

Տպագրվում է Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի
Նախագահության կարգադրությամբ:

Պրեզիդենտ տեղ. ՀՈՎՍԵՓ ՕՐԲԵԼԻ

*Печатается по распоряжению Президиума Академии
Наук Армянской ССР.*

Президент акад. ИОСИФ ОРБЕЛИ

ԽՄԲԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ՝ Վ. Դ. Ազատյան (պատ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Դ. Արարատյան,
ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Ի. Վ. Եղիազարով, ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Մ. Գ. Բուման-
յան (պատ. խմբագիր), ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Կ. Ն. Պաֆենգոլց, Ա. Ա. Բիխտեր:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: В. Д. Азатян (зам. ответ. редактора), А. Г. Арара-
тян, действительный член АН Арм. ССР И. В. Егназаров, действительный член АН
Арм. ССР К. Н. Паффенгольд, А. А. Рихтер, действительный член АН Арм. ССР
М. Г. Туманян (ответ. редактор).

ГИДРОЛОГИЯ

С. Я. Вартазаров

Ледовый режим рек Армении

Характерной особенностью большинства горных рек Закавказья является распределение их морфологических признаков по высотным зонам. Начинаясь обычно на высоте порядка 2000—2500 м. над уровнем моря, из озер, родников или ледников, реки в своих верховьях протекают с малыми уклонами и извилистым руслом.

Далее, река входит в глубокий каньон или ущелье, образуемые или отрогами горных хребтов, или прорытые в высокогорных плато. По выходе из каньона, примерно в последней трети своего пути, река протекает вновь с пониженными уклонами в равнинных предгорьях и, в некоторых случаях, при подходе к морю, имея все признаки равнинной реки. Длина каждого из указанных участков меняется в довольно значительных пределах, в зависимости от физико-географических условий протекания, при обязательном сохранении порядка их чередования. В соответствии с этим, меняются гидрологические характеристики реки—малые скорости и уклоны в верховьях, течение с большими скоростями до 3—4 м/сек., переходящее в бурное на порожистых участках в средней зоне и наконец спокойное течение со скоростями не свыше 1 м/сек. в нижних участках реки.

Климатические характеристики бассейнов горных рек*

Пересеченность рельефа нарушает ход синоптических процессов района данной реки, создавая отдельные зоны с существенно различными климатическими характеристиками, как суточными, так и месячными.

Режим соседнего бассейна по этим же причинам может быть отличен от изучаемого, ввиду чего корреляционная связь между отдельными элементами не всегда может быть найдена.

Несмотря на количественное различие отдельных характеристик по районам и зонам, процессы их изменения по времени довольно однообразны, что позволяет делать известные обобщения, в особен-

* Статья составлена применительно к рекам Армении, с привлечением материалов по характерным рекам остальных районов Закавказья.

ности в многолетнем разрезе. Наиболее ярко эти изменения проявляются для температуры воздуха, которая, будучи легко наблюдаема, может служить основным показателем всех зимних процессов, для оценки которых прочие метеофакторы—влажность воздуха, ветер, осадки, облачность, могут быть отнесены к категории второстепенных, вносящих лишь некоторые нарушения в обнаруженные закономерности.

Суточный ход температур отличается резкой сменой дневных и ночных температур, частым переходом, в начале и в конце зимнего периода, от отрицательных к положительным значениям. Эти колебания имеют место на протяжении всего зимнего периода с переменной амплитудой от (3—4°) до (15—18°), в зависимости от характера местности и суровости зимы.

На рис. 1 приведены четырехсрочные наблюдения по одному из постов, из которых может быть усмотрена эта изменчивость и ее влияние на ледовый режим. По абсциссе отложены дни, по ординате температуры.

Помимо суточных колебаний можно наблюдать более длинные волны понижения—или повышения—среднесуточной температуры в месячном разрезе.

Длина и амплитуда этих волн меняется в течении зимнего периода. В начале и конце зимы, когда имеет место попеременное вторжение теплых и холодных воздушных масс, длина волн ограничивается 5—6 днями. В середине зимы волна понижения может охватить до 20 дней месяца с амплитудой до (12°). На волну среднесуточной температуры накладываются суточные колебания. В местности с неустойчивым режимом охлаждения можно наблюдать кратковременные волны, не выходящие из отрицательной зоны. Следует подчеркнуть, что приведенный график достаточно типичен для высокогорных рек.

Для различных лет, в зависимости от средней температуры зимнего периода, меняются экстремальные значения месячных и суточных температур при мало изменяющемся общем ходе колебаний из года в год.

Указанное своеобразие климатических и морфологических характеристик горных районов создает ряд особенностей в протекании ледовых процессов, резко отличных от равнинных рек.

Рассмотрим условия образования отдельных видов льда.

Шуга.*

Основным ледовым явлением, наиболее часто и устойчиво встречающимся на всех горных реках, следует считать шугу. Хорошо

* Необходимо подчеркнуть, что как то понимается в настоящее время, шуга и донный лед представляют собой лишь разновидности общей формы внутриводного льда. Для удобства транскрипции и лучшего понимания их особенностей мы сохраняем прочно вошедшие в литературу понятия „шуга“ и „донный лед“.

увязываясь с синоптическими процессами в бассейне реки и в большинстве случаев следуя за изменением температуры воздуха, шуга доминирует как количественно, так и по частоте появления над всеми остальными видами льда. Изменчивость метеорологической обстановки и морфологической характеристики русла способствует развитию шугообразования в отличие от других ледовых явлений, требующих устойчивых процессов охлаждения. Несмотря на кажущееся разнообразие условий протекания различных рек, имеется общность в климатических характеристиках в особенности в разрезе высотной зональности, ввиду чего для иллюстрации особенностей шугообразования приведем ниже данные по наиболее типичной реке — Ахуриан, на которой все явления протекают особенно ярко.

А. Как показали наблюдения на ряде постов, может быть установлена достаточно определенная увязка между синоптическими процессами в бассейне реки и появлением шуги. Наибольшее число случаев возникновения шуги, соответствующих наиболее интенсивному охлаждению, приходится на вторжение в районы бассейна холодных полярных масс (таблица № 1)—58% от общего числа наблюдаемых случаев*.

Фронтальные зоны, дающие меньшую продолжительность отрицательной температурой волны образуют шугу в 29 случаях из 100 и, наконец, наименьшее число дней с шугой приходится на теплые полярные массы (13%). В последнем случае необходимый температурный режим для шугохода может быть получен лишь на ограниченном числе участков с благоприятным рельефом для скопления в глубоких ущельях стекающего со склонов холодного воздуха.

Увязка шугохода с отрицательными волнами кривой среднесуточной температуры хорошо видна на рис. 1 (река Ахуриан, пост Капс), где каждой волне понижения соответствует определенная длительность хода шуги, в количестве тем большем, чем ниже температура.

При рассмотрении связей между ходом шуги и температурой следует иметь ввиду, что фиксируемая на данном посту шуга не образовалась в непосредственной близости от поста, а представляет собой результат различного режима вышележащих участков, на одном из которых и могла образоваться наблюдаемая шуга. Это положение приводит к тому, что связь между ходом шуги на данном посту и метеообстановкой на этом же посту, не устанавливается сколько-нибудь успешно. На рис. 1 показан ход шуги на посту Капс и температура воздуха на посту Шурабад. Увязка получилась в силу достаточной показательности данных по верхнему посту. В каждом частном случае должна быть найдена станция, с которой наилучшим образом увязываются ледовые явления на нижележащем участке.

* А. Г. Балабуев—Отчет ТНИСГЭИ, 1938 г. (рукопись).

Таблица 1.

Распределение хода шуги по синоптическим положениям 1937—38 г.

(По Балабуеву)

Синоп. поло- жен.	К а п с					К у ш и					Бармаксиз					Боржоми					Г о р и					Всего дн.	в % %
	XII	I	II	III	Σ	XII	I	II	III	Σ	XII	I	II	III	Σ	XII	I	II	III	Σ	XII	I	II	III	Σ		
Холод. полярн. массы	7	10	9	9	35	0	2	7	8	17	0	7	0	2	9	0	3	4	4	11	0	1	5	0	76	78	58
Тепл. полярн. массы	8	1	0	4	13	0	0	1	2	3	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	18	13
Фронтальн. зоны	4	5	5	3	17	0	2	3	3	8	0	3	2	0	5	0	3	2	1	6	0	1	2	0	3	39	29
С у м м а	19	16	14	16	65	0	4	11	13	28	0	11	2	2	15	0	6	6	6	17	0	2	8	0	10	135	100

Отмеченная закономерность не всегда имеет место.

Подчиненность шугообразования многим случайным факторам, как снеговой покров в верховьях, частичное покрытие реки льдом, впадение теплых родников или притоков и т. п. приводит к тому (подробности см. ниже), что во многих случаях закономерность нарушается и имеет место возникновение шуги при необычных условиях, что подлежит особому учету. При средних условиях приведенных в таблице 1 и рис. 1 зависимости общие для многих рек.

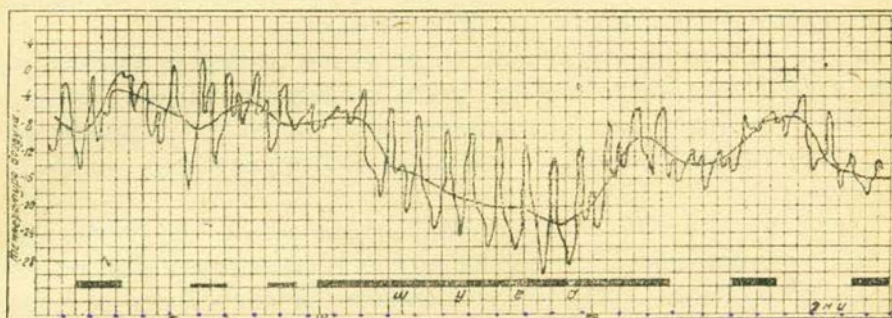


Рис. 1.

Особенно ярко проявляется отсутствие закономерности в ходе шуги для небольших рек, для которых решающее значение имеет микрорельеф. Шугоносность некоторых рек бывает весьма значительна. Так, например, приток р. Топараван река Корх с средним расходом в $0,6 \text{ м}^3/\text{сек.}$ имеет шугоносность до 90 дней, в то время как р. Топараван в месте впадения р. Корхи имеет шугоносность лишь 30 дней. К сожалению, в материалах наблюдений не отмечено сколько-нибудь подробных данных по шугоносности малых рек.

Б. Шугоносность рек* весьма различна и колеблется в значительных пределах, в зависимости от климатических характеристик бассейна, гидрологических и морфологических характеристик бассейна реки. Установить какие либо закономерности в распределении шугоносности в данное время не представляется возможным из-за недостаточности материала и поэтому приходится ограничиваться констатацией фактически наблюдаемых значений. Для возможности использования наличных материалов, составлена карта шугоносности рек Армении (рис. 2), приведенные данные должны рассматриваться как предварительные и подлежащие дальнейшему уточнению. Число рек, охваченных картой, ограничено наличием материалов. На карте приведены сведения о числе дней хода шуги без количественной его оценки. Некоторые данные по количеству шуги приводятся ниже.

* Под шугоносностью понимается число дней в году с зарегистрированным ходом шуги.

Для карты принята следующая условная оценка шугоносности.

1. Река не шугоносна там, где это подтверждено наблюдениями.

2 Шугоносность менее 10 дней.

3. " от 20—30 дней.

4. " от 30—50 дней.

5. " более 50 дней.

Карта составлена по материалам исследований ТНИСГЭИ* до 1937 г., материалам АрмУГМС** с 1937 по 1943 г. и по личным наблюдениям автора; также использована составленная автором в 1935 г. карта шугоносности для ВЭС Закавказья.

В распределении шугоносности по рекам обращает на себя внимание наибольшая частота хода шуги в среднем течении большинства рек. Это положение объясняется неустойчивостью синоптических процессов на средних отметках и благоприятными условиями течения.

Экстремальные величины шугоносности весьма различны. Наибольшая шугоносность отмечена за все годы наблюдений по реке Ахуриан, пост Капс—в 82 дня. Наименьшая шугоносность ограничивается отдельными днями появления шуги. Пределы колебания по одному и тому же участку реки из года в год также велики. По р. Капс (р. Ахуриан), (см. табл. 2), в 1936—37 г. шугоносность составила 37 дней с общей продолжительностью хода в 459 часов, в 1937—38 г.—68 дней с продолжительностью хода в 1201 час. Приводимые на карте данные выведены как средние многолетние, но не приведены к одному периоду из-за разрозненности данных.

Таблица 2.

Средне-многолетние данные. Пост Капс, река Ахуриан

Наименование элементов	М е с я ц ы						За зимн. период
	XI	XII	I	II	III	IV	
Темпер. средн. воздуха	—0,9	—6,4	—11,2	—9,3	—3,8	0,4	114
макс.	4,3	—0,4	—2,7	—1,8	1,2	4,3	
миним.	—4,3	—9,6	—26,7	—13,8	—12,4	4,1	
Сумма отриц. темпер.	28	176	327	294	114	10	61
Продолжительность стояния отрицательных температур в днях	16	20	31	28	16	3	
Температура воды	+0,2	+0,1	0	0	+0,1	+0,2	
Средняя температура шугохода	—2,4	—8,6	—14,3	—10,6	—6,3	—1,2	61
Шугоносность дней	8	14	18	14	6	1	

* Архив гидролаборатории ТНИСГЭИ (Тбилиси).

** Архив Водно-энергетического Ин-та Акад. Наук Арм. ССР (Ереван).

В. В пределах зимнего сезона шугоносность распределяется довольно закономерно, следуя за среднемесячной температурой.

Наиболее шугоносными месяцами, обычно, являются январь и февраль и иногда декабрь (табл. 2), но, однако, не исключено и иное распределение в зависимости от особенностей температурного режима зимы.

Г. Продолжительность непрерывного хода шуги также претерпевает существенные изменения довольно случайного порядка.

Средняя продолжительность шугохода обычно не превышает 10—14 часов, но отмечены периоды резкого охлаждения в бассейне реки, когда шуга движется по реке почти непрерывно в течении нескольких дней, (напр. 2 декада декабря 1936 г., когда длительность хода шуги составила 233 часа). Очевидно, что такие случаи достаточно редки. Длительность хода шуги на нижних постах по реке суммирующих весь сток, еще не означает факта ее возникновения в течении всего наблюдаемого периода.

Появление шуги отмечено главным образом в ночные и утренние часы. При внезапных похолоданиях, вызванных резким вторжением холодной воздушной массы, наблюдалось появление шуги и в вечерние часы. После восхода солнца, в особенности в ясные дни, шуга прекращается, даже если температура воздуха остается отрицательной, порядка -3 — -4° ; при более низких температурах убывает количество шуги, но движение ее продолжается в течение всего дня.

Следует подчеркнуть исключительную роль радиационной теплопотери для охлаждения горных рек и образования шуги. Наибольшая интенсивность шугохода наблюдается в периоды с ясным небом. К сожалению, из-за слабой освещенности вопроса радиации по Закавказью, нет возможности привести количественные данные теплопотери.

Д. Для полной оценки явления шугообразования необходимо охарактеризовать количественную сторону явления. В этом направлении автором были предприняты в 1935 г. на Ленинканской ГЭС опытные замеры расходов шуги специальными приборами—шугомерами*. Частицы шуги концентрируются в верхних слоях потока, причем с увеличением скорости течения происходит занос частиц в глубину. Наблюдениями установлены два предельных состояния влечения шуги потоком. Концентрированный пласт в поверхностном слое и равномерное распределение шуги по всему сечению. Промежуточные стадии являются функцией скорости. Автором получена расчетная формула для определения кривой распределения шуги.

Замеры расхода производятся по батометрическому принципу—мгновенным взятием из потока пробы воды и шуги и определения

* С. Я. Вартазаров—Методы количественного учета шуги Мет. и Гидр., № 9 1939 г.

ее содержания в точке, после чего графоаналитически подсчитываются расходы шуги*. Не останавливаясь подробно на характере движения и распределения шуги в потоке, описанных нами ранее**, приведем некоторые данные замеров***.

Измеряемыми величинами для определения расхода шуги является коэффициент сплошности (балльность), т. е. степень заполнения зеркала реки шуговыми пластами, толщина слоя шуги, средняя концентрация шуги и скоростной режим потока.

Замеры показывают, что с увеличением расхода шуги увеличивается коэффициент сплошности и толщина слоя, причем последняя в значительной степени зависит от скорости потока и определяется в пределе его глубиной. Коэффициент сплошности по нашим наблюдениям не может превысить 0,85—0,90 площади зеркала. Во всех наблюденных случаях у берегов сохраняются узкие кромки чистой воды. После достижения обеими величинами при заданных гидравлических условиях некоторого предела, при возрастании расхода шуги происходит дальнейший рост насыщения шугой потока, которое, исходя из физических особенностей шуговых пластов, не может, очевидно, превысить значения 0,80—0,85 без дальнейшего смерзания. Значение 15—20%-порозности плотной массы шуги (полученной по замерам) является следствием обволакивания частиц шуги пленкой воды.

Эти предельные случаи обычно не имеют место и относятся к разделу катастрофических явлений, когда происходит смерзание движущихся масс шуги и закупорка живого сечения. Обычно, в средних условиях расход шуги колеблется от 3÷5% до 25÷30% от общего расхода воды, в зависимости от величины расхода реки. Как то видно из графика связи коэффициента сплошности и расхода шуги, величина „К“ растет до некоторого значения расхода, после которого изменяется в пределах, практически неуловимых существующими методами измерения (рис. 3). Разброс точек на графике объясняется неточностью замера расхода и балльности.

Характерное распределение шугового слоя наблюдалось на р. Б. Лиахва (рис. 4), при котором очертание нижней кромки слоя точно соответствует режиму глубин и скоростей по сечению, с максимальной глубиной погружения слоя на стрелке потока.

Результаты замеров расхода шуги на канале КанакиргЭС**** показывают величину расхода шуги в 1,2 м³/сек. при расходе воды в 40,0 м³/сек.

* Р. С. Малхазян—К вопросу измерения количества шуги. Изв. ТНИСГЭИ № 1, 1939 г.

** С. Я. Вартазаров—Распределение шуги в потоке. Труды Энергосектора АН Груз. ССР, № 1, 1940 г.

*** Материалы замеров находятся в архиве Гидролаборатории ТНИСГЭИ (Тбилиси), а также в отчетах автора по ТНИСГЭИ за 1936, 1937 и 1938 г. г. (рукопись).

**** Данные любезно предоставлены нам Р. С. Малхазяном, проводившим измерения.

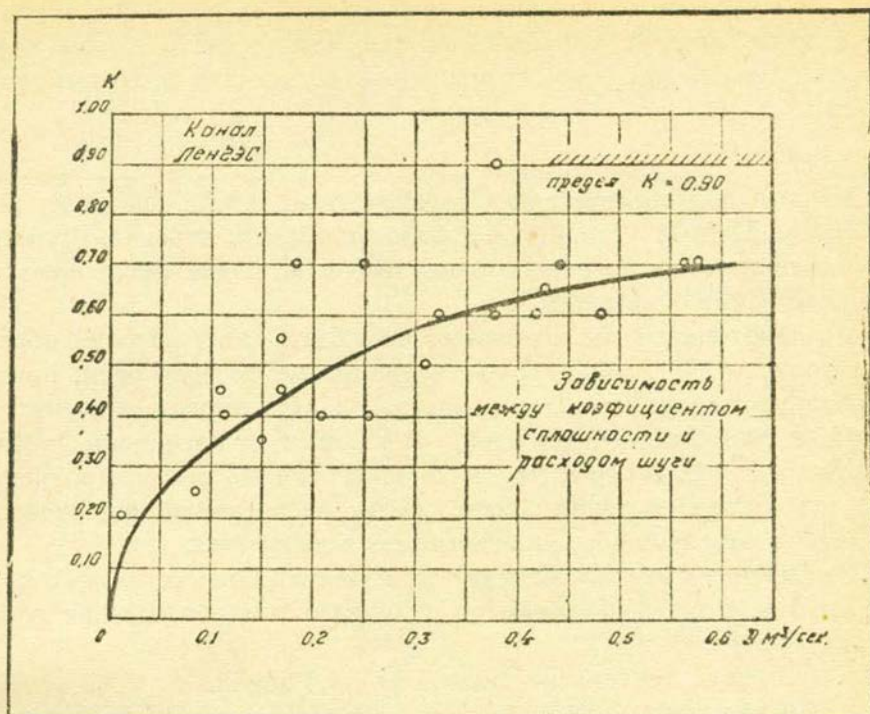


Рис. 3.

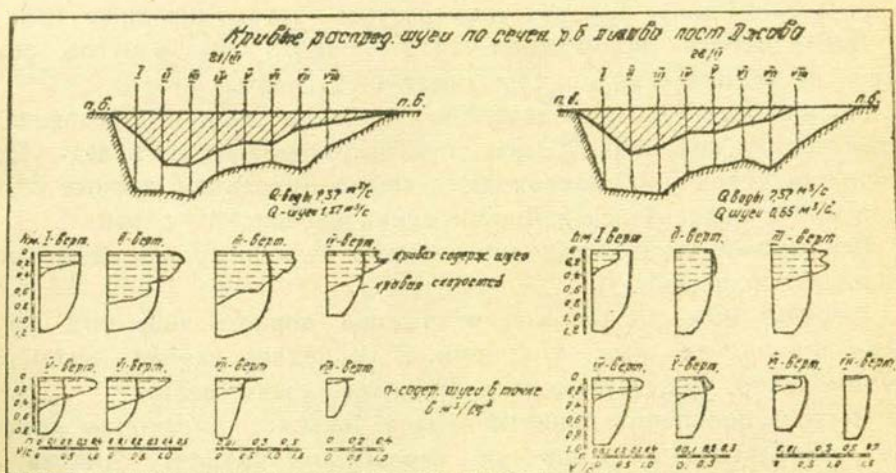


Рис. 4.

Отсутствие систематических наблюдений за расходом шуги на ряде пунктов не дает возможности проанализировать шугообразующую способность рек и построить соответствующие расчетные зависимости.

Донный лед.

