщепления—бутиловый эфир 2-метилбутадиен-1,3-карбоновой кислоты (24%):



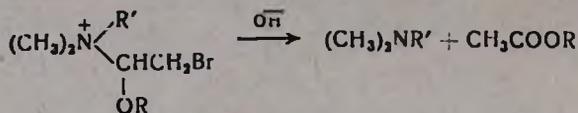
В результате взаимодействия с водной щелочью солей III и IV, как и следовало ожидать, были получены этиловый и соответственно бутиловый эфиры  $\beta, \beta$ -дивинилмасляной кислоты, т. е. продукты реакции перегруппировки-расщепления по шестичленному циклическому механизму, без участия второй двойной связи пентадиенильной группы.



III R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

IV R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Во всех случаях наряду с основным направлением реакции имеет место также и расщепление аммониевого комплекса на третичный амин и соответствующий эфир уксусной кислоты.



### Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли I—IV получены медленным прикапыванием третичного амина к охлаждаемому до  $-5^\circ$  раствору дибромэфира в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл абс. эфира). Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Соли I, III и IV получают в смеси с бромгидратом исходного амина.

Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления.

Диметил(2-хлор-3-метилбутен-2-ил)-, диметил(бутадиен-2,3-ил)-, и диметил(3-метилпентадиен-2,4-ил)амины получены по прописям [6,7,8].

*Общее описание реакции щелочного расщепления.* Смесь испытуемой соли с трехкратным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали (в случае соли I с четырехкратным) нагревалась на водяной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В случае соли II к системе был присоединен газометр. Затем остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры. Обратным титрованием солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой извлекались свободные амины, которые идентифицировались отсутствием депрессии температуры плавления проб смешения пикратов с известными образцами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 572 (1965).
2. А. Т. Бабаян, Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 23, 344 (1970).
3. Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 240 (1970).
4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян, Изв. АН Арм. ССР, XII 15, 567 (1962).
5. А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 42 (1967).
6. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. Г. Варганян, ЖОХ, 30, 2213 (1960).
7. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 231 (1962).
8. Д. В. Григорян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 984 (1968).

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.24+542.61.3+546.883+668.3

К ОСОБЕННОСТЯМ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Возможности фотометрического определения тантала значительно улучшились с разработкой методов, основанных на экстракции соединений фторотанталат-аниона с катионами основных красителей.

При этом полнота экстракции соответствующего соединения тантала в органическую фазу, по-видимому, обуславливается полнотой предварительного перехода исходного соединения тантала в фторотанталат-анион. В этой связи привлекает внимание различие условий, применяемых при образовании фторотанталат-аниона.

Описанные в литературе экстракционно-фотометрические методы определения тантала, основанные на экстракции его тройных соединений с основными красителями, отличаются друг от друга тем, что в большинстве случаев перед добавлением адденда-комплексообразователя, т. е. фтор-иона, исследуемые растворы содержат тантал (V) в виде его оксалатного комплексного соединения [1—7]. Сравнительно реже процесс предварительного получения фторотанталат-аниона осуществляется в растворах, не содержащих щавелевую кислоту [8—10].

В связи с указанным обстоятельством представляло интерес выяснить, в какой мере может оказывать присутствие оксалат-иона на процессе образования фторотанталат-аниона и, следовательно, на дальнейшей его экстракции в органическую фазу в виде тройного соединения. С этой целью проведено исследование с растворами тантала, приготовленными с использованием щавелевой кислоты, а также в ее отсутствии.

В качестве основных красителей применены три реагента различных классов органических соединений, ранее не испытанных для целей экстракционно-фотометрического определения тантала, а именно: краситель трифенилметанового ряда—метиловый зеленый [I], краситель триазинового ряда—метиленовый голубой (II) и краситель акридинового ряда—акридиновый оранжевый NO (III).

Ставилась задача найти оптимальные условия взаимодействия фторотанталат-аниона с катионами I, II и III соответствующих красителей, пределы подчиняемости экстрактов образующихся соединений основному закону фотометрии, их спектрофотометрическую чувствительность, отношение компонентов в извлекаемом соединении, а также избирательность процесса экстракции применяемыми экстрагентами.

Опыты проводились параллельно с двумя различными танталосодержащими растворами. Первый из них был приготовлен с использо-

ванием щавелевой кислоты, второй был получен растворением металлического тантала в фтористоводородной кислоте.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что чувствительность определения микрограммовых количеств тантала более чем в полтора раза повышается при его определении в отсутствие щавелевой кислоты. Так, для экстракта соединения фторотанталат-аниона с метиловым зеленым среднее значение мольного коэффициента оптического поглощения получается равным  $7,2 \cdot 10^4$  и  $1,2 \cdot 10^5$ , для экстракта тройного соединения с метиленовым голубым— $6,0 \cdot 10^4$  и  $9,1 \cdot 10^4$ , а для соответствующего соединения с акридиновым оранжевым— $4,3 \cdot 10^4$  и  $7,2 \cdot 10^4$ . Отмечена разница и в значениях оптимальной кислотности, подчиняемости соответствующих экстрактов закону Бера, а также в избирательности. Отношение компонент в полученных комплексных соединениях не изменяется при переходе от щавелевокислых растворов тантала к их растворам, не содержащим щавелевой кислоты.

