

670 K); $C_p\text{ZnF}_2(\pm 0,24) = 13,77(\pm 0,44) + 5,14(\pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ T}$, кал/моль $\times$ град (интервал температур 380—570 K).

Температурная зависимость теплоемкости для NaF известна из [9]: $C_p\text{NaF}(\pm 0,09) = 9,88(\pm 0,10) + 4,87(\pm 0,18) \cdot 10^{-3} \text{ T}$, кал/моль $\cdot$ град.

Предполагая, что полученные зависимости остаются справедливыми вплоть до температуры реакции (середина температурного интервала из данных ДТА), можно рассчитать величину энтальпии реакции при стандартных условиях: $-0,81 \pm 0,13$ ккал/моль.

Энтальпию образования NaZnF_3 из простых фторидов можно определить также методом растворной калориметрии. Для этого в жидкостном калориметре переменной температуры [10] при 298 K были измерены энтальпии растворения стехиометрической смеси простых фторидов и NaZnF_3 . Растворителем служил водный раствор 3*N* азотной кислоты. По результатам 7 параллельных измерений для исходной смеси и продукта (в соответствии с реакцией) получено: $\Delta H_{298}^0(\text{NaF} + \text{ZnF}_2) = -3,26 \pm 0,12$ ккал/моль; $\Delta H_{298}^0(\text{NaZnF}_3) = -1,74 \pm 0,09$ ккал/моль.

Из этих данных энтальпия реакции (1): $\Delta H_{298}^0 = +1,52 \pm 0,15$ ккал/моль.

С помощью данных по энтальпиям образования NaF и ZnF_2 , приведенных в [11], можно рассчитать теплоту образования NaZnF_3 : $\Delta H_f^0, 298 = -320,4 \pm 0,7$ ккал/моль (по методу ДТА); $\Delta H_f^0, 298 = -321,1 \pm 0,5$ ккал/моль (по методу растворной калориметрии). Можно считать, что оба значения совпадают в пределах погрешности измерений.

Таким образом, очевидно, что, хотя метод количественной термографии и не обладает достаточно большой точностью, в тех случаях, когда вообще отсутствуют какие-либо данные о термодинамике твердофазных реакций, применение его представляет определенный интерес.

Авторы выражают глубокую признательность А. А. Козыро и А. Г. Гусакову за помощь в проведении ряда экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmitz-Du Mond O., Bornefeld H.—Z. anorg. allgem. Chem., 1956, B. 287, S. 120.
2. Thoma R. E.—Advances in Molten Salt Chemistry, v. 3; ed. Braunstein J., Mamantov G.—New York—London, 1975, p. 294.
3. Rüdorff W., Kaendler I.—Naturwissenschaften, 1957, B. 44, S. 418.
4. Комлев Г. А., Лязгин Б. И., Никитин Ю. А.—Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 2271.
5. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.—В сб.: VI Всес. совещ. по термич. анализу, 1—4 ноября 1976 г.—М., 1976, с. 56.
6. Тутов А. Г., Сырников П. П.—Кристаллография, 1967, т. 12, с. 713.
7. Stout J., Catalano E.—J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2013.
8. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.—В сб.: Термодинамические свойства твердых метал. сплавов. Тез. докл. III Всес. науч.-техн. совещ. по термодинам. метал. сплавов, 6—8 октября 1976 г.—Минск, 1976, с. 57.
9. Петров Г. С., Вечер Р. А., Вечер А. А., Петров С. В.—Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1525.
10. Супонийский Ю. Л., Бодров В. Г., Карапетянц М. Х.—Труды МХТИ, 1973, т. 75, с. 11.
11. Термические константы веществ. Справочник под ред. В. П. Глушко.—М., вып. 3, 1968; вып. 4, 1972.

Поступила в редакцию
15.01.79.