Донный лед образуется на ограниченном числе участков реки при благоприятных условиях морфологии русла и течения. Распределение донного льда по реке своеобразно и не подчиняется ярко выраженным закономерностям.

На некоторых участках можно наблюдать интенсивное образование донного льда, покрывающего временами все дно реки, причем лед обнаруживается на них из года в год. На многих же участках донный лед вообще не наблюдается. В таблице 3 приведены наблюдения на посту р. Ахурян по ст. Амасия, из которых можно усмотреть, что появление донного льда имеет место почти ежедневно и при весьма небольших отрицательных температурах.

Сопоставляя ряд наблюдений на различных реках, можно прийти к выводу, что благоприятными условиями для образования донного льда будут:

1. Скорость течения не выше 1,0—1,5 м/сек.
2. Достаточное перемешивание, обеспечивающее поступление шуги в донные слои потока.
3. Наличие каменистого ложа, создающего задержку плывущим шуговым пластам.
4. Интенсивный шугоход.
5. Сравнительно высокие температуры воздуха (не ниже 10°).

Длительность нахождения слоя донного льда в русле реки обычно не велика и редко превышает 1—2 суток.

Нормальные условия появления донного льда—образование в ночные часы и всплывание днем при потеплении воды и дна. При длительном устойчивом шугоходе, а также под льдом, донные отложения могут сохраняться в продолжении нескольких суток.

Всплывший донный лед присоединяется к шуге или движется отдельными пластами.

Нередко можно наблюдать отложение донного льда под берегами или под ледяным покровом. В последнем случае легко образуется затор, существенно влияющий на режим реки.

Частота появления донного льда и увязка с шугоходом приведена в таблице 4, на основании наблюдений по посту Амасия, р. Ахурян и по посту Джава, р. Б. Лиахва.

Число случаев появления донного льда дано в многолетнем разрезе.

С особой интенсивностью происходят процессы образования донного льда на малых реках. Бурное течение, при наличии в русле реки многочисленных валунов и порогов создает благоприятные ус-

Таблица 3

Р. Ахуран, п. Амасия

Дата	Часы	Температ. воздуха	Температ. воды	Облач- ность	Осадки	Данные о шуге	Данные о донном льде
11/ XII	7	-10°	0°	0	—	Весь день идет шуга зернистого строения. Покрытие реки $K=0,6$. К 4 часам дня шугоход уменьшился ($K=0,3$) к вечеру опять увеличился.	Утром обнаружен донный лед, покрывающий все дно реки такой же структуры, что и шуга. Располагается с верхней стороны камней. Толщина слоя 10—15 см.
	13	-2°	0	2	—		
	19	-6°	0	0	—		
6/I	7	-16°	0°	0	—	Шуга шла всю ночь. Особенно большое количество было утром. Почти вся поверхность воды покрыта шугой. В некоторых местах возникают зазоры, т. к. шуга не успевает проходить между камнями. Днем шугоход несколько уменьшился. Отмечены смерзшиеся комья шуги.	Донный лед лежит сплошным слоем на дне реки, толщина до 25 см. Не покрыты льдом только крупные камни. Особенно много льда в местах со слабым течением. Можно наблюдать свежие уплотненные отложения.
	13	-8°	0°	6	—		
	19	-11°	0°	4	—		
17/ II	7	-8°	0	8	—	Утром шла шуга в небольшом количестве. Шугоход прекратился в 8 ч. и возобновился в 12 ч. Шуга идет грязная—очевидно всплывший лед. К 3 ч. ход шуги опять прекратился.	Утром отмечен донный лед у берегов, под за-берегами. Судя по его плотной структуре—это лед оставшийся от прошлых дней. В середине реки дно чистое.
	13	0°	0	10	снег		
	19	-2°	0	10	—		
22/ II	7	-6°	0	0	—	Ночью шла шуга в небольшом количестве и продолжала идти все утро. К 12 часам вода помутнела и среди шуги стали попадаться грязные комья с вкраплением песка и водорослей. Временами появляются отдельные льдины	Донный лед наблюден у нескольких камней в середине реки. Днем дно очистилось полностью
	13	+4°	+0,4	0	—		
	19	-2°	+0,1	0	—		

ловия для отложения донного льда. Количество его бывает временами настолько значительным, что дно реки, покрывается сплошным покровом льда, и вода выходит из берегов. Имеются отдельные сведения о такого рода явлениях на реках, стекающих со склонов Арагаца.

Также отмечено интенсивное всплывание донного льда в дневные часы и движение его в виде шуги.

При устойчивых морозах мощные пласты донного льда примерзают, превращаясь в устойчивый ледяной покров.

Поверхностный лед.

Процесс образования поверхностного льда на горных реках носит характер случайного явления, находясь под влиянием многочисленных факторов, в отличие от устойчивых и длительных процессов ледостава и ледохода на равнинных реках.

Таблица 4

Месяцы число дней		XI	XII	I	II	III	IV	За зиму
Ахурян- Амасия	шуга	7	14	13	13	8	5	66
	донн. лед	2	10	19	10	4	1	46
Лиахва- Джава	шуга	10	13	23	16	12	2	76
	донн. лед	8	12	20	16	9	—	65

Плотный, большей частью кристаллической структуры лед образуется на поверхности реки на ограниченных участках, с пониженными скоростями (не свыше 1 м/сек.) при условии, что течение не способно сломать и унести льдины в первый период их образования. После того, как образовались забереги и замерзли плесы, ледяной покров постепенно распространяется на поверхности реки и при благоприятных метеорологических условиях может захватить участки реки и со значительными скоростями течения. В особо суровые зимы, при длительном устойчивом стоянии отрицательной температуры, льдом покрываются даже порожистые участки с бурным течением, со скоростями до 3—4 м/сек.

В обычных условиях течения и суровости зимнего периода поверхностный лед может быть наблюдаем в виде заберегов в среднем и нижнем течении рек, или в виде ледяных мостов—узких полос льда, идущих от берега к берегу, или из небольшого протяжения ледяных полей. Сплошной ледяной покров, как правило, наблюдаем лишь в верховьях рек на участках с малыми уклонами и скоростями течения.

Рост льда происходит довольно интенсивно и следует за ходом температуры воздуха. В таблице 5 приведены данные по росту льда на посту Амасия р. Ахурян, из которой видно, что достигнув предельной толщины в 36 см., ледяной покров в дальнейшем меняет толщину, в зависимости от средне-суточной температуры, причем даже небольшое повышение температуры дает заметное уменьшение толщины.

Эта зависимость от температуры воздуха обуславливает крайнее непостоянство ледяного покрова. Резкое колебание температуры

Таблица 5

Месяц	Ф е в р а л ь										М а р т									
Д н и	12	14	16	18	20	22	24	26	28	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	
Температура	-7	-5	-2	-4	-4	-6	-5	-6	-8	-10	-16	-12	-2	-5	+3	0	-8	-5	-6	
Толщина льда в см.	12	14	15	15	18	20	18	20	23	27	34	36	36	35	34	34	36	34	34	

в течение суток или кратковременное потепление вызывает стаивание ледяного покрова, его ломку, отрыв заберег и движение разрозненных льдин по реке. В силу этого, явление ледохода не может быть приурочено к какому-либо определенному моменту зимнего периода, а наблюдается с различной частотой и интенсивностью в течение всей зимы. Каждая последующая волна холода вновь вызывает образование льда, что приводит к непрерывной смене ледостава и ледохода. Отдельные ледяные поля также не могут быть достаточно устойчивы из-за отсутствия на них снегового покрова, одуваемого ветром.

Устойчивость ледяного покрова может быть наблюдаема в верховьях рек озерного питания, где рельеф местности и большая устойчивость волн охлаждения способствует росту льда и сохранению на нем снега. Явление ледохода, в виде одновременного сдвига ледяных масс на значительном протяжении реки не наблюдается. Снижение дебета реки к концу зимнего периода приводит к тому, что под ледяным покровом река течет свободно. При стаивании льда центральная часть ледяной коры обрушивается, после чего происходит постепенное разрушение поднявшейся водой оставшихся заберег.

Малые размеры рек и их заваленность крупными камнями способствует частому образованию заторов от плывущих льдин, которые, в сочетании с другими ледовыми явлениями, могут существенно нарушать режим реки (см. ниже).

Благоприятным обстоятельством для возникновения заберег и частичного ледяного покрова являются остатки шуговых зажоров. Шуговые массы, уплотненные при их большом скоплении, легко смерзаются и дают основание для роста ледяных полей. Интересно отметить, что лед шугового происхождения весьма непрочен и легко разламывается.

Увеличение толщины льда в некоторых случаях происходит за счет образования донного льда, который часто обнаруживается под берегами. Это явление наблюдается сравнительно редко, из-за неустойчивости самих заберег.

Толщина ледяного покрова колеблется в значительных пределах и зависит от многих случайных факторов.

В среднем течении рек редко можно наблюдать лед толщиной свыше 15—25 см. поскольку нет устойчивости в метеорологической обстановке. В верховьях мощность ледяного покрова достигает иногда до 60—70 см. (р. Ахурян, Шурабад 1936 г.) обычно не превышая 40—50 см.

Небольшая площадь зеркала реки приводит к тому, что при впадении теплого родника или притока вся река остается открытой и полынья не образуется, как это имело бы место на равнинной реке.

Ввиду малой тепловой инерции водных масс горного потока и знакопеременности температурного режима воды в соответствии с суточными колебаниями температуры воздуха, обычные методы расчета толщины ледяного покрова, движения кромки льда, местоположения нулевой изотермы и т. п. неприменимы*.

Снежура.

Движение по реке снега, сдутого с берегов и выпавшего на поверхность потока, наблюдается довольно часто и потому должно быть рассмотрено как один из элементов ледового комплекса, имеющего не меньшее значение для зимнего режима горных рек, чем поверхностный или донный лед.

Рассмотрение данных по снеговому покрову и по метелевой деятельности показывает, что в районах с большим количеством твердых осадков, метели встречаются достаточно часто и перенос ими снега происходит весьма интенсивно.

Для примера приведем данные по району Н. Ахты, бассейна р. Раздан (Занги), по которому имеются наиболее полные данные. Необходимо иметь в виду, что приводимые характеристики применимы для ряда других районов.

В таблице 6 приведены средние многолетние данные по числу дней

Таблица № 6

(Балабуев)

Месяцы	XI	XII	I	II	III	IV	З а з и м у
Число дней	3	20	31	28	31	10	123

со снеговым покровом, из которых усматривается, что 60% всего зимнего периода, в районе лежит снег. Мощность снегового покрова составляет в среднем 40—50 см., но в отдельные периоды достигает 1,0 м. В таблице 7 приведена толщина снегового покрова по станции Н. Ахта.

* В настоящее время в Водно-энергетическом Ин-те АН Арм. ССР проводится работа по расчету ледообразования для горных потоков.

Таким образом, запасы снега достаточно велики и при благоприятных условиях рыхлости снегового покрова перенос снега может быть значительным.

Метелевая деятельность в этом же районе может быть охарактеризована цифрами табл. 8.

Таблица 7
(Бадабуев)

Толщина снегового покрова в см.

Дек. мес.	Средн. за декаду			Средн. за м-ц
	1	2	3	
XI	4	7	7	6
XII	10	12	21	14
I	24	26	32	27
II	33	42	43	39
III	54	54	48	52
IV	35	15	—	17

В месяцы с наибольшей толщиной снега количество метелей доходит до 11. Интересны сведения о продолжительности метелей (таблица 9).

По уточненным данным, метели обычно не продолжаются круглые сутки. Непрерывная метель зарегистрирована в течении 10—14 часов. Если принимать по Хргиану*, то интенсивность метелевого переноса снега может составить 50 гр./мин. на 1 пог. м., то станет по-

нятым то количество снегуры, которое наблюдается на некоторых реках, достигающее, напр., на р. Ахурян до 1,5—1,8 м³/сек.

Таблица 8

М е с я ц ы	I	II	III	IV	XII	Всего
Число дней с метелью	2	11	9	1	3	25

Движение снегуры по реке начинается с первых же часов снегопада или метели. При продолжающемся попадании снега в реку количество снегуры возрастает и в некоторых случаях доходит до 50—60% от общего расхода воды в реке (для условий малых рек). Такое количество было неоднократно наблюждено нами на р. Ахурян и на Ленинканской ГЭС, когда по каналу двигалась кашеобразная масса снега и воды**. Нужно подчеркнуть, что для сооружений, снегура, в силу большой смерзаемости, более опасна, чем шуга.

По своим гидравлическим свойствам снегура довольно близка к шуге и потому к ней полностью применимы те характеристики, которые даны нами для шугохода.

При движении по реке большие массы снега легко образуют заторы, которые, смерзаясь, переходят в сплошной ледяной покров.

* Хргиан—Мет. Гидр., № 7, 1938.

** Вартазаров С. Я.—Труды Энергосектора АН Груз. ССР, 1941 г. № 1.

При низкой температуре воздуха может иметь место переохлаждение сдуваемого ветром снега. В этом случае снег попадает в воду, создает благоприятные условия для ее переохлаждения и образования шуги.

Таблица 9 Наблюдения показывают,

Число дней		Число случаев
1	День подряд	13
2	"	4
3	"	3
4	"	—
5	"	2
6	"	1

что многие метели имеют место при температуре воздуха -10° и ниже, что и создает условия для охлаждения снежных частиц.

При узких ущельях и мощном снеговом покрове, после продолжительной метели, может образоваться сплошной

снежный свод над рекой, который, уплотняясь, сохраняется длительное время и снижает теплоотдачу потока.

Особенно ярко это явление наблюдается на небольших притоках при направлении доминирующего ветра поперек реки.

Общие условия зимнего режима.

Установив особенности возникновения на горных реках отдельных видов льда, дадим характеристику всего комплекса ледовых явлений при различных условиях зимнего периода.

Наблюдены три вида протекания зимнего периода:

1. Сумма отрицательных температур резко возрастает в первые месяцы зимы.

2. Сумма отрицательных температур нарастает равномерно с наибольшим градиентом после середины зимы.

3. Медленное нарастание суммы отрицательных температур при перемежающихся оттепелях.

В первом случае ледовые процессы протекают интенсивно с первых же дней зимы. Образовавшиеся забереги постепенно нарастают и в скором времени смыкаются, перекрывая все зеркало реки на стремнинах. На участках с медленным течением поверхностный лед образуется с первыми заморозками и растет без нарушений.

Шуга идет почти непрерывно до тех пор, пока большая часть реки не покрывается льдом и шугообразование уменьшается, становясь случайным явлением.

Длительность устойчивого ледостава доходит до 2—2,5 месяцев. С началом вторжения теплых воздушных масс устойчивость ледяного покрова нарушается, река вскрывается и возобновляется шугоход.

При равномерном нарастании охлаждения бассейна не наблюдается устойчивый ледяной покров и шуга идет в течение всей зимы с одинаковой интенсивностью. В эти периоды наиболее часто наблюдается

снежура, так как открытая поверхность реки аккумулирует перемещаемый ветром снег на всем протяжении реки.

Характерное влияние режима охлаждения на шугоход приведено в таблице 10. Зима 1936—37 г. типична ранним ледоставом с 24/XII по 2/II. За декабрь м-ц интенсивность шугохода та-же, как и для декабря 1937 г.

Последующие месяцы обоих сезонов резко различны. Из-за отсутствия ледостава в зиму 1937—38 г. шуга идет непрерывно, в то время, как в январе и феврале 1937 г. наблюдаены единичные случаи появления шуги.

Третий из описанных видов режима охлаждения бассейна характерен неустойчивостью ледовых процессов. Шуга появляется от случая к случаю. Иногда наблюден непрерывный ход шуги в течение нескольких дней, с последующим за тем перерывом в 5—10 дней. Забереги неустойчивы и шугоход чередуется с ледоходом. Часты метели с небольшой продолжительностью. Зима с попеременным вторжением холодных и теплых воздушных масс при частых окклюзиях обычно характеризуется как „теплая“.

В такие зимы особенно ярко проявляется элемент случайности в отдельных ледовых явлениях.

При неблагоприятном сочетании условий—резкого падения температуры, интенсивного хода шуги и метели, может иметь место катастрофическое образование льда. Возникающие зажоры создают ряд небольших бьефов, которые быстро покрываются льдом и при небольшой их глубине промерзают до дна. Переливающаяся через перекаты вода вновь замерзает, создавая еще большие нагромождения. Одновременно поступающий в реку снег затрудняет обстановку. В 1937 г. на р. Ахурян имел место аналогичный случай, когда после двух суток стояния температуры ниже—20° и непрерывной метели, река представляла собой хаотическое скопление ледяных масс и доступ воды на Ленинканскую ГЭС прекратился полностью на 18 часов. Аналогичный случай был после наблюден на р. Ганджа-чай в 1936 году.

Прогнозирование ледовых явлений.

В заключение укажем на возможность прогнозирования ледовых явлений на горных реках, имеющее существенное значение для эксплуатации гидростанций.

Приведенные данные показывают, что основным показателем, характеризующим возникновение и развитие ледовых процессов, является температура воздуха. Прямая и однозначная связь отсутствует и потому при одинаковых температурных условиях можно наблюдать различной интенсивности ледовые явления. Сложное взаимодействие многочисленных факторов влияния приводит к возникновению статистических закономерностей и оценке вероятности возникновения на том или ином участке реки отдельных видов льда.

Р. А х у р я н. 1936—37 г.

Таблица 10

Месяцы	XI	XII				I				II				III				за сезон	
декады	3	1	2	3		1	2	3		1	2	3		1	2	3			
1936—1937																			
Число дней с шугой	2	5	10	4	19	3	0	2	5	0	1	5	6	1	3	1	5	37	Ледостав 24/XII река вскрылась 21/II
Продолжительность хода шуги (в часах)	14	37	233	57	327	17	0	21	38	0	7	53	60	3	15	2	20	459	
1937—1938																			
Число дней с шугой	0	7	7	5	19	5	2	9	16	5	7	5	17	7	5	4	16	68	Ледостава не было
Продолжительность хода шуги (в часах)	0	136	119	111	366	78	21	182	281	67	124	70	261	140	119	44	303	1211	

Попытка применения методов математической статистики к анализу процессов шугообразования не дала еще удачных результатов, но следует полагать, что и при соответствующем выборе расчетного аппарата приведет к возможности с достаточной степенью точности осуществлять прогноз. Изложение этой проработки результатов выходит за рамки настоящей статьи.

До получения дополнительных данных систематических наблюдений по тем объектам, которые не получили своего отражения на прилагаемой карте шугоносности, можно в первом, грубом приближении, при оценке шугоносности той или иной реки, пользоваться следующими положениями.

Условиями благоприятствующими образованию шуги можно считать:

1. Неустойчивый температурный режим воздуха с большими амплитудами колебаний как в суточном, так и в месячном разрезе.
2. Подверженность бассейна реки вторжению холодных воздушных масс, создающих кратковременные устойчивые волны отрицательной температуры.
3. Наличие больших уклонов, поддерживающих скорость реки, выше $1,5 \text{ м}^3/\text{сек.}$ и отсутствие длинных участков с малыми скоростями, допускающими образование ледяного покрова.
4. Отсутствие интенсивного грунтового питания, влияние озерной воды или впадение мощных теплых родников с дебетом свыше 10% от зимнего расхода реки.
5. Характер местности, способствующий стеканию в ущелье реки холодного воздуха, понижающего температуру над поверхностью реки.
6. Совпадение направления течения реки с доминирующим направлением ветров зимнего периода.

Имея эти данные, а также материалы карты шугоносности и используя приведенные выше данные об условиях ледообразования на горных реках, можно составить себе некоторое представление о возможных ледовых процессах на изучаемой реке. Необходимо иметь в виду, что только прогнозы без фактических наблюдений не могут дать правильной картины режима реки.

В том случае, если река, по которой необходимы сведения по ледовому режиму, является притоком одной из изученных рек, можно воспользоваться данными карты следующим образом:

Поскольку притоки, как правило, не изучены как в части метеорологии, так и гидрологии, необходимо знать уклон притока, характер ущелья в отношении возможности снежных завалов и грубо интенсивность родникового питания. Если приток имеет малый уклон, или обильно питается родниками, или наблюдаются интенсивные снежные завалы, сохраняющиеся в течении всей зимы и отепляющие реку, то шугоносность может быть понижена на $20-25\%$ по сравнению с основной рекой.

При резких уклонах и бурном течении шугоносность должна повышаться на 25—30%, по сравнению с основной рекой.

Если нет этих уклонов, то правильно распространять шугоносность данного участка рек на все впадающие в этом месте притоки.

На некоторых реках, напр. Воротан (Базар-чай) недостаточно изучено верховье и нижнее течение, не охарактеризованные на карте.

При необходимости энергетического использования этих участков следует распространять на них, в запас обеспеченности, шугоносность прилегающих участков, уменьшая ее в случае явного наличия факторов отепляющих поток (мощные родники, общее повышение температуры воздуха при переходе к низким отметкам и т. д.)

В случае отсутствия в верховьях малых уклонов и снежных завалов, следует шугоносность этих участков несколько увеличивать по сравнению с предыдущим изученным участком.

Необходимо еще раз подчеркнуть условность такого рода подсчетов, годных лишь для первой оценки ледовой обстановки на проектируемом объекте.

Приведенные характеристики особенностей ледового режима горных рек Армении, в случае общности условий, могут быть распространены и на другие реки Закавказья.

Ս. ՅԱՆՆԻ ՎԱՐՏԱԶԱՐՈՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԵՏԵՐԻ ՍԱՌՑԱՅԻՆ ՌԵՏԻՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ռեկլեֆի կտրվածությունը և եղանակի պայմանների անկայունությունը որոշում են Հայաստանի գետերի սառցային պայմանները: Սղինը հանդիսանում է սառցային հիմնական արգասիք: Սղինը շատ գետերում դիտվել է տվյալ շրջանի ջերմաստիճանի կորի ընթացքի հետ շաղկապված: Սառցային մյուս տեսակները—հատակային սառույցը, մակերեսային սառույցը և լողացող ձյունն առաջանում են պատահաբար, օդերևութաբանական և հիդրոլոգիական բարենպաստ պայմանների դեպքում:

Հեղինակի դիտողությունների նյութերի հիման վրա բերված են սառույցի առանձին տեսակների բնորոշումները: Նշված է սառցային երևույթների կապը եղանակի պայմանների հետ:

Կազմված է Հայաստանի գետերի սղինատարության քարտեզ, որը հնարավորություն է տալիս գնահատելու սառցային պայմաններն էներգետիկական օգտագործման համար՝ նշված գետերում:

Հեղինակի կողմից սղինված սղինի քանակական հաշվառման եղանակները հնարավորություն տվեցին գնահատելու սղինի ելքի մեծությունը:

S. I. Vartasarov

The winter regime on rivers of Armenia

S u m m a r y

It is stated, that unsteady weather processes and mountainous conditions determine the winter and ice regime of the rivers of Armenia.