Известно, что тантал в растворах его обычных солей не образует мономерные формы. При введении в раствор некоторых комплексообразующих веществ—«активаторов», наблюдается дедолимеризация и одновременно возрастает реакционная способность соединений тантала (V). Проведенные эксперименты, по-видимому, говорят о том, что фтор-ион является заметно более активным дедоляризатором [11]. Вследствие этого определение тантала экстракцией фторотанталат-иона с основными красителями следует осуществлять в растворах, не содержащих оксалат-иона.

В. М. ТАРАЯН,  
Е. Н. ОВСЕПЯН,  
С. Р. БАРХУДАРЯН.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 4 V 1970

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Полуэктов, Л. И. Каноненко, Р. С. Лауэр, ЖАХ, 13, 396 (1958).
2. Н. Л. Васильева, Изв. сибирского отд. АН СССР, № 4, 56 (1958).
3. А. Т. Пилипенко, В. А. Оболончик, Вопросы порошковой металлургии, вып. 8, изд. АН УССР, 1960, стр. 132.
4. J. Kakita, H. Goto, Anal. Chem., 34, 618 (1962).
5. С. В. Макарова, И. П. Алимарин, ЖАХ, 19, 564 (1964).
6. Н. Н. Павлова, И. А. Блюм, Зав. лаб., 32, 1196 (1966).
7. A. R. Eberle, M. W. Lerner, Anal. Chem., 39, 662 (1967).
8. Р. С. Лауэр, Н. С. Полуэктов, Зав. лаб., 25, 903 (1959).
9. А. Т. Пилипенко, Изв. Дык Ту, Укр. хим. ж., 34, 1291 (1968).
10. G. F. Kirkbright, M. D. Mayhew, T. S. West, Anal. Chem., 40, 2210 (1968).
11. А. К. Бабко, Доклад на XX международном конгрессе по теоретической и прикладной химии, Аналит. Изд. «Наука», Москва, 1967.

УДК 541.127+542.943+547.281.1

О ПРИРОДЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕКИСИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ  
 ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В процессе термического окисления формальдегида в случаях, зависящих от того, как и чем обработана поверхность реакционного сосуда, вместе с конечными продуктами реакции образуются перекись водорода и органические перекиси. Природу последних нельзя было считать окончательно установленной. По Ванпе [1], этими перекисями являются пермуравьиная кислота и диоксиметилперекись.

Маркевич [2] показал, что диоксиметилперекись образуется благодаря взаимодействию перекиси водорода с непрореагировавшим формальдегидом, главным образом в холодных частях коммуникации, по выходе прореагировавших газов из реактора. Нагревание коммуникации выше 130° устраняет их образование. В работе Шири [3], проведенной при 337° и очень больших временах контакта, исчисляемых минутами, отмечается, что найденная органическая перекись представляет пермуравьиную кислоту. Вывод сделан на основании масс-спектрального анализа продуктов окисления. Авторами были обнаружены небольшие пики, соответствующие массам 60, 61 и 62.

Недавно нами [4] была изучена реакция термического окисления формальдегида при высоких температурах (500—700°) в струе при временах контакта, составляющих сотые и десятые доли секунды. Для получения больших выходов промежуточных продуктов реакционный сосуд, заполненный насадкой, обрабатывался борной кислотой. В настоящем письме приводим результаты масс-спектрального анализа конденсированных в ловушке, погруженной в жидкий азот, продуктов реакции, полученных при 550°,  $t_k = 0,2$  сек. Для их лучшего вымораживания от основного потока прореагировавших газов бралась небольшая часть при давлении около 0,3 мм рт. ст. [5]. Масс-спектральный анализ, проведенный на приборе МХ-1303, на шкале наибольшей чувствительности показал 3 пика, которые соответствовали массам 60, 61 и 62. Отношение высот в мм составляло 16:112:6. Таким образом, опыты, выполненные при высоких температурах, дали те же результаты, что и опыты Шири. Несомненно, что наряду с перекисью водорода образуется пермуравьиная кислота. Очевидно, появление этой перекиси связано с взаимодействием радикала  $\text{HCO}_2$  с формальдегидом по схеме  $\text{HCO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO}_2\text{H} + \text{HCO}$ .

И. А. ВАРДАНЯН, Р. В. ПАРОНЯН,  
 Г. А. САЧЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН.