Кафедра физической химии,
Московский химико-технологический
институт имени Д. И. Менделеева

УДК 547.79:542.91

П. Н. ГАПОНИК, В. П. КАРАВАЙ

К СИНТЕЗУ ТЕТРАЗОЛА

Чаще всего тетразол синтезируют деаминированием 5-аминотетразола путем диазотирования в присутствии фосфорноватистой кислоты [1, 2]. Недавно опубликовано сообщение [3], в котором описывается более

простой, по мнению авторов, способ получения тетразола, заключающийся в щелочном гидролизе (с последующим декарбоксилированием) этилового эфира тетразол-5-карбоновой кислоты. Оба метода предполагают наличие готового тетразольного производного, получение которого представляет собой самостоятельную задачу.

В патенте [4] приводится пример получения тетразола из простых веществ — хлорида аммония, азиды натрия и ортомуравьиного эфира. Взаимодействие осуществляется при 70 °С в течение 3 ч. Выход сырого продукта 88%. Однако краткие патентные данные не дают представления о препаративных возможностях данного синтеза. Попытки воспроизведения этого процесса приводили к различным результатам как по выходу (от 30 до 80%), так и по качеству тетразола (желтый продукт с $t_{пл}$ от 137 до 150 °С).

Нами обнаружено, что на протекание реакции и выход тетразола влияет порядок введения компонентов. Наиболее оптимальным является добавление уксусной кислоты к суспензии хлорида аммония и азиды натрия в ортомуравьином эфире. Это предотвращает комкование твердого продукта, затрудняющее перемешивание реагентов и их взаимодействие, и потерю азидирующего агента в виде азотистоводородной кислоты. Оптимальной температурой проведения процесса является 90—100 °С; при этом время синтеза вдвое сокращается, а реакция практически протекает количественно, что позволяет выделить тетразол с выходом 92—97%. Соблюдение этих условий, а также применение свежеперегнанного ортомуравьиного эфира позволяет упростить стадию выделения тетразола. Описанная в патенте последовательность операций — упаривание реакционной смеси, растворение остатка в ацетоне, фильтрование, отгонка ацетона и промывание остатка бензолом становится излишней. Для получения чистого тетразола достаточно промыть остаток после упаривания реакционной смеси хлористым метиленом. Получается белый кристаллический продукт, пригодный для препаративных целей без дополнительной очистки (перекристаллизации).

Предлагаемая методика удобна в исполнении и позволяет просто и быстро получать тетразол с практически количественным выходом.

К суспензии 53,3 г (1,0 моль) хлорида аммония и 71 г (1,1 моля) азиды натрия в 300 мл ортомуравьиного эфира при сильном перемешивании добавляют 300 мл уксусной кислоты. Полученную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5—2 ч, охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток промывают хлористым метиленом и сушат. Получают 66 г (94%) тетразола с $t_{пл}$ 150—153 °С, после перекристаллизации из уксусной кислоты $t_{пл}$ 154—156 °С. Литературные данные: $t_{пл}$ 155—156 °С [3], 153—155 °С [4].

Аналогичные результаты получены при использовании двух- и пятикратных количеств реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Henry R. A., Finnegan W. G.—J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 1, p. 290.
2. Finnegan W. G., Henry R. A.—J. Organ. Chem., 1959, v. 24, p. 1565.
3. Кёппеске А., Лиртман Е.—Z. Chem., 1976, v. 16, p. 53.
4. Японск. пат. № 72 47031; «С. А.», 1973, 78, 111331.

Поступила в редакцию
29.11.79.

НИИ ФХП, Лаборатория высокотемпературных реакций

УДК 576.858.9+576.852.24

А. Н. СЕЛЬСКОВ, Т. А. СМЕРНОВА, А. М. КУЛЬБА

МОРФОЛОГИЯ БАКТЕРИОФАГОВ МОЛОЧНОКИСЛЫХ СТРЕПТОКОККОВ

Изучение морфологии бактериофагов молочнокислых стрептококков, распространенных на сыродельных заводах Швейцарии [1], Австралии [2],