Most frequently, during every wave of negative temperatures of air, the transport of frazil-ice by streams can be observed. Other kinds of ice, as anchor ice, crystalline ice and wet snow, occur accidentally as a result of favourable meteorological and hydrological conditions.

Based on investigations of the author, a detailed description of the different kinds of ice and also some characteristics connected with weather conditions, which are based on the investigations of the author, are given in this article.

A method of measuring the discharge of frazil in streams, proposed by the author, gives an opportunity to define the quantity of frazil ice produced by rivers.

A map of the intensity of frazil formation in rivers of Armenia is given, which can be used for practical purposes to forecast the ice conditions in hydroelectrical plants.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян

Хлорирование Севанского магнезита.

Целью настоящей работы являлось изучение условий хлорирования севанского магнезита (Армянская ССР) и получение из него плавленного безводного хлористого магния, пригодного для получения из него металлического магния методом электролиза.

Еще Гемфри Деви (1) указал на возможность получения хлоридов металла путем хлорирования ряда окислов.

Впервые Gay Lussac и Thenard (2) указали, что при накаливании окиси магния в токе хлора получается хлорид магния.

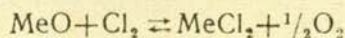
Moldenhauer (3) проводил хлорирование окиси магния при температурах выше 500° ; другие (4) хлорирование окиси магния проводили при сравнительно низких температурах. Много работ по изучению хлорирования чистой и технической окиси магния, полученной из магнезитов, проводилось ВАМИ (5,6,7.)

Равновесие $\text{MgO} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ в широких температурных интервалах изучалось работниками ВАМИ (5). На основании проведенных работ авторами была построена диаграмма состояния равновесия.

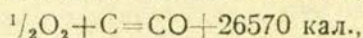
А. М. Афанасьев (6) хлорировал окись магния, полученную прокаливанием из халиловского и саткинского магнезитов. Им было замечено, что скорость хлорирования увеличивается с повышением температуры до 550° а начиная с 580° скорость хлорирования убывает. Это он объясняет обволакиванием частиц окиси магния расплавленным хлористым магнием, что затрудняет свободное их соприкосновение с хлором.

А. И. Войницкий и М. В. Жогина (7) хлористый магний получили из брикетированной окиси магния. Они приводят обширную патентную и журнальную литературу по вопросу о хлорировании окиси магния. Много патентов указывает также В. М. Гуськов (8).

Реакция окислов металлов с хлором обратима:



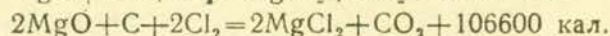
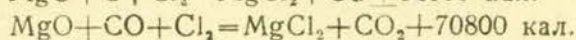
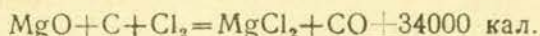
Если снизить концентрацию кислорода в равновесии, непрерывно связывая его подходящим восстановителем, например углеродом:



то равновесие сдвинется вправо и вся или большая часть окиси металла превратится в хлорид:



Для некоторых окислов эта реакция экзотермична, для других — эндотермична. Для окиси магния реакция экзотермична:

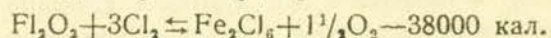
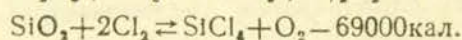
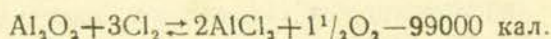


что приводит к саморазогреванию шихты. При хлорировании окиси магния, шихту нужно нагревать только в начале процесса; далее выделявшаяся в ходе реакции теплота поддерживает процесс хлорирования, компенсируя потери теплоты (9) — излучения печи, уноса теплоты печными газами и др.

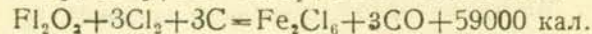
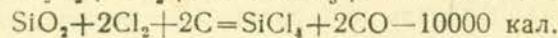
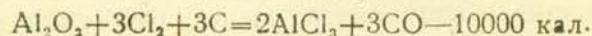
Примеси других окислов, например окиси железа, оказывая на процесс хлорирования окиси магния благоприятное влияние, т. е. образующееся в упомянутом случае хлорное железо является красным передатчиком хлора и служит хорошим хлорирующим агентом (10), или почти не влияют на общий процесс хлорирования, например, окись алюминия. Другие окислы, как двуокись кремния, на процесс хлорирования действует как тормозящий агент.

По исследованиям А. М. Афанасьева (6) присутствие 1 % окиси кремния в хлорируемой шихте уменьшает выход хлористого магния на 7 %, а при 60 % окиси магния и 11 % двуокиси кремния в шихте выход хлористого магния падает на 55 %.

В технической окиси магния, полученной прокаливанием севанского магнезита, содержится ряд окислов, как двуокись кремния, окись алюминия, окись железа и др. (таблицы 1 и 2), которые так или иначе в той или иной мере могут реагировать с хлором, причем эти реакции обратимы и эндотермичны:



В присутствии углерода равновесие нарушается, реакция протекает вправо и становится менее эндотермичной, а в случае окиси железа реакция становится уже экзотермичной:



Теплота реакции у разных авторов иногда выражается разными цифрами. Так для реакции:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{C} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO} + Q$ как указывает Спидин по L. Mellor-у $Q = -30200$, кал., по Fischer-у (12) $Q = -23500$, а по Спидину (11), после ввода необходимых поправок $Q = -1000$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для исследования процесса хлорирования были взяты образцы севанского магнезита, описанные нами в предыдущей работе (13). Взятые образцы представляют сре-

пробы для данного месторождения. Они были взяты как в сыром, так и в прокаленном виде и имеют следующий химический состав:

Химический состав севанского магнезита

Таблица 1

№ п.п.	С ы р ь е	Потери при прокаливании	SiO ₂ %	R ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	NiO %	Cr ₂ O ₃ %	Сумма %
1.	Магнезит № 1 естественный	36,60	17,84	3,89	0,97	40,80	0,17	0,30	100,57
2.	Т о ж е № 2	30,86	22,36	5,57	0,74	40,41	0,16	0,31	100,41
3.	Магнезит №1 прокаленный при 750—800°	0,31	28,06	6,68	1,41	63,65	0,29	0,43	100,83
4.	Т о ж е, № 2	0,61	32,13	8,00	1,06	58,02	0,32	0,45	100,59

Были проведены также спектральные анализы, результаты которых приводятся ниже:

Результаты спектрального анализа.

Таблица 2

Элемент		Be	As	Te	P	Sb	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr		
Сырье																	
Севанский маг- незит № 1		—	—	—	—	—	—	—	Ничтож. следы	Ничтож. следы	—	—	Слабые линии +	Выше средние	—		
Mo	Ta	Nb	Bi	In	Ge	W	Ga	Tl	Cr	V	Na	K	Li	Ba	Sr	Ca	Al
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сильные линии	—	—	—	—	—	—	Следы	—
Mg	Mn	Fe	Tl	Si	Se												
+	Слабые линии	Очень сильн. линии	Ничтожные следы	Сильные линии	—												

Хлорирование магнезита проводилось в фарфоровой трубке, помещенной в горизонтальной трубчатой электрической печи Марса. Температура печи регулировалась реостатом и измерялась платино-платинородиевой термопарой. Хлор из баллона пропускался через реометр* с регулятором давления, сушильную склянку с серной кислотой и посту

Хлорирование магнезита проводилось в фарфоровой трубке, помещенной в горизонтальной трубчатой электрической печи Марса. Температура печи регулировалась реостатом и измерялась платино-платинородиевой термопарой. Хлор из баллона пропусклся через реометр* с регулятором давления, сушильную склянку с серной кислотой и поступал в фарфоровую трубку для хлорирования.

* Реометр калибровался на хлор на специальной установке химическим методом: в течение определенного промежутка времени через склянку Дрекслера с раствором иодистого калия пропусклся ток хлора и вытесненный иод титровался N/10 раствором гипосульфита натрия.

В нагретую и наполненную хлором фарфоровую трубку вводилась навеска хлорируемого продукта в лодочке и включался ток хлора. После хлорирования лодочка взвешивалась, а остаток подвергался анализу. Для определения процента хлорирования остаток выщелачивался водой; при этом хлористый магний и другие образовавшиеся хлориды, не успевшие еще возогнаться, перешли в раствор. Осадок отфильтровывался и после прокаливания (для сгорания остатка угля) взвешивался. Осадок подвергался анализу на содержание двуокси кремния, полуторных окислов и окиси магния. На основании полученных данных вычислялся как общий процент хлорирования, так и процент хлорирования отдельных компонентов.

Опыты хлорирования магнезита были проведены как в отсутствии восстановителей, так и в их присутствии. В качестве восстановителей были взяты: древесный уголь и древесные опилки. Были проведены опыты и с брикетированной шихтой; при этом, в качестве связующего для брикетов были взяты: нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен-2 (отброс завода СК). Опыты по хлорированию непрокаленного и прокаленного магнезитов в отсутствии восстановителя сопоставлены в таблице 3.

Таблица 3

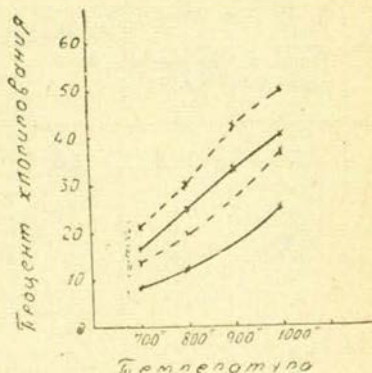
№ п. п.	Навеска магнезита № 1 в гр.		Температура хлорирования °С	Количество пропущенного хлора в литрах	Продолжительность в часах.	% хлорирования:	
	Непрокален.	Прокален. при 750°				Общий	MgO
1.	1,5	—	700	3	1	8,1	13,3
2.	—	—	800	"	"	11,9	19,8
3.	"	—	1000	"	"	25,3	37,3
4.	—	1,5	700	"	"	16,4	21,1
5.	—	"	800	"	"	24,7	29,9
6.	—	"	900	"	"	33,2	42,3
7.	—	"	1000	"	"	40,2	50,5
8.	—	20	"	избыт.	"	17,8	29,9
9.	—	"	"	"	"	19,4	30,8
10.	—	"	1100	"	"	20,6	33,2

Примечание: Опыты № № 1—7 проведены с пылевидной, а опыты № № 8—10 с брикетированной шихтой.

На основании приведенных в таблице 3 данных составлены кривые, нанесенные на чертеже 1. На этом и на всех других последующих чертежах сплошными линиями обозначен общий процент хлорирования, пунктирными линиями—процент хлорирования окиси магния.

Хлорирование магнезита без восстановителя протекает слабо, причем прокаленный магнезит (кривые III—IV) хлорируется лучше, чем непрокаленный (кривые I и II), что объясняется тем, что при хлорировании непрокаленного магнезита происходит и термическое разложение

его с выделением углекислого газа, затрудняющего доступ хлора к частицам магнетита. Брикетированная окись магния (взятая в сравнительно большой навеске—20 гр.) без восстановителя и связующего хлорируется также слабо. Так, небрикетированный и непрокаленный магнетит при 1000° хлорируется на 25,3%, а прокаленный магнетит на 40,2%. При хлорировании брикетов прокаленного магнетита при 1000° общий процент хлорирования едва достигает до 19,4%, а процент хлорирования окиси магния—30,8%. Как видно из опытов, брикетированный магнетит, по сравнению с небрикетированным, хлорируется хуже, что объясняется затруднением проникновения хлора во внутрь брикетов.



Далее, были поставлены опыты хлорирования магнетита в присутствии древесного угля в качестве восстановителя, с зольностью 0,8%. Шихта для хлорирования составлялась из измельченных и просеянных через сито (900 отв./см²) прокаленного магнетита и древесного угля.

Расчеты показали, что при полном хлорировании всех компонентов, содержащихся в прокаленном магнетите, на 100 весовых частей прокаленного магнетита необходимо 32—33 весовых частей угля (или на 75 в. ч. прокаленного магнетита 25 в. ч. угля).

Для выяснения влияния количества восстановителя на процесс хлорирования количество угля в шихте было взято в трех пропорциях:

1. Недостаточное количество угля: на 82,5 в. ч. прокаленного магнетита 12,5 в. ч. угля. (около 46% теоретически необходимого количества).

2. Теоретическое количество угля: на 75 в. ч. прокаленного магнетита 25 в. ч. угля.

3. Избыточное количество угля: на 50 в. ч. прокаленного магнетита 50 в. ч. угля (3 раза больше теоретически необходимого количества).

Таким образом, содержание угля в шихте составляло: 12,5%, 25%, 50%. Опыты хлорирования были поставлены с небрикетированной шихтой в лодочке, продолжительностью 0,5 ч., 1 ч. и 1,5 ч.

В таблице 4 приведены результаты этих опытов.

На основании этих данных составлен ряд кривых хлорирования (см. чертежи 2—7).

На чертеже 2—кривая VII показывает хлорирование прокаленного магнетита в присутствии 12,5% древесного угля при тем-

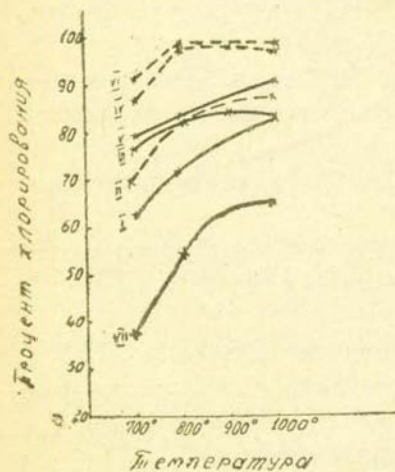
пературах от 700° до 1000° и продолжительности хлорирования в 1 час. Как видно из кривой, оптимальной температурой хлорирования

Таблица 4

№ п. п.	Ш и х т а		Навеска в гр.	Температура хлорирования °C	Количество пропущен. хлора в литрах	Продолжительность в часах	% хлорирования	
	Прокал. магнезит %	Древесн. уголь %					Общий	MgO
1.	87,5	12,5	1,5	700	3	1	37,0	—
2.	"	"	"	800	"	"	54,1	—
3.	"	"	"	900	"	"	63,4	—
4.	"	"	"	1000	"	"	65,0	—
5.	75	25	"	700	1,5	0,5	62,1	70,1
6.	"	"	"	800	"	"	72,1	81,6
7.	"	"	"	1000	"	"	83,0	87,1
8.	"	"	"	700	3	1	75,8	86,1
9.	"	"	"	800	"	"	82,1	97,0
10.	"	"	"	900	"	"	83,4	98,0
11.	"	"	"	1000	"	"	83,3	96,4
12.	"	"	"	700	4,5	1,5	78,9	91,0
13.	"	"	"	800	"	"	83,1	98,0
14.	"	"	"	1000	"	"	90,3	98,1
15.	50	50	"	700	1,5	0,5	74,2	85,1
16.	"	"	"	800	"	"	79,1	91,0
17.	"	"	"	1000	"	"	93,4	94,0
18.	"	"	"	700	3	1	76,9	91,0
19.	"	"	"	800	"	"	82,8	95,1
20.	"	"	"	1000	"	"	96,6	97,0
21.	"	"	"	1000	4,5	1,5	93,2	91,0

в этих условиях является 900° (хлорировано 63,4%). При 1000° процент хлорирования равен 65,0%.

Чертеж № 2



На чертеже 2 нанесены также кривые хлорирования прокаленного магнезита в присутствии 25% древесного угля. Продолжительность хлорирования 0,5 ч., 1 ч., 1,5 ч. В этих условиях оптимальной температурой хлорирования является 800°, причем общий процент хлорирования в течение 0,5 часа достигает 72,1% (кривая I), в течение 1 ч. 82,1% (кривая III), а в течение 1,5 часа — 83,1% (кривая V). Процент хлорирования окиси магния, как видно из чертежа 2, по сравнению с общим процентом хлорирования больше: так, при 800° в течение 0,5 ч. хлорировано 81,6% имеющейся окиси магния (кривая II), в течение 1 ч. 97,0% (кривая IV)

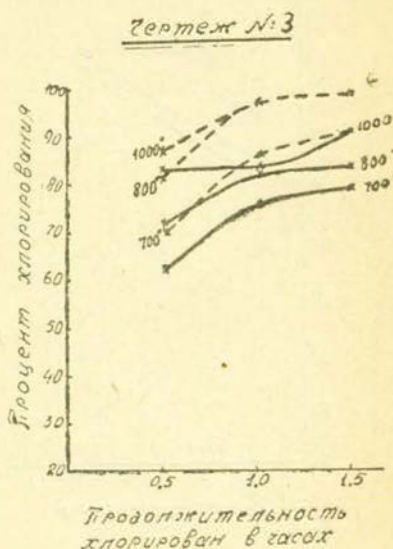
и в течение 1,5 ч. 98,0 (кривая VI.) Это объясняется тем, что кремнезем, содержащийся в прокаленном магнезите в большом количестве (28—32%), по сравнению с другими компонентами (окись магния, полуторные окислы) хлорируется несравнимо слабо и тем самым понижает

общий процент хлорирования. Для выяснения оптимальной экспозиции хлорирования, на основании опытов, приведенных в таблице 4, составлены кривые хлорирования, нанесенные на чертеже 3. Опыты проведены при температурах 700°, 800°, 900° и 1000°, с шихтой, содержащей 25% древесного угля, 75% прокаленного магнезита.

Из приведенных данных следует, что оптимальной экспозицией при данных условиях нужно считать 1 час. При одночасовой экспозиции и 700° общий процент хлорирования достигает 75,8, процент хлорирования окиси магния 86,1; при 800° соответственно—82,1 и 97,0; при 900°—83,3 и 98,0, а при 1000°—83,3 и 96,4. Как видно из этих данных, при 1000° замечается незначительное понижение процента хлорирования. Это можно объяснить тем, что при этой температуре, повидимому, начинается образование силикатов магния (Mg_2SiO_4 и др.), хлорирующихся труднее.

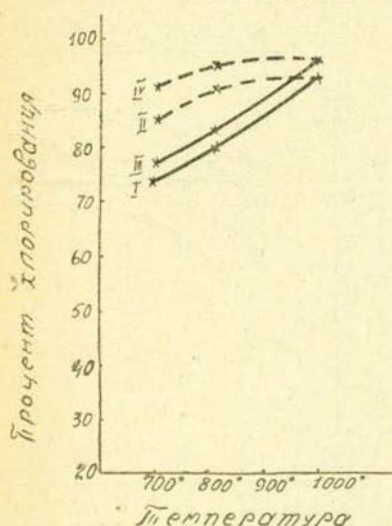
На чертеже 4 нанесены кривые хлорирования прокаленного магнезита в присутствии 50% древесного угля. При 1000° и одночасовой экспозиции в присутствии 50% угля прокаленный магнезит хлорируется почти целиком; общий процент хлорирования достигает 96,6, а процент хлорирования окиси магния—98,0.

На чертеже 5 нанесены результаты хлорирования прокаленного магнезита в присутствии 50% древесного угля в связи с экспозицией. Как видно из этих данных увеличение экспозиции в два раза (от 30 мин. до 1 ч.) процент хлорирования увеличивается несравнимо мало, всего 5—6%. Следовательно, оптимальной экспозицией хлорирования в присутствии 50% угля можно считать 0,5 часа. Понижения процента хлорирования, наблюдаемого при хлорировании шихты, содержащей 2,5% древесного угля при 1000° (опыт 11, таблица 4), здесь, при содержании в шихте 50% угля, не наблюдается. Безусловно, и здесь, при 1000° могут образоваться силикаты магния, но т. к. в шихте содержатся сравнительно большие количества избытка угля, то процесс хлорирования не только не замедляется, а, наоборот, ускоряется. В опыте 21 (таблица 4), при 1000° и 1,5 часовой экспозиции процент хлорирования немного уменьшается: общий процент хлорирования равен 93,3, а процент хлорирования окиси магния 91,0. Причины снижения процента хлорирования при этом не совсем понятны. Возможно, что расплавленный



хлористый магний, образовавшийся в процессе хлорирования, при таком долгом (1,5 часа) соприкосновении со стенками фарфоровой лодочки и с двуокисью кремния имеющейся в шихте, вступает с

Чертеж № 4



ними в реакцию, образуя некоторое количество силикатов магния, которые и являются причиной понижения процента хлорирования окиси магния.

На чертежах 6 и 7 показаны кривые хлорирования в зависимости от количества древесного угля в шихте.

Температуры хлорирования взяты 700°, 800°, 900° и 1000°, продолжительность 1 час. Из приведенных данных следует, что оптимальное количество древесного угля в шихте является 25%. В присутствии 50% древесного угля, при 1000° наблюдается резкое повышение общего процента хлорирования, в то время как процент хлорирования окиси магния почти не меняется.

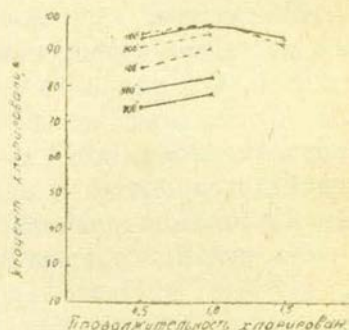
Повышение общего процента хлорирования при 1000° можно объяснить тем, что при этой температуре в присутствии избытка восстановителя (50% угля) в значительной мере начинает хлорироваться так же и кремнезем.