Лаборатория химической физики  
 АН АрмССР

Поступило 6 V 1970

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. M. Vanpeet*, Bull. Soc. Chim. Belg., 62, 285 (1953). С. г., 242, 373 (1956).
2. *А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова*, ЖФХ, 31, 2646, (1957).
3. *M. D. Sheer*, 5-th Symposium on Combustion, London, 435 (1955).
4. *И. В. Варданян, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 11, V вып., 1115 (1970).
5. *А. Б. Налбандян*, Вестник АН СССР, 1969, № 11, 46.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

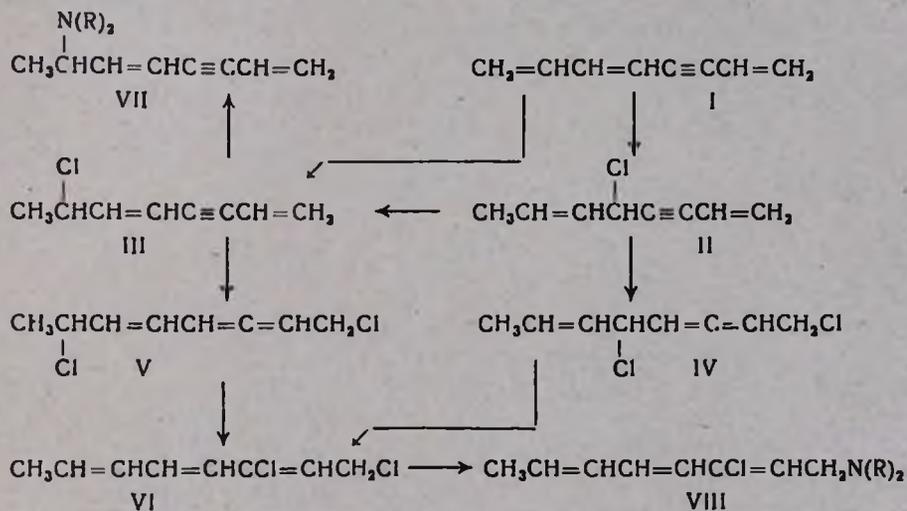
УДК 542.91+547.318

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,3,7-ОКТАТРИЕН-5-ИНА

Ш. О. БАДАНЯН, Р. Г. АГАБАБЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

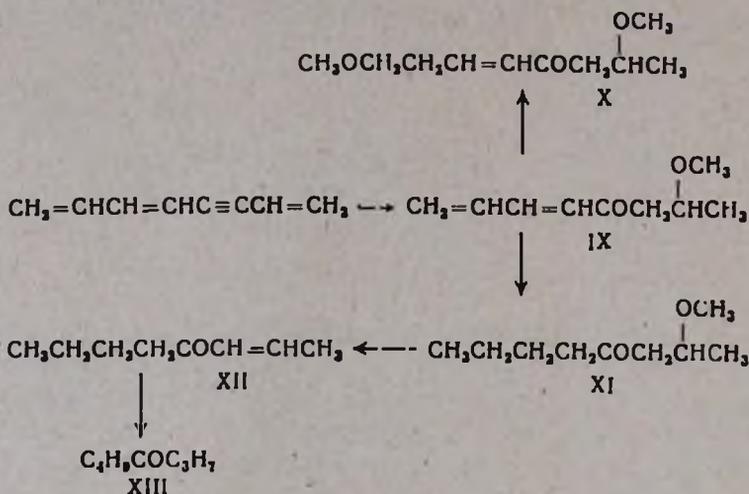
В продолжение исследований по реакциям присоединения электрофильных и нуклеофильных агентов к винилацетиленовым соединениям изучены порядок и направление присоединения хлористого водорода и воды к 1,3,7-октагриен-5-ину (I). При гидрохлорировании соединения (I) в присутствии хлористого аммония и хлористой меди первая молекула хлористого водорода присоединяется по диеновой группировке с образованием дивинилацетиленового хлорида (II). Дальнейшее хлорирование последнего дает конечный продукт—1,3-дихлор-2,3,4-октатриен (III), т. е. вторая молекула хлористого водорода присоединяется уже по винилэтинильной группе.



Монохлорид III со вторичными аминами образует 2-диалкиламино-3,7-октадиен-5-ины (VII), константы которых совпали с известными в литературе образцами. Исходя из дихлорида VI и диалкиламинов, синтезированы хлортриеновые амины VIII.

В работе приводятся и обсуждаются ИК спектры исходного соединения (I) и продуктов его превращения (III, VI, VII, VIII).

В присутствии серной кислоты и сернокислой ртути в спиртовых растворах присоединение воды к 1,3,7-октадиен-5-ину протекает таким образом, что гидроксил становится у углеродного атома тройной связи, связанного с дивинильной группой.



Данные гидратации подтверждены некоторыми превращениями алкоксикетона IX и изучением ИК спектров полученных соединений.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер 1888—70 Деп.  
от 10 июля 1970

Библ. ссылок 7

Поступило 12 VI 1969



## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБОЖЖЕННОГО КАРБОРУНДА

А. А. ГРИГОРЯН, М. А. ГРИГОРЯН, А. А. АЛАЯН и Г. М. ГРИГОРЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Параметры спеченной карборундовой керамики зависят от ее состава, режимов и условий обжига, в том числе от ее газовой среды.

Наличие пленки  $\text{SiO}_2$  на кристаллах от обжига в кислородной среде и инородных включений явились источником непостоянства («плавания») электрических свойств керамики, наблюдаемых как при электрических перегрузках, так и при выдержках во времени в комнатных условиях.

Физические свойства керамики существенно зависят от наличия в них некоторых окислов, особенно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В восстановительной среде обжига они выделяют атомарный кислород, являющийся источником частичного окисления керамики, в том числе карборунда, от чего ухудшаются ее электрические характеристики.