Во всех опытах хлорирования был взят избыток хлора в 2—4 кратном размере от теоретического. Для полного хлорирования 100 гр. прокаленного магнетита теоретически необходимо 270 гр. хлора, что примерно составляет 85 литров газообразного хлора. Для выяснения влияния количества пропущенного хлора на процесс хлорирования, были поставлены соответствующие опыты, результаты которых приведены ниже в таблице 5 и на чертеже 8.

Из приведенных данных следует, что избыток хлора в количестве до двухкратного от теоретического повышает процент хлорирования, а дальнейшее увеличение его не влияет на процесс.

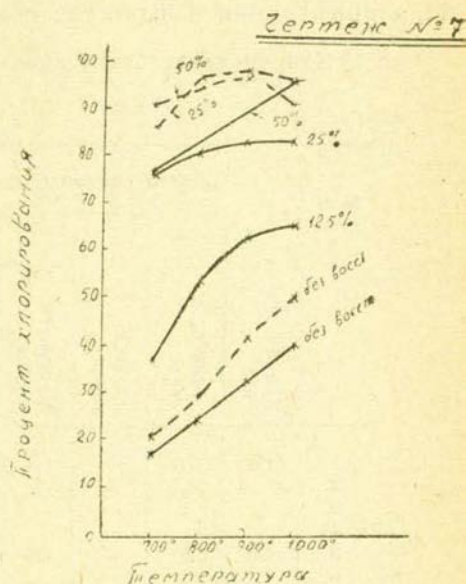
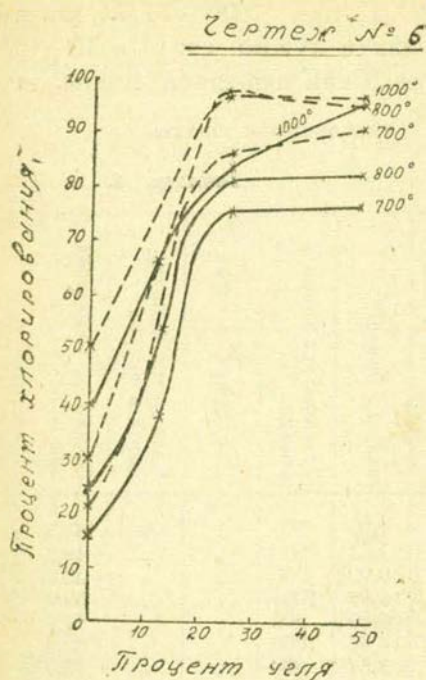
Далее были поставлены опыты хлорирования прокаленного магнетита в брикетах в присутствии восстановителей и связующих. В качестве восстановителя были взяты древесный уголь и древесные опилки (сосновые), а в качестве связующего — нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен-2. Шихта брикетировалась под давлением до 150 (атм./см.²) Брикеты, в случае применения связу-

Чертеж № 5



ющего, подвергались коксации без доступа воздуха при 750—800° С в течении 3 часов в фарфоровой трубке.

Коксованные брикеты подвергались хлорированию в лодочке в



условиях, указанных в таблице 6. Для вычисления процента хлорирования учитывалась так же зольность коксованных брикетов для каждого случая, что определялось прокаливанием отдельных навесок.

Результаты этих опытов приведены в таблице 6.

Влияние количества пропущенного хлора на выход

Таблица 5

№ № п.п.	Шихта		Навеска в гр.	Темпе- ратура °С	Продол- житель- ность в часах	Количество про- пущ. хлора		Общий % хло- рирова- ния
	Магне- зит %	Древес- ный уголь %				В лит- рах	Во сколько раз больше теоретическ.	
1.	75	25	1	800	1	0,85	теорет.	65,1
2.	"	"	"	"	"	1,28	1,5	80,6
3.	"	"	"	"	"	1,7	2	82,4
4.	"	"	"	"	"	3,4	4	82,1

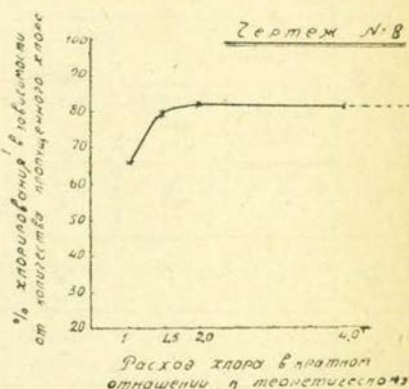
В присутствии 20% древесного угля общий процент хлорирования при 800° составляет 77,7, а при 1000—82,6. При замене древесного угля древесными опилками процент хлорирования немного снижается, составляя при 800—71,0, а при 1000—77,3. Оптимальным количеством связующего в шихте нужно считать 10—15%. При применении в качестве связующего как нефтяной смолы, так и

Хлорирование брикетированной и коксованной шихты

Таблица 6.

№ п. п.	Шихта состоит из:					навеска брикетов	Температура хлорирования °С	Продолжит. в часах	Количество пропущ. хлора в литрах	Общий % хлорирования
	прокал. магн. зита	древесн. угля	древесн. опилок	Нефтяной смолы	1,3-дихлорбутена-2.					
1.	85	10	—	5	—	1,05	700	1	3,0	35,5
2.	"	"	—	"	—	1,32	800	"	"	48,2
3.	"	"	—	"	—	0,99	900	"	"	56,0
4.	"	"	—	"	—	1,02	1000	"	"	56,2
5.	70	20	—	10	—	0,89	800	"	"	77,7
6.	"	"	—	"	—	0,97	1000	"	"	82,6
7.	"	"	—	—	10	1,37	800	"	"	75,6
8.	"	"	—	—	"	1,23	1000	"	"	82,3
9.	"	—	20	—	"	1,13	800	"	"	71,0
10.	"	—	—	—	"	0,95	1000	"	"	77,3
11.	75	—	10	—	15	0,79	800	"	"	43,6
12.	"	—	—	—	"	0,84	1000	"	"	64,1
13.	"	—	—	15	10	0,93	800	"	"	40,0
14.	"	—	—	"	"	0,97	1000	"	"	56,8

1,3-дихлорбутена-2, как показано в нашей другой работе (14), брикеты получаются довольно твердые. При коксации твердость брикетов немного снижается, но по своей твердости они транспортабельны и вполне пригодны для хлорирования. Несмотря на низкую упругость паров хлористого магния (2,24 мм. ртутного столба, при 800° и 81,40 мм. при 1000°), при хлорировании магнезита выше 700° в токе хлора часть образовавшегося хлористого магния улетучивается. На основании анализа остатка для некоторых опытов вычислены проценты улетевшего и оставшегося в лодочке хлористого магния. Как видно из приведенных опытов значительное количество хлористого магния при 800°—1000° возгоняется вместе с другими хлоридами. Присутствие угля в шихте препятствует улетучиванию хлорис-



того магния. Повидимому, уголь адсорбирует образовавшийся хлористый магний и задерживает улетучивание. Чем больше угля в шихте, тем меньше процент улетевшего хлористого магния: так, в опытах 7—9, где уголь взят в избытке, в противоположность предыдущим, почти не наблюдается улетучивания хлористого магния. При

Таблица 7.

№ п. п.	Ш и х т а			Навеска в гр.	Температура °С	Экспозиция в часах	Колич. пропущ. хлора в литрах	Плавленный $MgCl_2$		Примечание
	Прокал. магнезит %	Древесн. уголь %	Смола %					Осталось в ложечке %	Улетело %	
1.	100	—	—	1,0	800	1	3	46,0	54,0	
2.	"	—	—	"	1000	0,5	"	1,0	99,0	
3.	75	25	—	"	800	0,5	1,5	77,0	23,0	
4.	"	"	—	"	"	1	3,0	73,1	26,9	
5.	"	"	—	"	"	1,5	4,5	59,0	41,0	
6.	"	"	—	"	1000	1	3,0	2,0	98,0	
7.	50	50	—	"	800	0,5	1,5	100	0	
8.	"	"	—	"	"	1,0	3	100	0	
9.	"	"	—	"	"	1,5	4,5	97,2	2,8	
10.	"	"	—	"	1000	1	3	8,0	92,0	
11.	70	20	10	1,55	800	"	"	66,1	33,9	Брикетиру- ванная шихта
12.	"	"	"	1,60	1000	"	"	39,1	60,9	

хлорировании при 1000° во всех опытах наблюдается почти полное улетучивание. Повидимому, при 1000° уголь уже в достаточной мере не может препятствовать улетучиванию хлористого магния. При хлорировании брикетированной шихты, как и нужно было ожидать, процент улетучивающегося хлористого магния гораздо меньше (опыты 11 и 12).

Были поставлены опыты хлорирования брикетированной шихты в большой навеске в наклонно стоящей трубчатой печи.

В фарфоровой трубке была установлена фарфоровая пористая диафрагма. К нижнему концу трубки была приспособлена кварцевая колбочка с отводом, через который подавался хлор. Навеска коксованных брикетов вводилась в холодную трубку над диафрагмой, печь включалась и через нижний кварцевый приемник пропусклся избыток хлора.

Необходимая температура достигалась в течении 30—45 минут. После 1,5 часового хлорирования печь выключалась, но пропускание хлора продолжалось до остывания печи.

В процессе хлорирования образовавшийся хлористый магний стекал по стенкам трубки в кварцевый приемник. Часть плавленного хлористого магния застывала на стенках трубки. После хлорирования содержимое трубки выщелачивалось водой и остаток подвергался анализу, на основании чего вычислялся процент хлорирования. Процент хлорирования вычислялся также по количеству полученного в приемнике плавленного хлористого магния. Но так как часть хлористого магния застывала в трубке, то процент хлориро-

вания, по количеству полученного в приемнике плавленного хлористого магния, по сравнению с данными анализа, является уменьшенным.

Хлорирование брикетов в наклонно поставленной печи.

Таблица 8.

№ п. п.	Шихта для брикетов составлена из:			Навеска в гр.	Температура °C	Общий % хлорирования	% хлорирования MgO	
	прокален. магнезита %	древесн. угля %	1, 3-дихлорбутена-2 %				по плавленному MgO	по анализу остатка
1.	70	20	10	60	800	89,9	53,5	92,5
2.	„	„	„	„	900	94,8	54,7	96,5

Высокий процент хлорирования (таблица 8) по сравнению с предыдущими опытами можно объяснить тем, что в предыдущих опытах (таблицы 3, 4, 5, 6 и 7) процесс хлорирования велся в горизонтально поставленной печи; при этом продукт хлорирования—плавленный хлористый магний—оставался в лодочке, обволакивал брикеты или пылевидную шихту и тем самым немного замедлял нормальный процесс хлорирования. При наклонно-поставленной печи образовавшийся плавленный хлористый магний непрерывно стекал с поверхности брикетов и тем самым процесс хлорирования не замедлялся.

В процессе хлорирования в кварцевую колбочку стекал плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения металлического магния методом электролиза.

ВЫВОДЫ

1. Проведен ряд опытов хлорирования севанского магнезита в отсутствие и присутствии восстановителей, как с пылевидной, так и с брикетированной шихтой. В последнем случае применены связующие—нефтяная смола и отброс одного из заводов—1,3-дихлорбутен-2.

2. Установлено, что в отсутствие восстановителя прокаленный магнезит, как в виде брикетов, так и в пылевидном состоянии хлорируется слабо (таблица 3 и чертеж 1).

3. Установлена оптимальная температура хлорирования в присутствии 12,5% древесного угля—900°.

При этой температуре и одночасовой экспозиции общий процент хлорирования достигает 63,4 (чертеж 2, кривая VII). В присутствии 25% угля оптимальная температура—800° (чертеж 2), а оптимальная экспозиция—1 час (чертеж 3). При этом общий процент хлорирования равен 82,1, а процент хлорирования окиси магния 97,0. В присутствии 50% угля оптимальная температура—700°, а оптималь-

ная экспозиция—1 час. При этом общий процент хлорирования равен 76,9, а процент хлорирования окиси магния 91,0. В присутствии 50% угля, одночасовой экспозиции и 1000°, общий процент хлорирования равен 96,6, а процент хлорирования окиси магния 97,0 (чертеж 4). При более продолжительном хлорировании (1,5 часа) в присутствии 50% угля наблюдается некоторое снижение процента хлорирования (опыт 21, табл. 4), что объясняется образованием силикатов магния при долгом соприкосновении двуокиси кремния и плавленного хлористого магния.

4. Установлено оптимальное количество древесного угля в шихте—25% (чертежи 6 и 7).

5. Избыток хлора в количестве до двухкратного от теоретического увеличивает процент хлорирования; дальнейшее увеличение не влияет на выход (таблица 5).

6. Брикетированная шихта по сравнению с пылевидной хлорируется хуже (таблица 6). При хлорировании брикетированной шихты в наклонно поставленной печи общий процент хлорирования при 800° и 1,5 часовой экспозиции равен 89,9, при 900°—94,8, а процент хлорирования окиси магния при 800° равен 92,5 и при 900°—96,5 (таблица 8).

7. Несмотря на низкую упругость паров хлористого магния и высокую точку кипения его, при хлорировании при температуре 700—1000° некоторая часть его возгоняется.

8. Стекающий в приемник плавленный безводный хлористый магний вполне пригоден для получения из него магния электролитическим методом.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Devy Phil. Trans. 101, 12, (1811); Ann. Chem. phys. 79, 17, (1811).
2. Gay Lussac и Thenard, Rech. phys. Chim. II, 140, (1811).
3. Moldenhauer Z. anorg. Ch. 51, 372, (1906).
4. И. Г. Щербаков и др. „Уральский техник“ № 5—6, (1931); „Каждый“ № 4, (1932); Zbl I. 1348, 1933.
5. В. А. Суходский и др. Труды ВАМИ № 11—12, 47, (1935).
6. А. М. Афанасьев. Труды ВАМИ № 11—12, 86—96, (1935).
7. А. И. Войницкий и В. М. Жогина. Труды ВАМИ № 14, (1937).
8. В. М. Гуськов. Магний, систематическое собрание патентов ГОНТИ (1938).
9. D. R. P. 506276, (1930).
10. Д. М. Чижиков. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, (1936).
11. В. Спицин. Хлорирование окислов и природных соединений (1931), Москва.
12. W. Fischer Z. anorg. Ch. 209, 29 (1932).
13. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян. Изв. АН. Арм. ССР., Естеств. науки, № 4 (1945).
14. М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян и Р. У. Погосян. Изв. АН. Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 41, 1946.

Մ. Վ. Դարբինյան

ՍԵՎԱՆԻ ՄԱԳՆԵԶԻՏԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Կատարված են Սևանի մագնեզիտի քլորացման մի շարք փորձեր վերականգնիչի ներկայությամբ և բացակայությամբ: Փորձերը կատարված են փոշիացված և բրիկետացված շիխտայի հետ: Որոշ դեպքերում կիրառված է կապակցող նյութ՝ նավթի խեժ և արդյունաբերության թափթփուկ հանդիսացող 1,3-դիքլորբուտեն 2-ը:

2. Հաստատված է, որ Սևանի մագնեզիտը վերականգնող նյութի բացակայությամբ, բրիկետացված և փոշի վիճակում քիչ չափով է քլորանում (աղյուսակ 3 և գծանկար 1):

3. Հաստատված է, որ 12,5% փայտածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 900. այս ջերմաստիճանում մեկ ժամվա ընթացքում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հասնում է 63,4 (գծանկար 3, կորագիծ VII):

25% ածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 800 (գծանկար 2), իսկ քլորացման օպտիմալ տևողությունը մեկ ժամ (գծանկար 3), ըստ որում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 82,1, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 97,0:

50% ածուխի ներկայությամբ քլորացման օպտիմալ ջերմաստիճանը հավասար է 700, իսկ օպտիմալ տևողությունը 1 ժամ, ըստ որում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 76,9, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 91,0: 50% ածուխի ներկայությամբ 1090° և 1 ժամում քլորացման ընդհանուր տոկոսը հավասար է 96,6, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 97,0 (գծանկար 4): Քլորացման ավելի երկար տևողության դեպքում (1,5 ժամ), 50% ածուխի ներկայությամբ նկատվում է քլորացման տոկոսի որոշ անկում (աղյուսակ 4, փորձ 21), որը բացատրվում է սիլիցիումի երկօքսիդի և հալված մագնեզիումի քլորիդի երկարատև շփման հետևանքով մագնիսիումի սիլիկատների գոյացմամբ:

4. Փայտածուխի օպտիմալ քանակությունը շիխտայում հաստատված է 25% (գծանկարներ 6 և 7):

5. Քլորի քանակի ավելացումը շիխտայում տեսականի համեմատությամբ մինչև երկու անգամ, բարձրացնում է քլորացման տոկոսը, իսկ հետագա ավելացումը ելքի վրա չի ազդում (աղյուսակ 5):

6. Բրիկետացված շիխտան փոշիացվածի համեմատությամբ ավելի վատ է քլորանում (աղյուսակ 6): Խեք վառարանում փոշիացրած շիխտան քլորացնելիս քլորացման ընդհանուր տոկոսը 800°-ի և 1,5 ժամ տևողության դեպքում հավասար է 89,9-ի, 900°-ում—94,8, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման տոկոսը 800°-ում հավասար է 92,5 և 900°-ում—96,5 (աղյուսակ 8):

7. Չնայած մագնիսիումի քլորիդի գոլորշիների ցածր ճնշմանը և հալման բարձր ջերմաստիճանին, 700—1000°-ում քլորացնելիս ստացված մագնիսիումի քլորիդի մի մասը ցնդում է:

8. Ընդունարարը շոտած հալված սնչուր մագնիսիումի քլորիդը մեկնողամիջին պիտանի է էլեկտրոլիտիկ եղանակով մետաղական մագնիսիումի ստացման համար:

M. V. Darbinian

The chlorination of Sevan magnesite

S u m m a r y

There have been carried out many experiments of Sevan magnesite chlorination in the presence or absence of reducing agents at a temperature of 700—1000°C.

The tests were carried out at different exposures with a finely ground as well as with a briquetted charge.

As reducing agents were used saw dust, charcoal and petroleum coke, and as a binding material for forming briquettes were applied naphtha resin and 1,3-dichlorbuten—2 (industrial waste).

The chlorination tests were also carried out in an inclined kiln while the fused anhydrous magnesium chloride formed in this way was being collected in a receiver.

On the basis of the carried out work the conclusion may be made that of Sevan magnesite by means of chlorination fused anhydrous magnesium chloride quite suitable for electrolytic production of magnesium may be successfully obtained.

М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян, Р. У. Погосян

Изыскание методов переработки доломита

Сообщение 1

Комплексный метод переработки доломита на окись магния
и безводный хлористый магний¹

В связи с тем, что в последние годы разработаны сравнительно рентабельные и простые методы переработки доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ на металлический магний (термический метод переработки), в настоящее время удельный вес доломита в магниевой промышленности постепенно повышается за счет морской воды и др. сырьевых материалов.

Главное затруднение в применении доломитов в магниевой промышленности является содержание в нем окиси кальция, составляющая больше половины в прокаленном доломите.

Исследователи в основном работали над разработкой методов удаления окиси кальция из доломита с целью получения чистой окиси магния, пригодной для дальнейшей переработки на хлористый и металлический магний.

По этому вопросу имеются многочисленные патенты. Большинство способов сводится к обработке доломита различными солями и газами, с последующим растворением либо извести, либо окиси магния. Среди многочисленных предложенных методов обработки доломита можно указать методы обработки его раствором хлористого магния, углекислым газом под давлением, путем отделения извести патокой, отмыванием обожженного доломита, с целью растворения и удаления окиси кальция, обработкой серной кислотой, флотацией и много других. Некоторыми методами получается продукт, содержащий до 95% и больше окиси магния.

Целью настоящей работы являлась разработка метода переработки доломита на окись и безводный хлористый магний, пригодных для получения металлического магния.

На территории Армянской ССР у села Арзакан Геологическим Институтом Академии Наук Армянской ССР обнаружены богатые залежи высокосортного доломита (1). Кроме Арзаканского месторождения Геологическим Институтом обнаружено еще Иджеванское месторождение высококачественного доломита.

¹ Доложено на научных сессиях Химического Института АН Арм. ССР в 1944 и 1945 г.г.

Для технологического исследования были взяты образцы доломита Арзаканского месторождения следующего химического состава:

Таблица 1

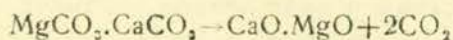
№ п/п	С ы р ь е	Потеря при прокалив. %	SiO ₂ %	R ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
1	Доломит Д ¹¹	47,21	0,83	0,87	30,82	20,93
2	Доломит Д _о	43,93	5,94	1,57	29,25	18,76
3	Доломит Д _д	43,58	7,66	0,95	28,53	19,56
4	Доломит Д _н	46,00	2,00	2,76	29,00	20,44

На основании ряда патентов (2) и работ нами был разработан комплексный метод переработки доломита на техн. окись магния и безводный хлористый магний, пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза по приведенной ниже схеме.

Метод сводится к следующему:

1. Обжиг доломита

Доломит дробится на куски величиной 0,5—1 см и обжигается в печи Марса до полной декарбонизации:



Оптимальной в лабораторных условиях оказалась температура в 1050—1100° С. (см. табл. 3). При более высоких температурах доломит начинает расплавляться, окись кальция частично соединяется с имеющимся в доломите кремнеземом, образуя силикат кальция. Последний, при дальнейшей переработке сырья, вместе с магнием остается в осадке гидроокиси магния и загрязняет получающийся продукт. Окись магния получается со значительно повышенным содержанием окиси кальция и кремнезема.