Оценивая температурную зависимость изменения величины тока при постоянном напряжении 50 в у спеченной керамики, показано, что она находится в пределах 0,4—0,5 %/°C.

Физико-механические свойства карборундо-глинистого сырца выявили что усадка при сушке (1—5%) тем больше, чем больше содержание глины. Сопrotивляемостью сырца на изгиб 18—25 кг/см<sup>2</sup>, на сжатие 1—3 кг/см<sup>2</sup>.

Для образцов, обожженных в водороде при 1200° в течение часа, усадка—0,3—1%, твердость— $\sigma_{\text{сж}} = 830—1300$  кг/см<sup>2</sup>.

Однако из-за высокой их пористости, достигающей до 20—25%, влагопоглощение также было высоким—10—25%.

С целью определения возможных структурных изменений в карбиде кремния при обжиге был проведен электронографический анализ исходного материала и рентгеноструктурный анализ образцов, отожженных в кислороде и водороде.

Электронограмма показала наличие некоторых политипов (SiC) и кварца (SiO<sub>2</sub>).

Для образцов, спеченных в кислороде и водороде, рентгеноструктурный анализ выявил наличие в обоих случаях двух политипов карбида кремния  $\beta\text{-SiC}$  и  $\alpha\text{-SiC-VII} - \frac{27}{3} - 27R$  и незначительное количество  $\text{SiO}_2$ . Изменение в параметрах кристаллических решеток  $\alpha\text{-SiC}$  и  $\beta\text{-SiC}$  не обнаружено.

Из сравнения интенсивностей линий на рентгенограммах образцов, обожженных в водороде и кислороде, следует, что кварца ( $\text{SiO}_2$ ) образуется больше при кислородном обжиге и в основном за счет окисления  $\beta\text{-SiC}$ .

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2084—70 Деп.  
от 28 сентября 1970 г.

Рис. 2, табл. 8, библиографических ссылок 6

Поступило 26 VI 1970.

## ВЛИЯНИЕ АЛЬДЕГИДОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛБУТИРАТА И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛБУТИРАТА

М. А. ЭНФИАДЖЯН, Т. А. МАТЕВОСЯН и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел НПО «Пластоплимер»

В работе приводятся результаты исследования влияния ацетальдегида, масляного и кротонового альдегидов (в пределах от 0,15 до 2,0%) на полимеризацию винилбутирата.

Установлено, что на полимеризационную активность мономера сильное влияние оказывают примеси кротонового альдегида.

Результаты исследования полимеризации винилбутирата в ацетоне в присутствии инициатора (перекиси бензоила) при 80° и весовом соотношении компонентов 100:20:0,1 показали, что конверсия мономера за 10 часов при наличии примесей ацетальдегида и масляного альдегида до 2,0% в мономере составляет 98,9%, в то время как в случае кротонового альдегида процесс не идет до конца и останавливается на конверсии 74,3%.

Показано, что с увеличением содержания альдегидов в винилбутирате уменьшается характеристическая вязкость раствора полимера (в бензоле) от 0,65 до 0,49 в случае ацетальдегида, 0,36 масляного и 0,27 кротонового альдегидов и улучшается растворимость полимера в ряде растворителей.

В результате полученных данных можно сделать вывод, что ацетальдегид и масляный альдегид, уменьшая молекулярный вес полимера, не влияют на процесс полимеризации, в то время как кротоновый альдегид, обрывая растущую полимерную цепь, одновременно замедляет процесс полимеризации винилбутирата.

Полный текст статьи депонирован  
 в ВИНТИ

Регистрационный номер—2057—70 Дсп.  
 от 21 сентября 1970 г.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Поступило 16 VII 1969.

## ОБОГАЩЕНИЕ МИРГАЛИМСАЙСКОГО БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

С. С. КАРАХАНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Баритовый концентрат, получаемый путем флотационного обогащения полиметаллических руд, не всегда удовлетворяет требованиям химической промышленности, диктуемым в первую очередь технологией получения в восстановительном обжиге  $BaS$ —промежуточного продукта для получения других солей бария. Основными примесями являются  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $R_2O_3$  и  $SiO_2$ . При восстановлении  $BaSO_4$  в  $BaS$  эти примеси образуют эвтоническую смесь, что нарушает нормальный режим работы печи.

Требование химической промышленности в отношении баритового концентрата таково: содержание  $BaSO_4$  должно быть не менее 92%, а сумма примесей—не более 3,5%.

В настоящей работе сделана попытка обогатить баритовый концентрат соляной кислотой.

Опыты проводились с представительной пробой, полученной из Миргалимсайской обогатительной фабрики, содержащей (%):  $BaSO_4$ —88,50,  $SiO_2$ —1,90,  $R_2O_3$ —1,80,  $CaO$ —2,74,  $MgO$ —1,21, ппп—3,41 с размерами частиц 0,03—0,05 мм.

Изучалось влияние температуры, концентрации и нормы кислоты, продолжительность контакта на степень извлечения  $CaO$ ,  $MgO$  и  $R_2O_3$ , а также процессы фильтрации и отстаивания.

Показано, что при оптимальных условиях: температуре 25—40°, времени контакта 30 минут, норме кислоты 70% против стехиометрии и концентрации кислоты 2%, степень разложения  $CaO$ ,  $MgO$  и  $R_2O_3$  соответственно составляет 90,6, 82,7 и 20,7%.