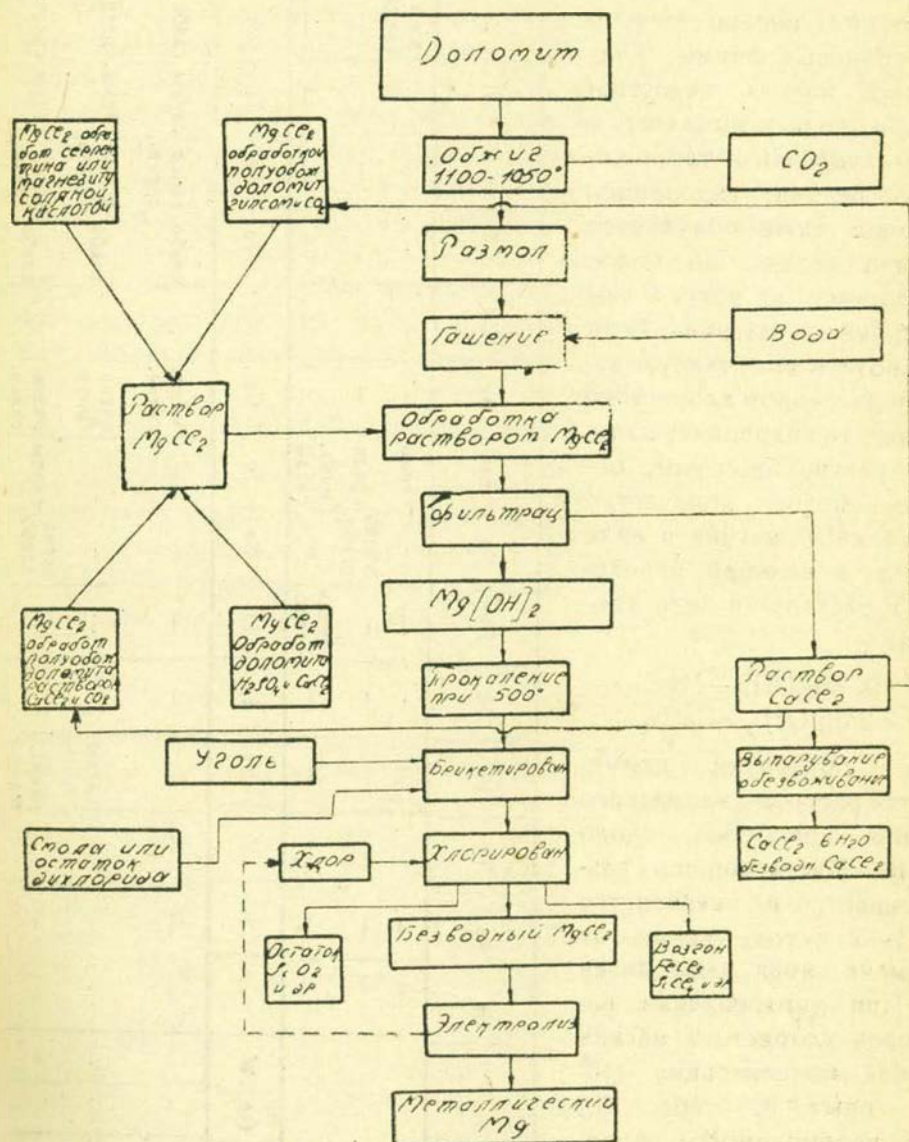
При температурах обжига ниже 1050—1100°С в условиях опыта доломит декарбонизируется не полностью и получается обожженный доломит с большим содержанием инертного, не разложившегося углекислого кальция, который при дальнейшей переработке остается вместе с осадком гидроокиси магния, значительно загрязняя готовый продукт (окись магния или хлористый магний).

2. Гашение обожженного доломита

Обожженный доломит размалывается, просеивается через сито с 900 отв/см² и гасится водой, с прибавлением воды до образования кашицеобразной массы.

По повышению температуры можно судить как о ходе гашения, так и о доброкачественности обжига: чем выше поднимается температура, тем лучше обжиг. Процесс гашения затягивается долго; наши опыты показали, что для завершения полной гидратации окис-

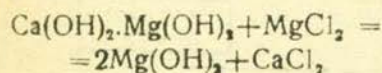
СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ДОЛОМИТА



лов кальция и магния необходимо гашеную массу оставить стоять на одни сутки, время от времени размешивая ее.

3. Обработка раствором хлористого магния

Гашением обожженного доломита, окислы кальция и магния переводятся в гидроокисные формы. Гидроокись магния нерастворима в воде и выпадает в виде аморфного творожистого осадка; гидроокись кальция также получается в виде осадка, но более растворима в воде, чем гидроокись магния. Если обработать полученную кашу раствором хлористого магния, то гидроокись кальция реагирует с ним, образуя новое количество гидроокиси магния в виде осадка, а кальций переходит в раствор в виде хлорида:

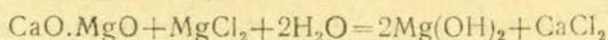


Для обработки применяется раствор хлористого магния крепостью около 25° Ве. Масса хорошо размешивается и оставляется на 1—2 суток, время от времени снова размешивая ее. При употреблении растворов хлористого магния низкой концентрации (15° Ве, опыт 8, табл. 3), нет необходимости предварительного гашения обожженного доломита водой. Обожженный доломит сразу обрабатывается раство-

Таблица 2

	Be	As	Te	P	Sb	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr	Mo	Ta
Доломит Д ₁₁	—	—	—	—	—	—	—	следы	—	—	—	—	—	ничт. следы	—	—
Доломит Д ₆	—	—	—	—	—	—	очень слабо	среди.	—	—	—	—	—	—	—	—
Доломит Д ₁	—	—	—	—	—	очень слабо	—	ничт. следы	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	очень слабо	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	слабо	—	ничт. следы
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	очень слабо
In	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Ge	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
W	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Ga	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
V	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
K	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	очень сильн.	×	слабо	выше средн.	следы	среди.	—	следы

ром хлористого магния; при этом для завершения реакции



необходимо массу отстаивать дольше (2,5—3 суток), время от времени или постоянно размешивая ее.

4. Отделение осадка гидроокиси магния от раствора хлористого кальция

После отстаивания раствор отделяется от осадка декантацией и фильтрацией, осадок промывается. На фильтре остается весь магний в виде гидроокиси. Вместе с ней на фильтре, в виде загрязнения, остаются так же двуокись кремния и полуторные окислы, содержащиеся в доломите. Для получения чистого продукта необходимо, помимо соблюдения технологического режима, в качестве исходного материала брать высококачественный доломит.

Хлористый кальций, полученный от переработки, применяется для обратного получения раствора хлористого магния (см. схему). Выпариванием раствора можно получить кристаллический шестиводный хлористый кальций или безводный хлористый кальций.

5. Высушивание и прокаливание

Полученный осадок гидроокиси магния высушиванием и прокаливанием переводится в окись. После ряда опытов была установлена оптимальная температура прокаливании: 500°C.

Согласно вышеприведенной схеме нами проведен ряд опытов получения окиси магния, результаты которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ № п/п	Образец доломита	Температура обжига С°	Продолжит. обжига в часах	Оставлено после		Химический состав полученного технического MgO (в %)					Концентрация прибавленного раствора MgCl ₂
				гашения	обработки раствором MgCl ₂	Потери при прокаливании	Нераств. остаток	R ₂ O ₃	CaO	MgO	
1	D ₁₁	1000	4	1 сут.	1 сутки	4,02	1,51	3,33	19,01	71,53	25° Be
2	"	"	"	"	"	3,92	1,40	3,30	25,90	63,65	"
3	"	1050	"	"	"	4,44	0,80	3,48	14,80	78,13	"
4	"	1050—1100	"	"	"	3,44	1,04	2,88	4,48	88,61	"
5	"	"	"	2 сут.	2 суток	4,81	1,22	2,93	4,54	86,73	"
6	"	"	"	1 сут.	1 суток	3,45	1,28	2,79	4,65	88,71	"
7	"	"	"	"	"	4,20	1,60	3,08	5,40	86,06	"
8	"	"	4	—	3 суток	2,84	0,52	2,08	5,60	89,90	15°
9	"	1200	"	3 часа	3 часа	1,15	0,70	3,30	20,00	75,35	25°
10	"	"	"	2 сут.	2 суток	5,04	0,68	3,56	8,93	81,62	"
11	Do	1050—1100	"	1 сут.	1 сут.	7,08	2,84	3,16	7,50	79,50	"
12	Dg	"	"	"	"	0,84	4,08	3,16	6,33	85,82	"
13	Dn	"	"	"	"	5,16	0,68	3,20	4,67	86,29	"

Как видно из проведенных опытов, при обжиге доломита при 1000° и 1200° (опыты 1, 2, 9 и 10) результаты неудовлетворительны—содержание окиси кальция в полученной окиси магнезии очень высокое. Хорошие результаты получаются только при обжиге доломита в пределах 1050—1100°. При этом полученный продукт содержит минимальное количество окиси кальция (опыты 4, 5 и 6). Во всех опытах обжиг доломита проведен при 4 часовой экспозиции; только в опыте 7 применен более продолжительный обжиг. Из полученных результатов ясно, что более продолжительный обжиг доломита не улучшает качества полученной окиси магнезии.

Таким образом, качество полученной окиси магнезии зависит от технологического режима, главным образом от обжига. Необходимо обжиг проводить более тщательно. При проведении опытов в крупных масштабах, необходимо разработать метод контроля полноты обжига. Это можно сделать по измерению термического эффекта полученного обожженного доломита калориметрическим методом в дифениламиновом калориметре, при взаимодействии определенной навески обожженного доломита с водой. Полученная нами техническая окись магнезии по своему химическому составу (см. табл. 3) вполне пригодна для применения в ряде отраслей промышленности.

Ее можно применять: 1. как наполнитель в резиновой промышленности, 2. в качестве сырья для изготовления цемента Сореля, 3. как высококачественный термоизоляционный материал, 4. в металлургии, как металлургический порошок и 5. в магнезиевой промышленности; а) как сырье для получения металлического магния термическим восстановлением (3), б) для получения безводного хлористого магния методом хлорирования. Полученный безводный хлористый магний может быть переработан на металлический магний методом электролиза плавленной соли.

Из указанных способов переработки окиси магнезии в настоящем сообщении мы остановимся на ее хлорировании.

6. Брикетирование

Для проведения хлорирования составлялась шихта и брикетировалась. Шихта составлялась из вышеполученной окиси магнезии и углеродистого вещества, как-то: древесный уголь, древесные опилки, каменноугольный кокс и нефтяной кокс. В качестве связующего были взяты: нефтяная и каменноугольная смола и некоторые отбросы завода СК, как то: 1. 1,3-дихлорбутен—2 и кубовый остаток от него—густая, тягучая, маслянистая, со специфичным запахом масса черного цвета; 2. масляный конденсат—жидкая масса черного цвета; 3. дивинилацетилен—жидкая масса желтого цвета.

Несмотря на содержание антиоксидантов, применение последнего в больших масштабах представляет некоторую опасность и этот вопрос при надобности должен быть специально изучен. В качестве связующего нами применялся также битум, растворенный в

1,3-дихлорбутене—2, в масляном конденсате и дивинилацетилене.

Для испытания упомянутых веществ в качестве связующего составлялась шихта из трех частей окиси магния и одной части древесного угля. К шихте прибавлялось связующее в разных количествах и тщательно перемешивалась; полученная масса подвергалась брикетированию с помощью ручного гидравлического пресса под давлением от 70 до 150 кг/см². Полученные брикеты в специальной установке подвергались коксации без доступа воздуха.

Твердость брикетов испытывалась на гидравлическом прессе (применяемом для нормальных испытаний каменных и строительных материалов) на раздавление.

Результаты испытания твердости брикетов с разными связующими приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ по пор.	Связующие	шихта		15 ⁰ /о связу- ющего		20 ⁰ /о связу- ющего		Примечание
		Технич. MgO	Уголь	Брикеты не коксов., раздавл. при нагруз- ке кг/см ² .	Брикеты коксов., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	Брикеты не коксов., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	Брикеты коксов., раздавл. при на- грузке кг/см ² .	
1	Заводской 1,3- дихлорбутен-2 .	3	1	32,5	2,0	65,0	5,0	Брикеты получают- ся хрупкие и легко раз- давливаются между пальцами.
2	Кубовой оста- ток 1,3-дихлор- бутена-2 .	"	"	100,0	5,0	48,0	5,5	
3	Масляный кон- денсат	"	"	—	—	—	—	
4	Дивинилацети- лен	"	"	—	—	—	—	
5	Масляный кон- денсат+битум .	"	"	67,5	5,0	70,0	5,5	Дивинилацетилен, 1,3-ди- хлорбутен-2, смола и масляный конденсат применены в качестве растворителя для би- тума. Взято 50 ⁰ /о раствори- теля и 50 ⁰ /о битума
6	Дивинилацети- лен+битум . . .	"	"	60,0	4,0	65,0	5,0	
7	1,3-дихлорбу- тен+битум . . .	"	"	82,5	4,0	65,0	2,5	
8	Смола нефтя- ная+битум . . .	"	"	53,5	0,5	50,0	0,5	
9	Масляный кон- денсат+битум .	"	"	28,7	0,5	38,0	0,5	
10	Смола нефтяная	"	"	35,0	4,0	32,5	2,0	

Как видно из проведенных опытов, кроме продуктов № 3 и № 4 (масляный конденсат и дивинилацетилен), остальные продукты успешно можно применять в качестве связующих. Брикеты без коксации получаются довольно твердые и выдерживают давление до 100 кг см^2 . При коксации брикеты в значительной степени теряют твердость, становятся более хрупкими и пористыми. Последнее обстоятельство благоприятствует хлорированию, облегчая проникновение хлора через поры во внутрь брикетов.

На основании данных, приведенных в таблице 4, можно сделать следующие выводы:

1. В качестве связующего успешно можно применять как заводской 1,3-дихлорбутен-2, так и кубовый остаток от него и нефтяную смолу.

2. Масляный конденсат и дивинилацетилен не пригодны для этой цели.

3. В качестве связующего можно применять также битум, растворенный в 1,3-дихлорбутене-2, дивинилацетилене, масляном конденсате и в нефтяной смоле.

Таким образом, из испытанных связующих, в условиях Арм. ССР, особенно можно рекомендовать 1,3-дихлорбутен-2 и кубовые остатки его. Применение 1,3-дихлорбутен-2 в качестве связующего имеет еще то преимущество, что в нем содержится химически связанный хлор, в процессе переработки (коксации, хлорирования) выделяющийся в виде хлористого водорода и хлора, которые также способствуют процессу хлорирования.

7. Хлорирование

Хлорирование окиси магния исследовано очень многими исследователями и осуществлено в производственном масштабе. Наши опыты по хлорированию имели целью изучение условий хлорирования технической окиси магния, полученного из Арзаканского доломита. Хлорирование окиси магния проводилось в аналогичной с описанной М. В. Дарбиняном в работах по хлорированию молибденовых руд и севанского магнезита установке (4,5).

В наполненную хлором фарфоровую трубку, нагретую до необходимой температуры, осторожно вводилась фарфоровая лодочка с навеской хлорируемого вещества и пропускался постоянный ток хлора.

Во всех опытах в отводной трубке имеется проскок хлора. После хлорирования остаток взвешивался. Для определения процента хлорирования остаток выщелачивался водой (при чем весь образовавшийся MgCl_2 переходил в раствор), отфильтровывался, промывался и прокаливался. Полученный остаток подвергался анализу и на основании полученных данных вычислялся общий процент хлорирования.

В нижеприведенных таблицах 5 и 6 и на чертежах 1, 2

и 3 приведены результаты некоторых опытов хлорирования технической окиси магния, полученной по схеме 1 из доломита и раствора хлористого магния. В таблице 5 и начертках 1 и 2 приведены опыты по хлорированию небрикетированной шихты.

Таблица 5

Хлорирование небрикетированной шихты

№ п/п	Шихта состоит из			Навеска в гр.	Темпера- тура хло- рирования С°	Продолжи- тельность в часах	Количество пропущен- ного хлора в литрах	Общий процент хлорирова- ния
	Технич. MgO %	Древесн. угля %	Нефтян. кокса %					
1	100	—	—	1,5	700	1	3,2	49,6
2	"	—	—	"	800	"	"	52,4
3	"	—	—	"	900	"	"	60,9
4	"	—	—	"	1000	"	"	70,0
5	87,5	12,5	—	"	700	"	"	68,0
6	"	"	—	"	800	"	"	84,1
7	"	"	—	"	1000	"	"	94,4
8	75	25	—	"	700	"	"	78,6
9	"	"	—	"	800	"	"	96,1
10	"	"	—	"	900	"	"	98,6
11	"	"	—	"	1000	"	"	98,8
12	"	—	25	"	800	"	"	88,6
13	"	—	"	"	1000	"	"	96,1

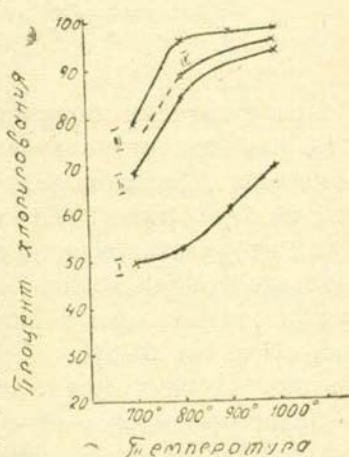
Опыты № 1—4 проведены без восстановителя (чертеж 1, кривая I) при 1000° и одночасовой экспозиции: при этом процент хлорирования достигает до 70,0.

Дальнейшие опыты хлорирования были проведены в присутствии восстановителя—древесного угля или нефтяного кокса. Шихта составлялась из измельченного и просеянного через сито (900 отв. 1 см²) прокаленной окиси магния и восстановителя.

Опыты № 5—7 проведены в присутствии 12,5% древесного угля (чертеж 1, кривая II). При этих условиях максимальный процент хлорирования при 1000° и одночасовой экспозиции достигает 94,4. Опыты №№ 8—11 проведены в присутствии 25% древесного угля (чертеж 1, кривая III). При этом, оптимальной температурой хлорирования при одночасовой экспозиции является 800°; процент хлорирования достигает до 96,1, а при 1000°—98,8.

Опыты № 12 и 13 проведены в присутствии 25% нефтяного

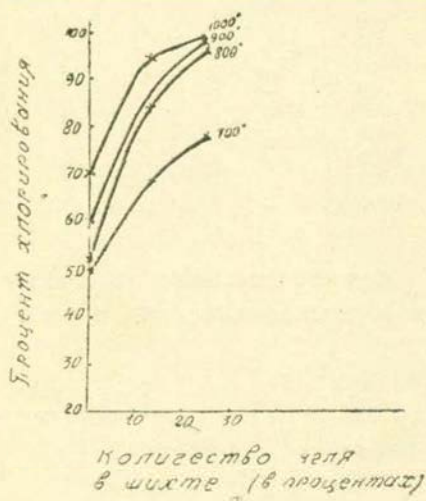
Чертеж № 1



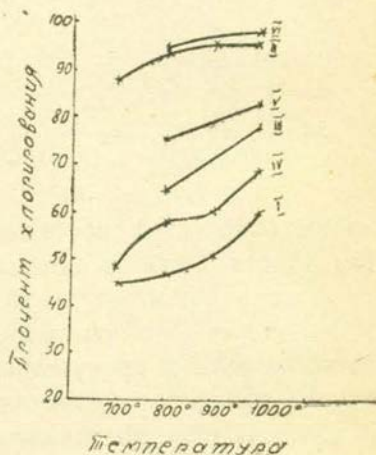
кокса. Как показано на кривой IV (чертеж 1) хлорирование в присутствии нефтяного кокса идет хуже, чем в присутствии такого же количества древесного угля (кривая III). Это объясняется тем, что последний, по сравнению с нефтяным коксом, более активен, имеет меньший удельный вес и большую пористость. На чертеже 2 нанесены кривые, показывающие процесс хлорирования небрикетируемой шихты, при разных температурах (от 700° до 1000°), в зависимости от количества древесного угля в шихте.

В таблице 6 приведены опыты по хлорированию брикетированной шихты. В качестве восстановителя были взяты древесный уголь, древесные опилки и нефтяной кокс, а в качестве связующего—нефтяная смола и 1,3-дихлорбутен—2.

Чертеж №2



Чертеж №3



При сравнении полученных результатов с предыдущими, замечается, что брикетированная шихта хлорируется хуже, чем небрикетируемая. Брикеты без восстановителя (чертеж 3, кривая I, опыты № 1—4) при 1000° хлорируются до 60,2% (вместо 70,0% в случае с небрикетируемой шихтой). Брикеты, составленные из 73,2% технической окиси магния, 23,4% древесного угля и 3,4% нефтяной смолы и подвергнутые коксации (при 800° без доступа воздуха) хлорируются на 95,8%. Оптимальной температурой хлорирования при этих условиях нужно считать 800° (чертеж 3, кривая II).

Древесные опилки—более дешевые и доступные продукты; их также успешно можно применять в качестве восстановителя при хлорировании (кривая V). При замене древесного угля нефтяным коксом, аналогично опытам с небрикетируемой шихтой, процент хлорирования немного снижается (кривая III). Как показано в опытах №№ 17—18 (кривая VI) при применении в качестве связующего

1,3-дихлорбутен—2 выход увеличивается, достигая до 94,5% при 800° и до 97,6% при 1000°.

Далее были поставлены опыты по хлорированию в наклонно поставленной печи, так чтобы в приемник стекал плавленный безводный хлористый магний.

Таблица 6

Хлорирование брикетированной шихты

№ п/п	Шихта состоит из						Навеска в гр	Температура хлорирования С°	Продолжит. в часах	Количество пропущенного хлора в литр.	Общий % хлориров.
	Технич. MgO	Древесный уголь 0/0	Нефтяной кокс 0/0	Древесные опилки 0/0	Нефтяная смола 0/0	1,3-дихлор. бутен-2 0/0					
1	100,0	—	—	—	—	—	1,70	700	1	3,2	44,3
2	"	—	—	—	—	—	1,50	800	"	"	47,0
3	"	—	—	—	—	—	1,50	900	"	"	50,2
4	"	—	—	—	—	—	1,31	1000	"	"	60,2
5	73,2	23,4	—	—	3,4	—	1,66	700	"	"	88,2
6	"	"	—	—	"	—	1,28	800	"	"	93,6
7	"	"	—	—	"	—	1,21	900	"	"	95,7
8	"	"	—	—	"	—	0,99	1000	"	"	95,8
9	75,0	—	20,0	—	5,0	—	1,38	800	"	"	64,7
10	"	—	"	—	"	—	1,29	1000	"	"	78,5
11	78,2	—	—	14,2	7,6	—	1,14	700	"	"	48,4
12	"	—	—	"	"	—	1,03	800	"	"	58,3
13	"	—	—	"	"	—	1,01	900	"	"	60,2
14	"	—	—	"	"	—	0,91	1000	"	"	69,1
15	51,4	—	—	25,8	22,8	—	1,12	800	"	"	75,2
16	"	—	—	"	"	—	0,97	1000	"	"	83,2
17	70,0	20,0	—	—	"	10	1,00	800	"	"	94,5
18	"	"	—	—	—	"	1,21	1000	"	"	97,6

С этой целью в середине фарфоровой трубки устанавливалась фарфоровая пористая диафрагма, в трубку загружались брикеты из окиси магния и древесного угля. Трубка вставлялась в печь так, чтобы брикеты находились в зоне нагрева печи. К нижнему концу трубки был приспособлен приемник-колба из кварца, куда стекал полученный хлористый магний.

Хлор подавался в одних опытах с верхнего отверстия трубки, в других опытах с нижнего. При подаче хлора с нижнего конца трубки продукт хлорирования получался более чистым. В той же наклонной печи были поставлены опыты по хлорированию пылевидной шихты. Для этого в верхнем конце трубки имелось специальное приспособление для равномерной подачи пылевидной шихты в трубку.

В фарфоровой трубке в нескольких местах устанавливали фарфоровые наклонные полузакрывающие диафрагмы для задерживания падения пылевидной шихты. Хлор подавался в избытке с нижнего конца трубки, через кварцевую колбу. В таблице 7 приведены результаты этих опытов:

Таблица 7

№ п/п	Шихта состоит из			Состояние шихты	Навеска гр		Температура хлорирования °С	Стекло в приемник плавленый MgCl ₂ гр	В ы х о д	
	Технич. MgO %	Древесн. угля %	1,3-дихлорбутен—2 %		В навеске имеется чист. MgO гр				По плавлен. MgCl ₂ %	По анализу остатка %
1	70	20	10	Брикетированная и коксованная	7,8	4,80	900	7,88	69,1	95,7
2	"	"	"	"	8,5	5,24	"	8,89	71,5	96,4
3	75	25	"	Не брикетированная пылевидная	10,0	6,60	"	10,54	65,0	94,3
4	"	"	"	"	10,0	6,60	"	11,03	68,0	94,9

Как видно из приведенных в таблице опытов, хлорирование брикетированной и пылевидной шихты идет одинаково хорошо. Выход по плавленному хлористому магнию, стекающему в приемник, сравнительно низкий, т. к. часть плавленного хлористого магния застывает в трубке. В производственных условиях застывшей части будет меньше и выход будет больше.

Выход по „анализу“ вычислен на основании анализа остатка после хлорирования.

Средний химический состав полученного плавленного хлористого магния следующий:

1. нерастворенный в воде остаток 0,38—0,72%
2. хлориды алюминия, железа и др. 0,27—0,84%
3. хлорид кальция 2,31—2,58%
4. хлорид магния до 97%

Таким образом, в процессе хлорирования в приемник стекает плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза.

В процессе хлорирования, наряду с безводным хлористым магнием, получается возгон и остаток хлорирования. Возгон состоит из хлоридов железа, алюминия и др. и может быть использован для различных целей: для получения соляной кислоты гидролизом, для получения отдельных хлоридов фракционной возгонкой и т. д. Остаток хлорирования, в основном, состоит из высококачественного активного кремнезема, который можно использовать:

Как хороший адсорбирующий материал, как наполнитель (для резины и др.), для получения растворимого стекла и т. д. Из при-

веденных нами опытов по хлорированию можно сделать следующие выводы:

1. Хлорирование технической окиси магния одинаково хорошо идет при применении разных восстановителей.

Хлорирование окиси магния без восстановителя так же имеет место в значительной мере, при этом брикетированная шихта хлорируется хуже.

3. Лучшим восстановителем для хлорирования является древесный уголь.

4. Древесные опилки также можно успешно применять в качестве восстановителя при хлорировании окиси магния.

5. В качестве связующего 1,3-хлорбутен-2, по сравнению со смолой, имеет некоторое преимущество.

6. При лабораторных опытах хлорирования при 1000° целесообразная продолжительность процесса—1 час.

Следующим важным процессом в разработанной нами схеме является вопрос получения раствора хлористого магния, необходимого для переработки обожженного доломита. Как показано в схеме, нами разработано несколько способов получения хлористого магния:

1 из серпентина или магнезита, обрабатывая их технической соляной кислотой. Эти работы оформлены отдельно и напечатаны (6,7).

II разработано 3 способа получения раствора хлористого магния, на базе доломита и того хлористого кальция, который в большом количестве получается в виде отхода по нашей схеме:

1. Из полуобожженного доломита, обработкой его естественным (тохмахангельским) гипсом и углекислым газом (8) получается сернокислый магний, который в дальнейшем переводится в хлористый магний (обрабатывая его раствором хлористого кальция).

2. Из полуобожженного доломита, обрабатывая его в автоклаве под давлением раствором хлористого кальция и углекислым газом, получается раствор хлористого магния.

3. Из доломита, обработкой его серной кислотой и в дальнейшем раствором хлористого кальция.

Эти работы подробно будут изложены нами в одном из следующих сообщений.

З а к л ю ч е н и е

1. Разработан комплексный метод переработки доломита на окись магния и на плавленный безводный хлористый магний, по своему химическому составу вполне пригодный для получения из него металлического магния методом электролиза.

2. Проведены многочисленные опыты по хлорированию окиси магния, полученной из доломита в разных условиях, в присутствии разных восстановителей и связующих.

Опыты по хлорированию проведены как с пылевидной, так и

с брикетированной шихтой в горизонтальной и в наклонно поставленной печи. В последнем случае в приемник стекает плавленный безводный хлористый магний.

3. Для брикетирования шихты в качестве связующего испытан ряд отбросов завода СК. Лучшим связующим оказался 1,3-дихлорбутен—2.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Багдасарян. Известия АН Арм. ССР № 5—6. 125, 141, 1944 г.
2. D. R. P. 12456 (1879); D. R. P. 338888 (1917); F. P. 537531 (1920); E. P. 173502 (1921); E. P. 297881 (1928); D. R. P. 488029 (1924); F. P. 811953 (1936); It. P. 348150 (1937); E. P. 482339 (1936). D. R. P. 704294 (1941); и др.
3. М. В. Дарбинян. Получение металлического магния термическим методом. 1944 г., рукопись—отчет; Химич. Ин-т АН Арм. ССР.
4. М. В. Дарбинян. Известия Арм. Филнала АН СССР, № 3—4 (8—9) 1941 г.
5. М. В. Дарбинян. Известия АН Арм. ССР. Естествен. науки. № 8, 25, 1946.
6. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян. Известия АН Арм. ССР. Естествен. науки № 4, 1945 г.
7. М. В. Дарбинян. Известия Ак. Наук Арм. ССР, Естеств. науки. № 4, 1945 г.
8. М. В. Дарбинян и А. М. Аветисян. Известия Ак. Наук Арм. ССР. Естеств. науки, № 8, 57, 1946.

Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Դ. Շեկոյան եւ Ռ. Վ. Պոգոսյան

ԴՆԼՈՍԻՏԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ

Հ Ա Ղ Ո Ր Գ Ո Ւ Մ 1

Դարձուիլի վերամշակումը կամպլեքս մեթոդով, մագնիսիտի մեջ ածուցելով մագնիսիտի մեջ ածուցելով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Մշակված է դոլոմիտից մագնիսիտաօքսիդը և անջուր մագնիսիտաօքսիդի ստանալու կոմպլեքս մեթոդը: Ստացված մագնիսիտի քլորիդն էր քիմիական կադմով միանգամայն պիտանի է էլեկտրոլիտիկ եղանակով մետաղական մագնիսիտ ստանալու համար:

2. Կատարված են դոլոմիտից ստացված մագնիսիտաօքսիդի քլորացման շատ փորձեր, տարբեր պայմաններում, տարբեր վերականգնող և կապակցող նյութերի ներկայությամբ:

3. Քլորացման փորձերը կատարված են ինչպես փոշիացրած, նույնպես և բրիկետացրած շիխտայի հետ, հորիզոնական և թեք դրված վառարաններում: Վերջին դեպքում ընդունարան է հոսում հալված անջուր մագնիսիտաօքսիդը:

4. Բրիկետների պատրաստելու համար, որպես կապակցող նյութ, օգտագործված են արդյունաբերության թափթիվով հանդիսացող մի քանի նյութեր:

M. V. Darbinian, S. G. Shekoian and R. H. Poghossian

Investigation of dolomite treating methods

Report. I. **A complex method of treating dolomite to obtain magnesium oxide and anhydrous magnesium chloride**

C o n c l u s i o n s

1. A complex method of treating dolomite to obtain MgO and anhydrous magnesium chloride, which according to its chemical composition is quite suitable for obtaining metallic magnesium by the electrolysis method, has been worked out.

2. Numerous chlorination experiments of MgO , obtained from dolomite under different conditions in the presence of various reducing agents, and binders, have been carried out.

3. The chlorination experiments were carried out with a powdered as well as with a briquetted charge in horizontal and inclined furnaces. In the latter case the melted anhydrous magnesium chloride flows into the receiver.

4. A number of wastes of one rubber factory have been tested as binding material for briquetting.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Дарбинян и А. М. Аветисян

Получение сернокислого магния обработкой магнезита гипсом и углекислотой

Сернокислый магний известен в виде кристаллогидратов с содержанием 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12 и 24 мол. воды. Как известно, он получается большей частью из природных продуктов—стассфуртских отбросных солей или из рапы некоторых соляных озер сложной фракционной кристаллизацией. При этом полученный продукт большей частью не чист и содержит много примесей.

Чистый сернокислый магний получается химическим путем из соединений магния (MgO , $MgCO_3$ и др.) переработкой их чистой серной кислотой или, в определенных условиях, солями серной кислоты.

Известно получение сернокислого магния обработкой окиси магния или содержащих ее продуктов гипсом и углекислотой и в литературе описано несколько работ и патентов. Так В. Шкателев (1) описывает опыты получения сернокислого магния из окиси магния обработкой ее обожженным полуводным гипсом ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) и углекислотой.

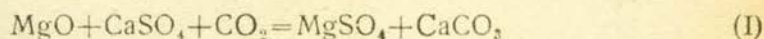
В процессе переработки, по сообщению автора, получается довольно концентрированный раствор сернокислого магния. В работе нет указаний как о выходах, так и о хим. составе полученного сернокислого магния.

П. П. Будников (2) указывает на возможность получения сернокислого магния обработкой окиси магния гипсом и углекислотой, а также обработкой углекислого магния гипсом в водной среде, при температуре 90° и повышенном давлении.

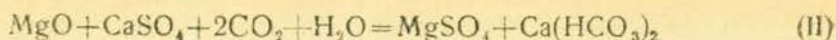
Имеется также несколько патентов (3), в которых, в качестве сырья, рекомендованы окись магния или прокаленный доломит, чистый гипс и углекислота.

По американскому патенту 2231327 W. H. Fornsworth и С. Н. Martion (4) берется водная суспензия углекислого магния и сернокислого кальция с добавлением 1—2% гидроокиси магния; при этом выход сернокислого магния достигал более 70%.

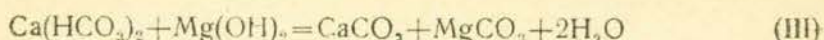
При переработке окиси магния на сернокислый магний, в основном, протекает следующая реакция:



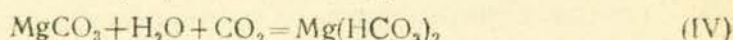
Наряду с углекислым кальцием частично получается также двууглекислый кальций:



последний с гидроксидом магния (получаемой гидратацией окиси магния) дает:



Полученный углекислый магний под действием углекислого газа, в водной среде частично превращается в двууглекислый магний:



который снова реагирует с гипсом.

Таким образом, при переработке обожженного магнезита гипсом и углекислотой сернокислый магний переходит в раствор.

В осадке остается углекислый кальций и примеси содержащиеся в исходных продуктах: кремнезем, полуторные окислы, а также остаток непрореагировавшего гипса и др.

В Арм. ССР нет соляных озер содержащих сернокислый магний и нет его естественных залежей. Разработка способов его получения из других, имеющихся в Республике сырьевых материалов, весьма актуальна заслуживает внимания.

Целью настоящей работы является разработка дешевого способа получения сернокислого магния из магнезита, обработкой его естественным гипсом и углекислотой, в водной среде.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для исследования были взяты тохмахангельский (Ереван) естественный гипс и прокаленный при 750—800° магнезит севанского месторождения (5) имеющие следующий химический состав (таблица 1):

Таблица 1

№ п. п.	Сырье:	Содержание окислов в % 0/0	Потеря при прокат.	SiO ₂	R ₂ O ₂	CaO	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃
1	Магнезит не прокаленный		31,14	22,20	5,29	0,35	41,20	0,16	0,33
2	Магнезит прокаленный при 750—800°		0,62	31,93	7,61	0,50	59,26	0,23	0,48

Тохмахангельский естественный гипс:

Не растворимый в соляной кислоте остаток	1,00%
В о д а	19,30%
R ₂ O ₃	1,03%
SO ₂	45,66%
CaO	33,60%
MgO	следы

Как видно из анализа качество гипса высокое, по своему составу приближающееся к чистому двухводному гипсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) теоретически содержащему:

В о д ы 20,93%, SO_2 46,51% CaO 32,56%.

Для проведения реакции составлялась шихта из измельченных материалов, просеянных через сита, имеющих 625 отв./см² и 1600 отв./см².

Согласно уравнению (I), теоретически, для 40 в. ч. м, 0 необходимо 136 в. ч. безводного гипса, что составляет 145 в. ч. полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), или 172 в. ч. двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Так как взятый нами тохмахангельский гипс содержит некоторые примеси (диоксид кремния, полуторные окислы), то для обработки, взамен теоретически необходимого количества гипса—172 гр., брался некоторый излишек его—180 гр., что составляет 104,7% теоретического.

Реакция проводилась в маленьком стальном автоклаве, имеющем приспособление для механической мешалки и подвода углекислого газа. Опыты были поставлены при атмосферном и повышенном давлениях, при нагревании и при комнатной температуре.

Сырьевые материалы были взяты как в обожженном, так и в сыром виде.

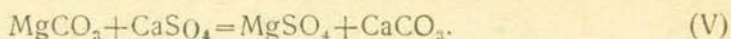
В таблице 2 приведены результаты проведенных опытов.

Таблица 2

№№ п. п.	Взято в гр.				Содержание MgO во взятой навеске в гр.	Прибавлено воды (литр)	Шихта просеяна через сито отв./см ²	Температура °С	Давление	Продолжитель- ность в час	Получено MgSO ₄ · 7H ₂ O	Выход в %	Общий выход при двукр. обраб. в %
	Магнезит		Гипс										
	Прокал.	Не прокал.	Полуводн.	Двуводн. естеств.									
1	—	98	—	180	40	0,7	625	Комн.	Атм.	6	61,0	24,8	—
2	—	»	—	»	»	»	»	80°	»	»	60,0	24,4	—
3	—	»	145	—	»	»	»	Комн.	»	»	57,8	23,5	—
4	—	»	—	180	»	1,5	»	»	»	»	69,0	28,0	—
5	—	»	—	»	»	»	»	80°	»	»	68,5	27,9	—
6	67,5	—	—	»	»	0,7	»	Комн.	»	»	109,5	44,5	47,4
7	»	—	—	»	»	»	»	80°	»	»	104,5	42,5	45,5
8	»	—	—	»	»	1,5	»	Комн.	»	»	156,8	63,8	—
9	»	—	—	»	»	»	»	80°	»	»	130,7	53,1	—
10	»	—	—	»	»	»	»	Комн.	4 атм.	»	112,0	45,5	—
11	»	—	—	»	»	0,7	»	»	атм.	»	99,3	40,40	—
12	»	—	—	»	»	1,5	»	»	»	»	117,1	47,6	—
13	»	—	—	»	»	»	»	»	4 атм.	»	100,5	40,9	—
14	»	—	—	180	»	0,7	1600	»	атм.	2	99,8	40,6	—
15	»	—	—	»	»	»	»	»	»	4	130,1	59,2	—
16	»	—	—	»	»	»	»	»	»	6	179,0	72,8	81,6
17	»	—	—	»	»	»	»	»	»	8	185,4	75,4	—
18	»	—	—	»	»	1,5	»	»	»	6	183,0	74,4	83,0

Из приведенных опытов ясно, что выход сернистого магния при применении непрокаленного магнезита ниже, нежели при приме-

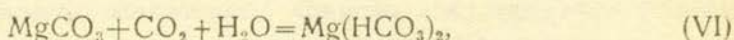
нении прокаленного магнезита. Это можно объяснить тем, что в первом случае реакция полностью не протекает по вышеприведенным уравнениям. Здесь возможна следующая реакция:



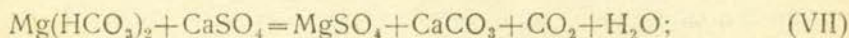
Но эта реакция в условиях нашего опыта протекает слабо.

Для проверки этого, нами были поставлены специальные опыты обработки сырого магнезита гипсом в водной среде, при постоянном помешивании, с нагревом и без нагрева, при атмосферном давлении. Опыты показали, что выход сернокислого магния ничтожен.

В присутствии углекислого газа и воды из углекислого магния будет образовываться двууглекислый магний:



который реагируя с гипсом даст сернокислый магний:



выделившаяся углекислота снова реагирует с углекислым магнием, образуя двууглекислый магний и т. д.

При втором случае, в реакцию вступает прокаленный магнезит, состоящий в основном из окиси магния, которая более реакционно-способна, чем углекислый магний и реагирует с гипсом и углекислотой по уравнениям I, II, III и IV.

Далее, из приведенных в таблице 2 опытов видно, что выход сернокислого магния при комнатной температуре больше, чем при нагревании. Повышение давления углекислого газа понижает выход сернокислого магния (опыты № 10 и 13). Повидимому при повышенном давлении CO_2 , в реакторе, наряду с углекислым кальцием, образуется большое количество двууглекислого магния и двууглекислого кальция (уравнение II). Последний может реагировать с сернокислым магнием, осаждая углекислый кальций и гипс:

$2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{MgSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и, тем самым, понижая выход сернокислого магния.

Тонкость помола исходных материалов и продолжительность обработки также повышают выход (опыты №№ 14–18). Количество воды имеет существенное значение, так: при увеличении количества воды в обрабатываемой массе от 0,7 до 1,5 л. выход сернокислого магния повышается от 3,2% до 19% (опыты №№ 4 и 8). На основании проведенных опытов оптимальными условиями обработки можно считать условия опыта № 18. Как выше было сказано, другие исследователи (1, 2, 3 и 4) для проведения этой реакции брали более дорогой продукт — обожженный полуводный чистый гипс.

В отличие от них, наряду с обожженным полуводным гипсом мы брали более дешевый естественный гипс Тохмахангельского месторождения. На основании наших опытов можно считать доказанным, что выход сернокислого магния при естественном двуводном гипсе больше, нежели при полуводном гипсе (опыты №№ 4–

10 и 14—18) и обожженный полуводный гипс по сравнению с двухводным мало реакционноспособен. В процессе переработки сернокислый магний получается в виде раствора, который упариванием и кристаллизацией переводится в семиводную соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В таблице 3 приводится средний хим. состав полученного продукта.

Химический состав сернокислого магния:

Таблица 3

	Наш продукт.	Теоретич.
1 Нераствор. остаток	Нет	Нет
2 R_2O_3	Следы	Нет
3 SO_4	39,95%	39,02%
4 Ca^{++}	0,85%	Нет
5 Mg^{++}	10,81%	9,76%
6 H_2O	49,00%	51,22%

Остаток от обработки, который содержит еще достаточное количество гипса и окиси магния, в некоторых опытах подвергался вторичной обработке углекислотой в течение трех часов; при этом выход сернокислого магния дополнительно повышался на несколько процентов (опыты №№ 6, 7, 16, 18). Остаток после первой обработки высушивался и подвергался анализу. Средний хим. состав этого остатка:

1. Нерастворимый в соляной кислоте остаток . . .	15,80%
2. R_2O_3	2,26%
3. CaO	34,36%
4. MgO	6,38%
5. SO_3	26,17%
6. CO_2	15,33%

Так как в процессе переработки получается большое количество этого остатка, то естественно поставить вопрос его использования. Предварительные ориентировочные опыты показали, что после обжига этот остаток с водой дает массу, которая способна затвердевать и по видимому ее можно будет использовать в качестве гажи. Не исключена возможность использования его в производстве гипсовых цементов (6).

В ы в о д ы :

1. Разработан дешевый способ получения чистого сернокислого магния из севанского магнезита и тохмахангельского естественного гипса обработкой их углекислым газом в водной среде.

2. Выход сернокислого магния повышается при применении:

- прокаленного магнезита взамен не прокаленного;
- двухводного естественного гипса, взамен полуводного;
- комнатной температуры и атмосферного давления взамен повышенной температуры и повышенного давления, и

г) при применении более разбавленных растворов для обработки.

3. Максимальный выход сернокислого магния при однократной обработке составляет 74,4% и при двухкратной обработке 83,0%.

Лаборатория неорганической химии
Госуниверситета им. В. М. Молотова

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Шкателев, Ж. П. Х. т. I (IV). № 1, стр. 51—54, 1931 г.
2. П. П. Будников, Гипс, изд. Ак. Н. СССР, 1933 г.
3. Соп. р. 236143, 1922; Е. Р. 222100, 1924; Е. Р. 224223, 1924;
А. Р. 1951160, 1932; 2231327, 1941. Е. Р. 423663, 1933; Poln. p. 20570, 1933;
4. Chem. Abs. 33996, 1941.
5. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян, Известия Акад. Наук Арм. ССР. Естеств. науки, № 4, 19—30, 1945 г.
6. В. Г. Скрматая и др. Строительные материалы и изделия. Ч. 1. 213—220 1938 г., ГИЗ.