Установлено, что для отделения жидкой фазы от твердой целесообразней использовать отстойники, где скорость осаждения частиц составляет 3,6 м/час, чем вакуум-фильтры, съем которых не превышает 225 кг/м<sup>2</sup>час в пересчете на сухое вещество.

Изучение процесса солянокислотного обогащения баритового концентрата проведено также на крупнолабораторной установке, результаты которых в основном совпали с лабораторными данными. Полученный концентрат имел следующий состав (%):  $BaSO_4$ —92,6,  $R_2O_3$ —1,47,  $SiO_2$ —1,67,  $CaO$ —0,167,  $MgO$ —0,1, ппп—3,9.

С целью уточнения пригодности получаемого баритового концентрата для восстановительного обжига проводили опыты по спеканию его в присутствии каменного угля в муфельной печи при температуре  $1100^{\circ}$  в течение 2,5—3 часов. Результаты этих опытов показали, что полученная масса совершенно неспекшаяся и хорошо рассыпчатая. При спекании же необработанного кислотой флотационного концентрата получается спекшаяся масса, с трудом подвергающаяся измельчению.

На основании проведенных опытов предложена новая принципиальная схема.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2083—70 Деп.  
от 28 сентября 1970 г.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4

Поступило 25 IV 1968.

ЭКСТРАКЦИЯ БЕНЗОЙНОКИСЛОГО КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА  
 УРАНА (VI) НЕКОТОРЫМИ ТИАЗИНОВЫМИ  
 КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. А. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Исследованы возможности применения некоторых основных красителей, производных тионина: мононитропроизводного тетраметилтионина—метиленового зеленого (МЗ), диметилтионина—азура I (АЗ I) и тролудинового голубого (ТГ) для экстракционно-фотометрического определения уранил-иона. Найдены оптимальные условия образования и экстракции тройных соединений.

В качестве реакционноспособного аниона при образовании ацидокомплекса урана (VI) был использован бензоат натрия.

Для извлечения образующихся соединений однократной экстракцией наиболее эффективной оказалась изообъемная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен.

Максимальное и постоянное значения оптической плотности экстрактов образующихся соединений отмечаются в интервале значений pH: 3,9—5,0 для МЗ, 4,5—5,2 для АЗ I и 4,4—5,2 для ТГ.

Для практически полного извлечения образующегося ионного ассоциата в органическую фазу необходимо обеспечить следующие концентрации МЗ, АЗ I и ТГ (в конечном объеме водной фазы):  $2,8 \cdot 10^{-5}$ — $6,9 \cdot 10^{-5}$  М,  $3,2 \cdot 10^{-5}$ — $8,0 \cdot 10^{-5}$  М и  $3,3 \cdot 10^{-5}$ — $6,6 \cdot 10^{-5}$  М, соответственно.

Оптимальная концентрация бензоата натрия в случае с МЗ и АЗ I равна  $3,5 \cdot 10^{-3}$ — $7,0 \cdot 10^{-3}$  М, а для соответствующего соединения с ТГ— $3,5 \cdot 10^{-3}$ — $1,1 \cdot 10^{-2}$  М.

Оптическая плотность дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов образующихся тройных соединений постоянна в течение 2 часов в случае с МЗ и АЗ I и 5 часов в случае с ТГ.

В оптимальных условиях образования и экстракции исследуемых ионных ассоциатов были сняты спектры поглощения экстрактов образующихся соединений. Последние характеризуются полосой поглощения при 655 нм (МЗ и ТГ) и при 640 нм (АЗ I).

Подчиняемость основному закону фотометрии отмечается в интервале концентраций уранил-иона 0,1—10,0 мкг/мл для МЗ, 0,1—8,0 мкг/мл для АЗ I и 0,1—1,8 мкг/мл для ТГ.

Средние значения кажущихся мольных коэффициентов погашения, рассчитанные по данным калибровочного графика, для экстрактов соединений ацидокомплексов урана (VI) с МЗ, АЗ 1 и ТГ равны  $7,3 \cdot 10^4$ ,  $7,2 \cdot 10^4$  и  $8,4 \cdot 10^4$ , соответственно.

Отношение катиона реагента к аниону уранила было установлено различными спектрофотометрическими методами. Стехиометрические коэффициенты во всех случаях оказались равными 1:1.

Изучена избирательность экстракции бензойнокислого ацидокомплекса уранила тремя вышеупомянутыми красителями.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2124—70 Деп.

от 6 сентября 1970 г.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4

Поступило 7 VII 1970

Վ. Գ. Ազատյան — Հայկական ՍՍՀ քիմիական արդյունաբերությունն ու զիտու-  
թյունը 1920—1970 թթ. . . . . 867

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

2. Կ. Իսավրյան — Համաչափացված ֆունկցիաների մեթոդը, նրա կիրառումը մալե-  
կուլային և բյուրեղային սիստեմներում: II. Գծային անկախ համաչափաց-  
ված ֆունկցիաների ընդհանրացված սիստեմը . . . . . 871

2. Կ. Իսավրյան, Է. Գ. Միսյուկ, Ն. Ֆ. Սեմիգոբովա, Ն. Ն. Սեֆրոնկով — Տարբեր  
բաղադրություն N1—A1 կատալիզատորների մակերեսային ձ-բնութագրի և  
կատալիտիկ ակտիվության միջև եղած կապը . . . . . 881

**Ա. Լ. Մեջոյան**, 2. Լ. Ավոյան, 2. Լ. Մեջոյան, Ա. Ա. Ավետիսյան — Օրգանական  
միացությունների բյուրեղագրիտական սվալները: III. Սուկցինիմիդի մի  
բանի ածանցյալների տարրական ըջիջները պարամետրները և տարածական  
խմբերը . . . . . 889

**Անօրգանական և ածալիսիկ բիմիա**

2. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Տեր-Ասադեյան, Ռ. Տ. Մկրտչյան — Հազվագյուտ ալկալիական  
մետաղների ֆտորալյուսմիտներ պարունակող սիստեմների ֆիզիկա-քի-  
միական ուսումնասիրություններ: II.  $Rb_3AlF_6$ — $Cs_3AlF_6$  սիստեմի հալման  
դիագրամը . . . . . 892

Վ. Մ. Թառայան, Ա. Գ. Գալբալյան — Պերենատ-իոնի փոխազդումը ալերիդային  
ներկերի հետ . . . . . 895

Վ. Մ. Թառայան, Զ. Զ. Տերմենջյան, Գ. Ս. Գալբալյան — Մոլիբդենի (VI) կիտրո-  
նաթթվային կոմպլեքսի բաղադրության մասին . . . . . 901

**Օրգանական բիմիա**

Վ. 2. Դանիելյան, Վ. Գ. Բարխուդարյան, Ա. Գ. Մսիցոյան — Լուծույթներում գանձող  
հիդրօքսիլ և կարբօքսիլ պարունակող պոլիմերների կառուցվածքի ուսումնա-  
սիրություն: II. Պոլիդիմեթիլէթիլենիկաբբինուլ-միտակրիլաթթու պատվաստ-  
ված համատեղ պոլիմերի սինթեզ . . . . . 905

Մ. 2. Կալդրիկյան, 2. Ա. Հարոյան — 2-Ալիօքսի-, 2-ալիօքսի-4-բրոմօրենդոյական և  
4-ալիօքսիֆենիլբացախաթթուների N,N-բիս(β-բրոմէթիլ)- և N-β-բրոմէթիլ-  
ամիդներ . . . . . 911

Լ. Ա. Ներսիսյան, Ս. Գ. Աղբալյան — Առաջնային և երկրորդային ենամինների ռեակ-  
ցիաները: Ելնկարոֆիլ օլիֆինների հետ: աջակլացեոտոնի իմինների ռեակ-  
ցիաների ուսումնասիրություն . . . . . 916

Լ. Ս. Հարուրյունյան, Մ. Ա. Կայրաբջյան, Վ. 2. Մնացականյան, **Ա. Լ. Մեջոյան** —  
Ալկալոիդների կառուցվածքի ձևափոխում: III. N-Ալիօքսիբենզոլի (բենզիլ)  
անաբազիններ . . . . . 923

**Ֆիմիական սեխնոլոգիա**

Ռ. Ս. Սարինգյուլյան, Կ. Ա. Կոստանյան — Հայն չիբոսստիանային միջակայքում  
ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը չիբոսստիանային կախման  
մասին . . . . . 928

Ս. Ս. Կարախանյան, Լ. Գ. Բաղիբովա, Գ. 2. Գրիգորյան — Ֆոսֆորիպիլ լվացման  
պրոցեսի ուսումնասիրություն . . . . . 937

**Կարճ հաղորդումներ**

Ա. Ք. Բաբայան, Ռ. Բ. Միհայան, 2. Բ. Բաղդասարյան, Մ. Ե. Իճեկյան — Հետա-  
զոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագրա-  
նում: LXXVII. α-Ալիօքսի-β-բրոմէթիլ խմբի հետ միասին դիենային խումբ  
պարունակող շորրորդային ամոնիումային սպերի էլմնային ճեղքում . . . . . 942

**Նամակներ խմբագրությանը**

Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ս. Ռ. Բարխուդարյան — Հիմնային ներկանյութերով առնառի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման առանձնահատկությունները . . . . .	943
Ի. Ա. Վարդանյան, Ռ. Վ. Պարոնյան, Գ. Ա. Սաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Ֆորմալդեհիդի օքսիդացման ընթացքում առաջացող օրգանական պերօքսիդի բնույթը . . . . .	947