Մ. Վ. Դարբինյան և Վ. Մ. Ավետիսյան

ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՏԻՄԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՄԱԳՆԵԶԻՏԸ ԳԻՄՍՈՎ ԵՎ ԱԾԽԱԹԹՈՒ ԳԱԶՈՎ ՎԵՐԱՄՇԱԿԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Մշակված է ծծմբաթթվական մագնիտի ստացման էժան մեթոդ՝ Յևանի մագնեզիտը և Թոխմախանգեոլի բնական գիպսը ջրային միջավայրում ածխաթթվական գազով վերամշակելու միջոցով:

2. Ծծմբաթթվական մագնիտի ելքը բարձրանում է, երբ գործադրվում է՝

ա. Շիկացած մագնեզիտը չշիկացածի փոխարեն:

բ. Երկու մոլ ջուր պարունակող բնական գիպս, կես մոլ ջուր պարունակողի փոխարեն:

գ. Սենյակային ջերմաստիճան և մթնոլորտային ճնշում՝ բարձր ջերմաստիճանի և բարձր ճնշման փոխարեն, և

դ. Ավելի նոսր լուծույթներ՝ մշակման համար:

3. Ծծմբաթթվական մագնիտի առավելագույն ելքը մեկ անգամ մշակելիս հասնում է 74,4%, կրկնակի վերամշակման դեպքում՝ 83,0%:

Darbinian M. V. and Avetisyan A. M.

The obtaining of magnesium sulphate by treating magnesite with gypsum and carbon dioxide

Summary

A cheap method of obtaining pure magnesium sulphate from Sevan magnesite and from Tokhmakhangeol natural gypsum by treating them with carbon dioxide in an aqueous medium has been worked out.

At a single treatment a maximum yield of 74,4% and at a double treatment a yield of 83,0% has been obtained.

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний-свинец водой

Сообщение первое

Разложение химич. активного сплава магний-свинец водой представляет определенный интерес. Грубе¹ констатировал, что сплав магний-свинец во влажном воздухе превращается в гидроокись магния и свинца, а Н. С. Курнаков² заметил, что этот сплав в тех же условиях превращается в порошок черного цвета. Е. Ашкрофт³ указал, что сплав магний-свинец во влажном воздухе быстро окисляется и дает порошок черного цвета, состоящий из гидроокиси магния и субгидрида свинца; через год тот же автор⁴ сообщил о быстром разложении упомянутого сплава (содержащего от 5 до 50 процентов магния) в порошок смоляно-черного цвета. К. Передельский⁵ констатировал, что сплавы, содержащие свинец от трех до пяти процентов, во влажном воздухе постоянны.

Настоящей работой мы задались целью более подробно исследовать характер полученных продуктов разложения сплава магний-свинец водой и составить некоторое предварительное представление о механизме их образования; для достижения этой цели разложение сплава магний-свинец производилось как влагой при разных условиях, так и водой.

Сплавы различных составов приготавливались в атмосфере водорода в железной лодочке. Все они представляют из себя вещества стальнo-синего цвета и легко поддаются измельчению. При действии разбавленной кислотой на приготовленные сплавы, свинец выделяется в виде губчатой массы. Последнюю после сушения можно измельчать до тончайшего порошка.

Навески сплавов помещались во влажном воздухе (в эксикаторе над водой), приблизительно через сутки сплавы всех составов распались в порошок матово-черного цвета. Одновременно появились желтые, а в некоторых сплавах желтовато-оранжевые точки, которые постепенно прибавлялись и после определенного времени весь сплав превращался в порошок желтоватого или желтовато-оранжевого цвета. Навески сплавов находились во влажном воздухе в течение четырех месяцев; по истечении указанного времени продукты разложения сушились при 100—105° до постоянного веса и определялись прибавки в весе. Те же сплавы на водяной бане обрабатывались водой, избыток воды выпаривался и остатки сушились до по-

стоянного веса. В этом случае было замечено, что пока над сплавом находился слой воды и он был изолирован от воздуха, желтые частички не были видны; они появлялись лишь тогда, когда вследствие испарения воды, продукты разложения соприкасались с воздухом.

Прибавки в весе, полученные при разложении сплавов магний-свинец влагой и водой даны в таблице 1.

Таблица 1

№	Атомное соотношение		Процентное соотношение		Разложение сплава влагой		Разложение сплава водой	
	Mg	Pb	Mg	Pb	Прибавка в весе на 100 г. сплава	Цвет полученного продукта (измельченного)	Прибавка в весе на 100 г. сплава	Цвет полученного продукта (измельченного)
1	1	1	10,50	89,50	19,90	Желто-серый	17,10	Желтоватый с зеленым оттенком
2	3	2	14,97	86,03	22,73	"	18,60	"
3	2	1	19,01	80,99	32,88	Желтоватый	27,87	Желто-бурый
4	3	1	26,04	73,96	39,23	Кирпично-желтый	35,85	"
5	4	1	32,28	67,72	46,10	"	37,74	Желтоватый с зел. оттенком

Сплав, имеющий состав: магния 19,01%, свинца 80,99% был поставлен во влажной водородной атмосфере. В этих условиях указанный сплав постепенно превращался в порошок матово-черного цвета, но желтые частички не появлялись; последние появлялись лишь тогда, когда полученный порошок соприкасался с воздухом. При обработке вышеуказанного сплава водой, в отсутствие кислорода, он бурно разлагается с выделением водорода, причем желтые частички не были замечены. При исследовании остатка после разложения сплава, в нем был обнаружен металлический свинец в виде компактной массы.

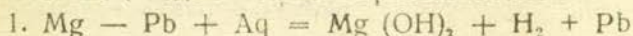
Вышеуказанный сплав был выдержан во влажной кислородной атмосфере. Сплав сперва распался в черный порошок и увеличился в объеме, а по истечении определенного времени получился порошок красно-оранжевого цвета, причем прибавка в весе двух образцов оказалась 34,79 и 35,13 процентов в то время, как тот же сплав во влажном воздухе дал прибавку в весе 32,88 процентов (табл. 1). Цвет полученного продукта и прибавка в весе указывают на то, что в кислородной атмосфере образуются высшие окислы. Данная прибавка в весе соответствует образованию сурика, для чего теоритически требуется прибавка в весе 34,88%.

Весьма интересным фактом является то, что тот же сплав в воздухе распадался в черный порошок и прибавки в весе (после выдержки сплава в течение 70 дней в воздухе) двух образцов оказались 27,05 и 27,80 процента. Это указывает на разложение сплава в гидроокись магния и металлический свинец, для чего теоретически требуется прибавка в весе 26,48 процента. Аналогичное указание есть также в работе Таммана и Рюхенбека⁶.

Следовательно, при разложении сплава магний-свинец водой окись свинца образуется только при наличии определенного минимума влажности. То же самое констатируется при исследовании разложения сплава магний-олово и магний-висмут водой⁷.

Можно предположить, что и при разложении водой других бинарных сплавов (содержащих интерметаллические соединения), более благородный компонент, при наличии определенного минимума упругости водяных паров, как правило, превращается в окись, а при отсутствии этого условия указанный компонент выделяется в виде металлического порошка. Для подтверждения вышеуказанного предположения нами поставлен ряд опытов.

Исходя из констатированных фактов, мы пришли к выводу, что при разложении сплава магний-свинец влагой при комнатной температуре или, водой при высокой т-ре, сперва образуется гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний, если находится в тонко раздробленном состоянии во влажном воздухе, образует гидроокись, а из последней образуется окись. Разложение сплава магний-свинец водой можно выразить схемой:



Известно, что сплав магний-свинец содержит интерметаллическое соединение Mg_2Pb . Если предположить, что в третьем сплаве весь магний и свинец, находятся в виде Mg_2Pb , то в первом и во втором сплавах есть избыток металлического свинца, а в четвертом и в пятом — избыток магния. А поэтому возникает вопрос: при разложении сплава влагой или водой подвергаются ли изменению эти избытки металлов или нет, и каков механизм разложения? Растворение магния облегчается в виду того, что в сплаве имеется тесный контакт между обоими металлами, или же в реакцию вступает только интерметаллическое соединение.

Для того, чтобы ответить на эти вопросы, полученные прибавки в весе (после разложения сплава влагой и водой) мы пересчитали на гр. магния и на гр. Mg_2Pb_2 .

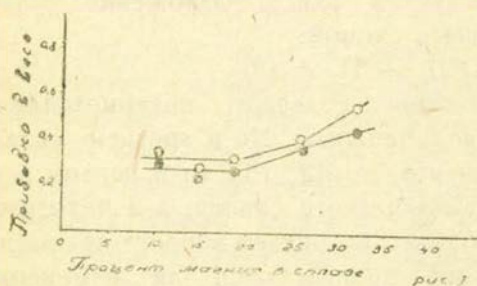
Результаты пересчета даны в таблице 2 (см. также рис. 1 и 2); они довольно четко выражают определенную закономерность.

Если бы с водой реагировало лишь интерметаллическое соединение, то прибавка в весе, пересчитанная на гр. Mg_2Pb при всех сплавах должна была быть одинаковая, что наблюдается в случае первых трех сплавов (рис. 1 и 2). Эти сплавы избытка магния не содержат, а избыток свинца остается не прореагировавшим, что до-

казывают цифры и опыт (при растворении продуктов разложения первых двух сплавов в соляной кислоте выделяется металлический свинец. Продукт разложения третьего сплава целиком растворяется в кислоте и выделяет весьма незначительное количество водорода). Начиная с третьего сплава кривые поднимаются (рис. 1). Этот факт указывает на то, что и избыток магния реагирует с водой не только при обработке сплава водой при высокой температуре, но и с влагой при комнатной температуре.

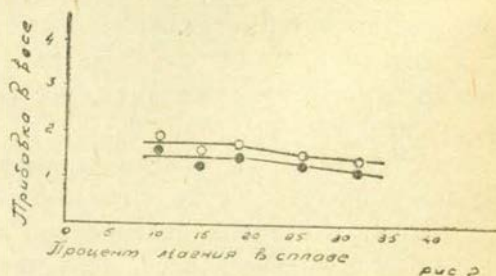
Таблица 2

№ пп.	Процентный состав сплава		Колич. $Mg_2 Pb$ в 100 г. сплава (теорет.)	Разложение сплава влагой		Разложение сплава водой	
	Mg	Pb		Прибавка в весе на гр. $Mg_2 Pb$	Прибавка в весе на гр. Mg	Прибавка в весе на гр. $Mg_2 Pb$	Прибавка в весе на гр. Mg
1	10,50	89,50	57,28	0,345	1,90	0,298	1,628
2	14,97	85,03	78,74	0,289	1,52	0,236	1,247
3	19,01	80,99	100	0,329	1,73	0,279	1,466
4	20,04	79,96	91,32	0,430	1,51	0,392	1,376
5	32,28	67,72	83,53	0,557	1,46	0,452	1,169



Теперь, если мы рассмотрим цифры, характеризующие прибавки в весе для одного грамма магния, то увидим, что кривые (рис. 2), до третьего сплава идут горизонтально, а начиная с этой точки падают; мы склонны наблюдать нами факты объяснить тем, что с

влажностью и водой реагирует интерметаллическое соединение, и одновременно создаются условия (преимущественно электрохимического характера) для растворения свободного магния, причем, чем больше его количество в сплаве, тем меньший его процент вступает в реакцию с водой вероятно потому, что отношение количества свободного магния интерметаллических включений значительно изменяется. Аналогичное явление мы констатировали при исследовании реакции сплава магний-олово с водой⁷.



В Ы В О Д Ы

1. При разложении сплава магний-свинец влагой или водой (при нагрев.) образуются гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний находится в тонко дисперсном состоянии, и во влажном воздухе образует гидроокись, из которой образуется окись.

2. С влагой реагирует интерметаллическое соединение; одновременно создаются условия для растворения свободного магния, причем, чем больше его количество в сплаве, тем меньший его процент реагирует с водой.

3. Продуктами разложения сплава магний-свинец в воздухе являются гидроокись магния, водород и металлический свинец.

Ереванский Гос. Университет им. В. М. Молотова.

Лаборатория неорганической химии

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Grube—Zeit. anorg. Chem. 46, 177 (1905).
2. Н. С. Курнаков—Собрание избранных работ (1939).
3. E. A. Ashcroft—Zbl. III, 947, 1919.
4. E. A. Ashcroft—Zbl. IV, 290, 1920.
5. К. Передельский—Журнал „Легкие металлы“ № 12, 1935.
6. G. Tamann и Rühnenbek—Zeit. anorg. u. allg. Chemie. 223, 1935.
7. А. Канкян—Неопубликованная работа,

Ա. Կ. ԿԱՆԿՅԱՆ

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԶՐՈՎ

ԱՌԱՋԻՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Տրված են մագնեզիում-կապար միահալույթի քայքայման մասին եղած գրականությունից համառոտ տեղեկություններ:

Պատրաստված է մագնեզիումի զանազան քանակներ պարունակող հինգ միահալույթ և ուսումնասիրված է նրանց քայքայումը ջրով՝ զանազան պայմաններում:

Բննված են ստացված պրոդուկտները և հաշվի է առնված կշռի ավելացումը, որոնց հիման վրա արված են հետևյալ հետևությունները.

1. Փորձի ենթարկված մագնեզիում-կապար միահալույթներն օդում քայքայվելիս առաջանում են՝ ջրածին, մագնեզիումի հիդրօքսիդ և մետաղական կապար:

2. Ոռնավ օդում վերոհիշյալ միահալույթների քայքայումից մետաղական կապարի փոխարեն դոյանում է կապարի օքսիդ:

3. Մագնեզիում-կապար միահալույթները խոնավ օդում քայքայվելիս ջրի հետ, հիմնականում, ռեակցիայի մեջ է մտնում միջմետաղական միացությունը (Mg_2Pb), միաժամանակ ստեղծվում են պայմաններ՝ միահալույթում եղած ազատ մագնեզիումի լուծման համար, ըստ որում որքան շատ է վերջինիս քանակը միահալույթի մեջ, այնքան նրա ավելի փոքր տոկոսն է ռեակցիայի մեջ մտնում ջրի հետ:

A. G. Kankanian

Decomposition of magnesium-lead alloy by water

Information I

S u m m a r y

1. At the decomposition of magnesium-lead alloy by moisture or water (at heating) magnesium hydroxide, hydrogen and metallic lead are isolated. The latter is in a finely dispersed phase. in moist air hydroxide is obtained, from which oxide is formed.

2. An intermetallic compound reacts with the moisture. Conditions favoring the dissolving of the free magnesium are simultaneously created, while with the increase of its content in the alloy a less percent of it reacts with water.

3. The dissolution products of the magnesium-lead alloy are magnesium hydroxide, hydrogen and metallic lead.

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний-свинец водой

Сообщение второе

В предыдущей нашей работе¹ было сообщено, что продуктами разложения сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха являются гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний выделяется в тонкодисперсном состоянии и во влажном воздухе образует гидроокись, а из последней образуется окись. Одновременно было сообщено также, что если сплав содержит свободный магний (кроме интерметаллического соединения— Mg_2Pb), то при разложении сплава часть его также растворяется.

В настоящей работе приводятся результаты опытов, поставленных для выяснения вероятного механизма образования окиси свинца и растворения свободного магния при разложении сплава магний-свинец во влажном воздухе.

Нами наблюдалось, что при разложении сплава магний-свинец при вышеупомянутых условиях образование окиси свинца замечается со дна бюксы. Для проверки и объяснения наблюденного факта был поставлен опыт следующим образом.

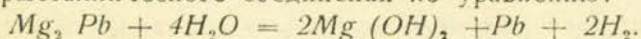
Измельченный сплав был помещен в стеклянную трубку диаметром в 0,5 сант. и оставлен во влажном воздухе (в эксикаторе над водой). Разложение сплава начинается с поверхности и постепенно углубляется; через несколько дней замечается образование окиси свинца, которая, набавляясь, образует кольцеобразный желтый слой приблизительно на 0,8 сант. ниже поверхности образовавшейся массы. Желтый слой постепенно утолщается и после многодневного стояния сплава во влажной атмосфере воздуха все еще на поверхности наблюдается тонкий, черный слой металлического свинца. Повторные опыты дали ту же картину.

Факт образования окиси свинца на некоторой глубине от поверхности продукта разложения сплава говорит о влиянии на образование окиси свинца неравномерной аэрации в разных слоях этого продукта (нужно заметить, что объем продуктов, полученных при разложении сплава сильно увеличен, вследствие чего трубка закупоривается, что более способствует созданию условий неравномерной аэрации; в одном случае стеклянная трубка от давления даже треснула). Вследствие неравномерной аэрации создается некоторая разность потенциалов между участком обильно аэрируемым, являющимся катодом, и участком, скудно аэрируемым—являющимся анодом

и свинец анодного участка переходит в раствор (мы можем допустить наличие раствора, т. к. влага адсорбируется на поверхности мелко раздробленной твердой фазы).

Исходя из вышеизложенного, механизм образования окиси свинца при разложении сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха нам рисуется следующим образом: интерметаллическое объединение, разлагаясь, образует гидроокись магния, водород и металлический свинец; из последнего описанным выше путем образуется гидроокись, которая в присутствии щелочей, каковой в данном случае может являться гидроокись магния, дает окись.

Механизм разложения сплава магний-свинец, содержащего кроме интерметаллического соединения и свободный магний, в вышеупомянутых условиях нам представляется следующим образом. Предполагаем параллельно протекающих два процесса: первый — разложение интерметаллического соединения по уравнению:



Весьма возможно также, что сначала образуется гидрид свинца, который затем разлагается. Второй процесс — растворение свободного магния; последний с соединением $Mg_2 Pb$ образует гальваническую пару (микроэлементов). Интерметаллическое соединение, как самостоятельная фаза в сплаве имеет собственный потенциал, значение которого лежит между потенциалами обоих компонентов. В образующейся гальванической паре он является катодом.

Если свободный магний, в основном, растворяется благодаря образованию гальванических пар, то из этого следует, что после завершения первого процесса практически должен прекращаться и второй процесс.

Связывать растворение свободного магния с образованием гальванических пар магний-свинец нам кажется маловероятным. Во вервых потому, что сразу после выделения металлического свинца начинается процесс его превращения в окись, а во вторых, как уже было упомянуто, объем полученных продуктов при разложении сплава сильно увеличен, чем нарушается тесный контакт между частицами.

Нами установлено, что во влажном воздухе $Mg_2 Pb$ в течение десяти дней полностью разлагается и выделившийся свинец превращается в окись. Чтобы показать, какая часть свободного магния успевает раствориться по истечении этого времени, был поставлен следующий опыт:

Был приготовлен сплав магний-свинец с атомным соотношением компонентов 4:1 и процентным составом сплава Mg 32, 28%, Pb 67, 72%. В сплаве $Mg_2 Pb$ (теоретически) составляет 83, 53% свободный магний — 16, 47%.

Навески приготовленного сплава были оставлены на влажном воздухе.

Два образца сплава были взвешены по истечении упомянутого времени. Прибавки в весе получились 38,87 г. и 37,67 г. на 100 г.

сплава, в среднем 37,74 г. Третий образец сплава был взвешен по истечении семнадцати дней, привес оказался 39,34 г. на 100 г. сплава, т. е. на 1,6 г. больше. Часть этого добавочного привеса несомненно связана с образованием основного карбоната магния.

Незначительный добавочный привес, полученный при выдерживании сплава свыше десяти дней во влажном воздухе, свидетельствует о том, что растворение свободного магния практически не имеет места. Если бы весь магний в сплаве превращался в гидроокись магния, а свинец—в окись свинца, то привес составлял бы 50 г. на 100 г. сплава, а нами получено 37,74 г.; далее интерметаллическое соединение разлагается полностью и дает привес в 28,21 г.; следовательно, привес от растворения свободного магния равен 9,56 гр., что составляет 43,87% от возможного (21,79 г.).

ВЫВОДЫ

1. При разложении сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха свинец сначала выделяется в металлическом состоянии; затем вследствие возникновения электрического тока из-за неравномерной аэрации в разных слоях выделившегося металлического свинца, последний в анодном участке переходит в раствор в виде гидроокиси, которая в присутствии щелочей образует окись.

2. При разложении сплава магний-свинец (в вышеуказанных условиях), который кроме интерметаллического соединения содержит также свободный магний, часть последнего, благодаря образованию микроэлементов ($Mg-Mg_2Pb$), растворяется, причем после завершения разложения интерметаллического соединения, практически прекращается и растворение свободного магния.

Ереванский Гос. Университет

им. В. М. Молотова

Лаборатория неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Канкян—Известия Акад. Наук Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 63, 1946 г.

Ս. Դ. Բանինյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱՆՈՒՅՔԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԶՐՈՎ

ԵՐԿՐՈՐԴ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կատարված է մագնեզիում-կապար միաչափի քայքայման պրոցեսում նրա մեջ եղած ազատ մագնեզիումի (բացի Mg_2Pb) լուծման և կապարի օքսիդի գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը: Կատարված փորձերից ստացած արդյունքների հիման վրա արված են հետևյալ եզրակացությունները:

1. Մագնեզիում-կապար միահալույթը խոնավ օդում քայքայվելիս կապարը նախ անջատվում է նուրբ փոշու ձևով, որից հետո անջատված կապարի փոշու զանազան շերտերում առաջացած անհավասար աէրացիայի հետևանքով առաջանում է էլեկտրական հոսանք և կապարն անոդային մասից անցնում է լուծույթի մեջ (կապարի փոշու վրա արտոբրացիայի միջոցով ստեղծված հեղուկի շերտում) որպես հիդրօքսիդ. վերջինիցս էլ դոյանում է կապարի օքսիդ:

2. Այն դեպքում, երբ միահալույթը բացի միջմետաղական միացությունից (Mg_2Pb) պարունակում է նաև ազատ մագնեզիում, միահալույթը խոնավ օդում քայքայվելիս միաժամանակ ընթանում է երկու պրոցես՝ միջմետաղական միացության քայքայման և ազատ մագնեզիումի լուծման պրոցեսը: Հիմնականում ազատ մագնեզիումի մի մասը լուծվում է շնորհիվ միջմետաղական միացության և ազատ մագնեզիումի միջև առաջացած պոլանական զույգերի (միկրոզույգերի) ստեղծման, ըստ որում միջմետաղական միացության քայքայումը վերջանալուց հետո, գործնականորեն դադարում է նաև ազատ մագնեզիումի լուծվելը, կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ ազատ մագնեզիումի միայն 43,87% է լուծվում:

A. G. Kankanian

Decomposition of magnesium-lead alloy by water

Information II

S u m m a r y

1. At the decomposition of magnesium-lead in moist air atmosphere lead is at first isolated in a metallic state, then owing to the generation of an electric current in consequence of a nonuniform aeration in different layers of the evolved lead, the latter passes from the anodic section into a solution in the form of hydroxide, which in presence of alkalis forms an oxide.