**ԳՐՑԻԼԻ-ուսմ գեպոմացված հոգվածների անոթացիաներ և ունեցուցաներ**

Շ. Հ. Բաղանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա, Ս. Ռ. Վարդանյան — 1,3,7-Օկտատրիեն-5-ինի մի բանի փոխարկումները . . . . .	949
Ա. Ա. Ավետիսյան, Ժ. Գ. Բոյաջյան, Մ. Տ. Դանդյան, Կ. Գ. Հակոբյան, Ֆ. Պ. Սիդիկովսկայա — Վերախմբավորումներ 3-ալլիլթիոլախտամաների շարքում . . . . .	951
Ա. Ա. Գրիգորյան, Մ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ա. Այայան, Գ. Մ. Գրիգորյան — Թրժված կարբոբուրիդի էլեկտրական հատկությունները . . . . .	952
Մ. Ա. Լճֆիաջյան, Տ. Ա. Մարտոսյան, Ա. Ե. Հակոբյան — Ալդեհիդների ազդեցությունը վեներոլոգիայի պոլիմերման և պոլիվեներոլոգիայի հատկությունների վրա . . . . .	954
Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Լ. Գ. Բագինովա — Մերքալիմայի բարեփոխիչ կոնցենտրատի հարստացումը ազաթթվով . . . . .	955
Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ա. Ա. Պետրոսյան — Ուլբան (VI) անիոն-անդոյական թթու կոմպլեքսի էքստրակտումը թիադիմային մի բանի ներկանյութերով . . . . .	957

**СО Д Е Р Ж А Н И Е**

	Стр.
В. Д. Азатян — Химическая промышленность и наука Армянской ССР за 1920—1970 гг. . . . .	867

**Общая и физическая химия**

Օ. Կ. Դավթյան — Метод симметризованных функций; его применение к молекулярным и кристаллическим системам. II. Система обобщенных линейно независимых симметризованных функций . . . . .	871
Օ. Կ. Դավթյան, Յ. Գ. Միսյոկ, Ն. Փ. Տեմիզովա, Ա. Ն. Տաֆրոնկով — Связь между поверхностной d-характеристикой и каталитической активностью никель-алюминиевых катализаторов разного состава . . . . .	881

<b>Ա. Լ. Միճոյան</b> , Ք. Լ. Վոյան, Օ. Լ. Միճոյան, Տ. Ա. Ավետիսյան — Кристаллографические данные органических соединений. III. Параметры элементарной ячейки и пространственные группы некоторых производных сукцинимиды . . . . .	889
--	-----

**Неорганическая и аналитическая химия**

Գ. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Թեր-Արաքելյան, Ք. Կ. Մկրտչյան — Физико-химические исследования систем, содержащих гексафторалюминаты лития, рубидия и цезия. II. Диаграмма плавкости системы $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$ . . . . .	892
Վ. Մ. Թարայան, Ա. Գ. Գայբախյան — Исследование взаимодействия перренат-иона с акридиновыми красителями . . . . .	895
Վ. Մ. Թարայան, Յ. Յ. Թերմեճյան, Ը. Տ. Գայբախյան — К вопросу о составе цитратного комплекса молибдена (VI) . . . . .	901

**Органическая химия**

Վ. Ա. Դանիելյան, Վ. Գ. Բարխուդարյան, Տ. Գ. Մաճոյան — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. II. Синтез привитного сополимера полидиметилвинилэтилкарбинол-метакриловая кислота . . . . .	905
Մ. Ա. Կալճրիկյան, Ա. Ա. Արոյան — N,N-бис-(β-Хлорэтил)- и N-β-хлорэтиламиды 2-алкокси-, 2-алкокси-4-бромбензойных и 4-алкоксифенилуксусных кислот . . . . .	911

<i>Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбальян</i> — Реакция первичных и вторичных енаминов. Изучение реакции иминов ацетилацетона с электрофильными олефинами	918
<i>Л. С. Арутюнян, М. А. Кайтанджян, В. А. Мнацаканян, А. Л. Мнджоян</i> — Модификация структур алкалоидов. III. Некоторые N-алкоксибензонил-(бсизил)анабазины . . . . .	923

**Химическая технология**

<i>Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян</i> — О температурной зависимости электропроводности стекол в широком интервале температур . . . . .	928
<i>С. С. Караханян, Л. Г. Багинова, Г. О. Григорян</i> — Изучение процесса промывки фосфогипса . . . . .	937

**Краткие сообщения**

<i>А. Т. Бабаян, Р. Б. Минасян, Г. Б. Бигдасарян, М. Г. Инджикян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXVII. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих диеновую группировку наряду с 1-алкокси-2-бромэтильной группой . . . . .	942
---	-----

**Письма в редакцию**

<i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян</i> — К особенностям экстракционно-фотометрического определения тантала основными красителями	945
<i>И. А. Варданян, Р. В. Паронян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян</i> — О природе органической перекиси, образующейся при термическом окислении формальдегида . . . . .	947

**Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ**

<i>Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, А. Н. Любимова, С. А. Вартамян</i> — Некоторые превращения 1,3,7-октатриен-5-ина . . . . .	949
<i>А. А. Аветисян, Ж. Г. Бояджян, М. Т. Дангян, К. Г. Акопян, Ф. П. Сидельковская</i> — Изомеризация в ряду S-аллилтиолактамов . . . . .	951
<i>А. А. Григорян, М. А. Григорян, А. А. Алаян, Г. М. Григорян</i> — Электрические свойства обожженного карборунда . . . . .	952
<i>М. А. Энфиаджян, Т. А. Матевосян, А. Е. Акопян</i> — Влияние альдегидов на полимеризацию винилбутирата и свойства поливинилбутирата . . . . .	954
<i>С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Л. Г. Багинова</i> — Обогащение Миргалмсайского баритового концентрата соляной кислотой . . . . .	955
<i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян</i> — Экстракция бензойнокислого комплексного аниона урана (VI) некоторыми тиазиновыми красителями	957

**C O N T E N T S**

<i>V. D. Azatjan</i> — The Chemical Industry and Science of the Armentan SSR in 1920—1970 . . . . .	867
---	-----

**General and Physical Chemistry**

<i>H. K. Davtlan</i> — Symmetrized Function Method, its Application to Molecular and Crystal Systems. II. Generalized Linear Independent Symmetrized Function System . . . . .	871
<i>H. K. Davtlan, E. G. Missyuk, N. F. Semtzorova, A. N. Sofronkov</i> — Connection between Surface d-Characteristic and Catalytic Activity of Nickel-Aluminium Catalysts . . . . .	881
<i>A. L. Mnjoyan, R. L. Avoyan, H. L. Mnjoyan, S. A. Avetssian</i> — Crystallographic Data of Organic Compounds. III. Elementary Cell and Spatial Group Parameters of some Succinimide Derivatives . . . . .	889

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>H. G. Babayan, K. A. Ter-Arakelian, R. T. Mkrtchian</i> — Physico-Chemical Study of Systems Containing Lithium, Rubidium and Cesium Hexafluoroaluminates. II. Melting Diagram of $Rb_3AlF_6$ -- $Cs_3AlF_6$ System . . . . .	892
<i>V. M. Tarayan, A. G. Galbaktion</i> — Interaction of Perrhenate-Ion with Acridine Dye-stuffs . . . . .	895
<i>V. M. Tarayan, Z. Z. Termenjan, D. S. Galbaktion</i> — Composition of Molybdenum (VI) Citric Complex . . . . .	901

## Organic Chemistry

<i>V. H. Daniellian, V. G. Barkhudarian, S. G. Matsoyan</i> — Studies on the Structure of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. II. Synthesis of Polydimethylvinylethynylcarbinol-Methacrylic Acid Graft Copolymer . . . . .	905
<i>M. H. Kaldrikian, H. A. Haroyan</i> — N,N-bis-( $\beta$ -Chloroethyl)- and N-( $\beta$ -Chloroethyl)amides of 2-Alkoxy-, 2-Alkoxy-4-bromobenzoic and 4-Alkoxyphenylacetic Acids . . . . .	911
<i>L. A. Nersessian, S. G. Aghballian</i> — Reactions of Primary and Secondary Enamines. Study on the Reaction of Acetylacetone Imines with Electrophilic Olefines . . . . .	918
<i>L. S. Harutyunian, M. A. Kaltanjan, V. A. Mnatsakanian, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">A. L. Mnjoyan</span></i> — Modification of Alkaloid Structures. III. Some N-Alkoxybenzoyl(benzyl) Anabazines . . . . .	923

## Chemical Technology

<i>R. S. Sarinyullan, K. A. Kostanian</i> — The Glass Conductivity Dependence upon Temperature in Wide Temperature Intervals . . . . .	928
<i>S. S. Karakhanian, L. G. Baginova, G. H. Grigorian</i> — Study on the Phosphogypsum Washing Process . . . . .	937

## Short Communications

<i>A. T. Babayan, R. B. Minassian, G. B. Baghdassarian, M. H. Injikian</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXVII. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing 1-Alkoxy-2-bromoethyl and Dienic Groups . . . . .	942
---	-----

## Letters to the Editor

<i>V. M. Tarayan, Ye. N. Housepian, S. R. Barkhudarian</i> — Peculiarities of the Extractive-Photometric Determination of Tantalum by Basic Dye-Substances . . . . .	945
<i>I. A. Vardanian, R. V. Paronian, G. A. Sachian, A. B. Nalbandian</i> — About the Nature of Organic Peroxide formed During Thermic Oxidation of Formaldehyde . . . . .	947

## Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific

<i>Sh. H. Badanian, R. G. Aghababian, A. N. Lyubimova, S. A. Vartanian</i> — Some Transformations of 1,3,7-Octatrien-5-ines . . . . .	949
<i>A. A. Avetissian, Zh. G. Bayajlan, M. T. Danghtan, K. G. Hakopian, F. P. Sidelkouskaya</i> — Isomerizations in S-Allylthioactam Series . . . . .	951
<i>A. A. Grigorian, M. A. Grigorian, A. A. Alayan, G. M. Grigorian</i> — Electrical Properties of Roasted Carborundum . . . . .	952
<i>M. A. Enflajlan, T. A. Matevosian, H. Ye. Hakopian</i> — Effect of Aldehydes on Vinyl Butyrate Polymerization and Properties of Polyvinylbutyrate . . . . .	954
<i>S. S. Karakhanian, G. H. Grigorian, L. G. Baginova</i> — Concentration of Mirgallimsal Barit Concentrate by Hydrochloric Acid . . . . .	955
<i>V. M. Tarayan, E. N. Housepian, A. A. Petrossian</i> — Extraction of Uranium(VI) Anion-Benzoin Acid Complex by some Thiazine Dye-Substances . . . . .	957