2. At the decomposition of a magnesium-lead alloy (under the above mentioned conditions), which contains except an intermetallic compound also free magnesium, essentially a part of the latter owing to the formation of microcells ($Mg-Hg_2Pb$) is dissolved, while after the completion of the intermetallic compound decomposition, the dissolving of free magnesium also practically stops.

Новый прецизионный волюменометр

Предварительное сообщение

Волюменометрами называются приборы, с помощью которых определяется объем исследуемого тела по объему вытесняемого воздуха. Эти приборы, основанные на законе Бойля-Мариотта, особенно удобны для определения объемов веществ, растворимых в воде, а также веществ, находящихся в мелко-раздробленном состоянии. Они не применимы к веществам, растворимым в воздухе, т. е. веществам, имеющим при температуре измерения значительную упругость пара. Волюменометров до сих пор предложено много моделей, сопоставление которых можно найти в подробных курсах по физике.

В предложенных приборах исследуемое вещество вводится в сосуд, отчего объем воздуха в нем уменьшается на величину V_x . Этот неизвестный объем определяется по двум измерениям приращения давления воздуха в сосуде, вызванным увеличением (или уменьшением) его объема на определенную величину, при чем сперва в сосуде, заключающем исследуемое тело, а затем в том же сосуде без тела. Таким образом V_x определяется не непосредственно, а вычисляется из двух приращений давления на основании закона Бойля-Мариотта, по формуле:

$$(1) \quad V_x = V_0 \left(1 - \frac{h}{h_1} \right),$$

где V_0 — объем сосуда, h — приращение давления в сосуде без исследуемого тела, а h_1 в том же сосуде с телом.

В 1899 Г. А. Обербеком¹ был описан волюменометр, в котором искомый объем V_x определялся не из двух приращений давлений, а из двух приращений объемов. Его волюменометр очень прост и состоит из доски, на которой укреплены две толстостенные измерительные трубки, просветом около 1 мм и длиной около 600 мм. К верхним концам этих трубок припаяно по сосудику, закрываемымя шлифованной стеклянной пластинкой. К нижним концам этих трубок припаян тройник, соединяющий их между собой, а также, при помощи резиновой трубки, с резервуаром с ртутью. По Обербеку объемы этих двух сосудов должны быть точно равны, а диаметр барометрических трубок должен быть точно цилиндрическим и точно одинаковым. Приращение объемов сосудов производится вертикальным перемещением резервуара с ртутью, которое

в опытах Обербека достигало 120—130 мм. При точном выполнении вышеизложенных конструктивных требований, V_x вычисляется по уравнению, аналогичному уравнению (1), а именно:

$$(2) \quad V_x = a_0 \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right),$$

где a_0 объем одного из сосудов до первого деления шкалы, а m_1 и m_2 отсчеты по шкале положения менисков ртути в обоих барометрических трубках. Так как вышеперечисленные конструктивные требования в действительности трудно выполнимы, пришлось усложнить способ измерения и ввести поправки, отчего усложнилось также и уравнение (2). Однако даже и после всех этих усложнений точность в определении V_x не велика, что видно из примера определения a_0 по известному V_x , приводимого Обербеком. Так a_0 получалось 20,3, 20,8, 20,6, 20,9, 20,9, в среднем 20,7 мл. малая точность получается еще и потому, что уравнение (2) выводится в предположении равенства давлений в обоих сосудах при всех измерениях, а это-то условие в волюменометре Обербека как раз и не имеет места, вследствие соединения обеих измерительных трубок с одним общим резервуаром со ртутью. Вычислительная от этого ошибка в V_x тем больше, чем больше разность давлений во время измерения объемов $a_0 + m_1$ и $a_0 + m_2$. По изложенным причинам волюменометр Обербека не получил распространения и ныне забыт.

Предлагаемый нами волюменометр, изображенный на рис. 1, является как бы видоизменением волюменометра Обербека. Он состоит из двух стеклянных трубок A_1 и A_2 , соединенных между собой дифференциальным манометром, играющим, как увидим ниже, лишь роль нуль-инструмента. Верхняя широкая часть трубки A_1 имеет от крана 1 до черты a емкость около 100 мл. К ней припаяна толстостенная трубка, имеющая просвет около 2 мм и длину от черты a до черты b 200 мм и, следовательно, объем около 0,5—0,6 мл. Трубка эта внизу заканчивается краном 2. Трубка A_2 подобна трубке A_1 , имеет те же размеры и отличается от трубки A_1 лишь тем, что наверху имеет пришлифованную стеклянную пробку e с краном 3. Кроме того на нижней части трубки между чертами c и d нанесены 200 миллиметровых делений, вследствие чего эта часть трубки превращается в микробюретку, заканчивающуюся краном 4. Внизу трубки A_1 и A_2 соединяются, при помощи резиновых трубок, с двумя подвижными сосудами Q_1 и Q_2 , емкостью около 10 мл каждый, в которых налита чистая сухая ртуть. Опускание и поднятие сосудов Q_1 и Q_2 производится от руки, передвижением их по салазкам. Манометр M , просвет трубок которого около 10 мм, наполняется 15% серной кислотой, в которой растворено 5% бихромата калия. Этот раствор достаточно легкоподвижен, хорошо смачивает стекло, имеет удельный вес около 1,14 и относительную упругость пара около 85 %/о. Дифференциальный манометр M рабо-

тает в данном приборе исключительно как нуль-инструмент. Его назначение указывать на равенство давлений в объемах V_1 и V_2 . Равенство уровней менисков в обоих коленах манометра устанавливается при помощи лупы, или лучше, при помощи микроскопа, что позволяет поднять чувствительность манометра выше 0,001 мм Нг. Само собой понятно, что описанный манометр может быть заменен дифференциальным манометром другого типа, еще более удобным и

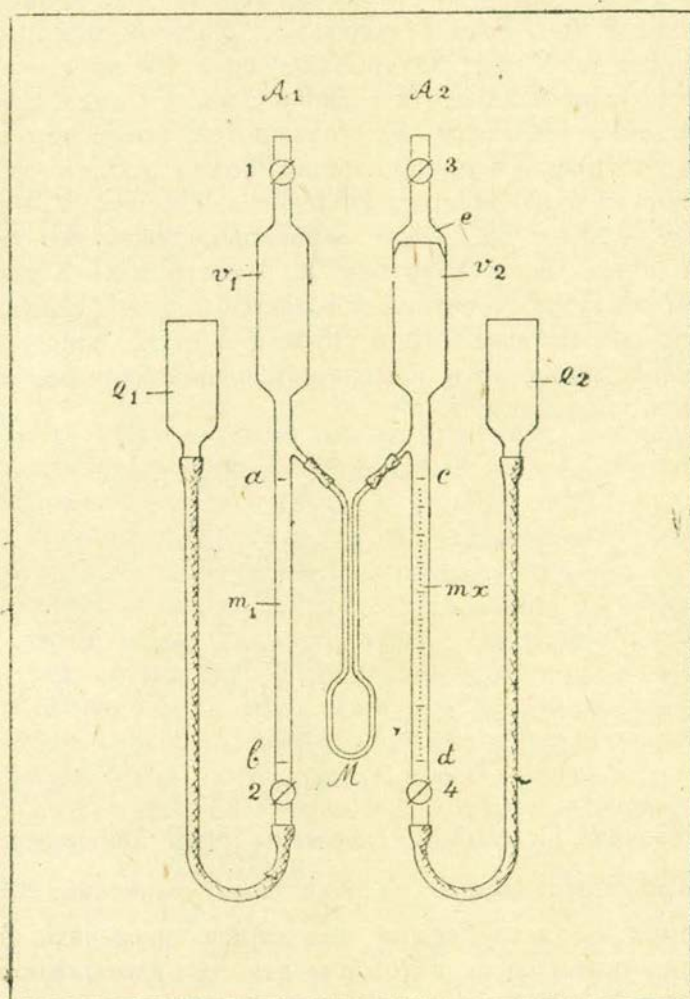


Рис. 1

чувствительным³. Для поддержания равенства температур в трубках A_1 и A_2 , весь прибор помещают в деревянный или металлический ящик, в котором в нужных для отсчетов местах сделаны с передней и задней стороны небольшие застекленные окна. В ящике помещается также термометр для определения температуры, при которой производятся измерения. Калибровку прибора производят следующим образом. Сперва в трубке A_2 определяют обычным способом взве-

шиванием ртутной нити объем одного деления микробюретки и поправки на неравномерность ее канала. Затем при открытых кранах 1, 2, 3 и 4 передвижением сосудов Q_1 и Q_2 устанавливают точно мениски ртути на линиях a и c , после чего краны 2 и 4 закрывают. Далее открывают пробку e , вносят в трубку A_2 тело S , объем которого V_s предварительно точно определен взвешиванием в воздухе и в воде, после чего закрывают пробку e и краны 1 и 3. Затем открывают кран 2 и опусканием сосуда Q_1 перемещают мениск ртути до уровня b , после чего кран 2 закрывают. От этой операции объем s V_1 увеличился до $V_1 + m_1$. Открывают кран 4 и опусканием сосуда Q_2 перемещают уровень ртути с линии c до тех пор, пока уровни в обоих коленах манометра не уравниваются, после чего закрывают кран 4 и отсчитывают в микробюретке объем воздуха m_x . При равенстве уровней в манометре, давление в объемах $V_1 + m_1$ с одной стороны и $V_2 - V_s + m_x$ с другой, одинаково. Повторяют только что описанный опыт, внося в трубку A_2 вместо тела S тело S' при этом объем воздуха, отсчитанный в микробюретке будет m'_x . Вследствие одинаковости давлений в трубках A_1 и A_2 , отношения объемов в каждой трубке до и после перемещения менисков ртути тоже должны быть одинаковы, т. е.:

$$(3) \quad \frac{V_1 + m_1}{V_1} = \frac{V_2 - V_s + m_x}{V_2 - V_s}$$

$$(3a) \quad \frac{V_1 + m_1}{V_1} = \frac{V_2 - V_{s'} + m'_x}{V_2 - V_{s'}}$$

$$(3b) \quad \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_x}{V_2 - V_s} \quad \text{и} \quad \frac{m_1}{V_1} = \frac{m'_x}{V_2 - V_{s'}}$$

$$(3c) \quad V_s = V_2 - Km_x$$

$$(3d) \quad V_{s'} = V_2 - Km'_x$$

В уравнениях (3c) и (3d) неизвестны лишь две константы V_2 и $\frac{V_1}{m_2} = K$, легко определяемые из этих двух уравнений. Для определения объемов V_x исследуемых тел удобно применять стеклянные или металлические гильзы, в которых эти тела взвешиваются и вводятся в сосуд A_2 . Объем гильзы V_2 определяется при помощи измерения m''_x в микробюретке и уравнения:

$$V_s = V_2 - V_2 + Km''_x,$$

в котором неизвестное V_2 тотчас вычисляется. Далее полагая в этом уравнении $V_2 - V_1 = K_1$ и заменяя V_s через V_x получаем уравнение:

$$(3e) \quad V_x = K_1 - Km_x,$$

которое и служит для вычисления искомого объема V_x исследуемого тела.

Это чрезвычайно простое линейное уравнение позволяет вычислить объем V_x по одному единственному измерению объема воздуха m_x в микробюретке, что является существенным преимуществом предлагаемого волюменометра перед прочими. Также существенным преимуществом нашего волюменометра нужно считать отсутствие всяких поправок на температуру и давление, так как колебания их во время измерения происходят одновременно в обеих трубках и поэтому компенсируются. Еще более существенным преимуществом прибора является значительное уменьшение ошибки, вследствие адсорбции воздуха веществами в порошкообразном состоянии. Уменьшение ошибки имеет место потому, что в нашем приборе изменение давления в процессе измерения составляет всего около 0,5%. Вследствие малого приращения давления, в приборе легко достигается герметичность в шлифах и краях и допустимы каучуковые сочленения. Поэтому можно, без заметного ущерба для точности, трубки A_1 и A_2 соединить с манометром M с помощью резиновых трубок, что делает прибор менее ломким. Из уравнения (3b) следует, что равными должны быть лишь отношения объемов $\frac{m_1}{V_1}$ и $\frac{m_x}{V_2 - V_x}$, сами же объемы могут быть выбраны произвольно большими или малыми; их размеры ограничены лишь соображениями целесообразности. Так, например, трубку A_1 можно сочетать с новой трубкой A'_2 с отношением $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$. Такая трубка легко может быть приготовлена с сохранением длины микробюретки прежней, но с уменьшением диаметра канала до 0,1 мм. Применение в нашем приборе узких капилляров вполне допустимо, так как в нем, в отличие от волюменометров других систем, депрессия менисков не играет никакой роли. Волюменометр с трубками A_1 и A_2 является уже микро-волюменометром, при чем точность в определении V_x в нем остается почти такой же, как и в макроволюменометре, так как точность определяется, главным образом, чувствительностью дифференциального манометра. Особенностью предлагаемого волюменометра является также и то, что в нем исследуемое вещество может заполнять почти весь объем V_2 в трубке A_2 ; при этом чем больше наполнение, тем меньше получается объем воздуха m_x , измеряемый в микробюретке и тем большая точность получается в определении V_x . Такое заключение, на первый взгляд парадоксальное, непосредственно вытекает из уравнения (3e), так как при $m_x = 0$, V_x стремится к максимальному значению, равному K_1 , а при m_x стремящемся к максимуму, разность $K_1 - Km_x$ тах. стремится вместе с V_x к нулю¹. Точность, с которой может быть определено V_x легко поддается учету; она зависит от точности, с которой определены кон-

¹ $K_1 - Km_x$ тах. = 0, или $\frac{K_1}{K} = m_x$ тах. Это соотношение может служить контролем правильности определения констант, так как m_x тах. определяется непосредственно при калибровке микробюретки.

станты K_1 и K и измерен объем m_x . В вышеописанном приборе константы $K_1 = V_x - V_2$ равна приблизительно 90 мл, или $90.400 = 36000$ делений микробюретки, а $K = \frac{V_1}{m_1} = \frac{100}{0,5} = 200$. Эти константы могут быть определены с большой точностью как среднее из многих измерений. Все объемы, занятые в приборе воздухом, находятся под атмосферным давлением, равным для Еревана около 700 мм Hg; следовательно при чувствительности дифференциального манометра в 0,001 мм. Hg, изменение объема, равного 36.000 делений микробюретки на 0,05 деления уже чувствуется манометром. Отсюда видно, что точность в установке менисков при отсчете объемов m_1 и m_x находится в гармонии с чувствительностью дифференциального манометра.

Ввиду линейности уравнения (3e), погрешность в изменении m_x , отсчет которого произведен с точностью до 0,1 деления шкалы вызовет абсолютную погрешность $dV_x = 200 dm_x$ или $dV_x = 200 \cdot 0,1 = 20$. Отсюда $V_x = 36000 \pm 20$, или относительная погрешность в определении V_x не больше 0,05%.

РЕЗЮМЕ

1. Разработан новый прецизионный волюменометр, изображенный на рис. 1, состоящий из двух стеклянных трубок A_1 и A_2 , соединенных между собой дифференциальным манометром M , играющим роль нуль-инструмента. Объем воздуха V_x , вытесняемый исследуемым телом, введенным через пробку e в трубку A_2 , вычисляется при помощи линейного уравнения (3e), которое позволяет определить V_x по одному единственному измерению объема воздуха m_x в микробюретке.

2. Волюменометр свободен от поправок на температуру и внешнее давление, так как их изменение происходит одновременно в обеих трубках и поэтому компенсируются.

3. Поправка на адсорбцию воздуха веществом в порошкообразном состоянии значительно уменьшена, так как изменение давления в процессе измерения составляет всего около 0,5%.

4. Вследствие малого приращения давления и прибора, легко достигается герметичность в шлифах и кранах и допустимы каучковые сочленения.

5. Из уравнения (3b) следует, что разными должны быть лишь отношения объемов, сами же объемы могут быть произвольной величины. Поэтому описанный прибор легко может быть превращен в микроволюменометр, сочетанием трубки A_1 с новой трубкой A'_2 , с отношением $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$.

Такая трубка легко может быть приготовлена с сохранением длины микробюретки прежней, но с уменьшением диаметра канала, например, до 0,1 мм.

6. Применение узких капилляров в приборе вполне допустимо, так как в нем депрессия менисков не играет никакой роли.

7. Точность в определении V_x зависит от чувствительности дифференциального манометра; при чувствительности манометра в 0,001 мм Hg, относительная погрешность в определении $V_x = 0,05\%$.

Химический институт
Академии Наук Армянской ССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 A. Oberbeck-Ueber eine neue Art von Volumenometern. Ann. d. Phys. u. Chem. B. 67, 209—16, 1899.

1. Մ. Ռոսիցյանց

ՆՈՐ ՊՐԵՑԻԶԻՈՆ ՎՈԼՅՈՒՄԵՆՈՄԵՏԻ

ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

1. Մշակված է նոր պրեցիզիոն վոլյումենոմետր (նկար 1), որը կազմված է երկու ապակյա խողովակներից A_1 և A_2 , իրար միացված M գիֆերենցիալ մանոմետրով, որը զերո գործիքի զեր է խաղում:

Ե խցանի միջոցով A_2 խողովակի մեջ մտցրած հետազոտելի մարմնի գուրս մղած օդի ծավալը— V_x հաշվվում է (3C) գծային հավասարմամբ, որը թույլ է տալիս որոշել V_x -ը՝ միկրոբյուրետայի միջի օդի ծավալի— m_x միայն մեկ անգամվա հափումով:

2. Վոլյումենոմետրը գերծ է ջերմության և արտաքին ճնշման համար անհրաժեշտ ուղղումներից, քանի որ նրանց հափումները կատարվում են երկու խողովակներում միաժամանակ և դրա հետևանքով կոմպենսացվում են:

3. Փոշի վիճակում դանվող նյութի կողմից օդի աղսորդման համար արվելիք ուղղումը բավականաչափ նվազեցված է, քանի որ հափման պրոցեսում ճնշման փոփոխությունը կազմում է ընդամենը մոտ $0,5\%$:

4. Պրիբորում ճնշումը քիչ հափով մեծանալու հետևանքով շիֆների և ծորակների հերմետիկությունը հեշտությամբ է ստացվում և թույլատրելի են կառուցողային միացումները:

5. (3b)—հավասարումից հետևում է, որ հավասար պետք է լինեն միայն ծավալների հարաբերությունները, իսկ ծավալներն իրենք կարող են լինել ցանկալի մեծություն: Ուստի նկարագրված պրիբորը հեշտությամբ կարող է դառնալ միկրովոլյումենոմետր, եթե A_1 խողովակը զուգակցվի նոր A'_2 խողովակին, $V'_2 : m'_x = 0,2 : 0,001$ հարաբերությամբ: Այսպիսի խողովակ հեշտությամբ կարող է պատրաստվել ապահովելով միկրոբյուրետի նախկին երկարությունը և փոքրացնելով խողովակի անցքի տրամագիծը, օրինակ մինչև 0,1 մմ:

6. Պրիբորի մեջ նեղ մազանոթների կիրառելը միանգամայն թույլա-

արելի է, քանի որ նրա մեջ մենիսկների դեպրեսիան ոչ մի դեպքում չի խաղում:

7. V_x -ի որոշման ճշտությունը կախված է դիֆերենցիալ մանոմետրի զգայունությունից. մանոմետրի 0,001 մմ Hg զգայունության դեպքում V_x -ի որոշման հարաբերական սխալը $=0,05\%$:

I. A. Rotinianz

A new precision volumenometer

Summary

1. A new precision volumenometer shown on fig. 1 has been designed. It consists of two glass tubes A_1 and A_2 , joined by a differential pressure gauge U, playing the part of a zero-instrument. The air volume V_x , displaced by the body to be investigated introduced through the plug into the tube A_2 is computed by the linear equation (3e), which permits to determine V_x by a single measuring of the air volume M_x in the microburette.

2. The volumenometer is free from correction for temperature and external pressure, as their changes occur simultaneously in both tubes and therefore are compensated.

3. The correction for air adsorption by a substance in a powdered state is considerably decreased, since the pressure change at the measuring process amounts only 0,5%.

4. Because of the small pressure increase in the instrument hermetic conditions are attained in the ground surfaces and locks and then rubber joints may be admitted.

5. It follows from equation (3b), that only the volume relations have to be equal, while the volumes themselves may be of an arbitrary value. The described apparatus may be therefore easily conversed into a microvolumenometer by a combination of the tube A_1 with a new one A_2 at a relation of $V_1:m_1=0,2:0,001$.

Such a tube may be easily prepared preserving the former length of the microburette, but decreasing the channel diameter, e. g. to 0,1 mm.

6. The use of narrow capillaries in the apparatus is quite admissible, as the meniscus depression in them does not play any part.

7. The determination accuracy of V_x depends on the differential pressure gauge sensibility at a sensibility of 0,001 mm. Hg the relative error at determining $V_x=0,05\%$.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

К применению металлического алюминия
в органическом синтезе*)

Реакция Фриделя-Крафтса

Открытие реакции, получившей, в честь ее авторов, название реакции Фриделя-Крафтса, как известно, явилось следствием случайного наблюдения действия металлического алюминия на хлористый амил.¹ Было установлено, что она протекает под влиянием образующегося хлористого алюминия, который и стал применяться в качестве катализатора в этой реакции, а металлический алюминий применялся мало и по существу был заброшен.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения степени пригодности для синтезов Фриделя-Крафтса металлического алюминия, без добавок и без активации. Поводом для этой работы послужили наблюденное нами энергичное реагирование металлического алюминия с 1,3-дихлорбутен-2, подтвердившееся на примере других хлор-, бромпроизводных углеводородов с одной стороны и литературные данные о взаимодействии металлического алюминия с бромистым амилем,² бромистым изобутиленом,³ бромоформом,⁴ тетрабром-ацетиленом, бромистым этиленом и др., большей частью с выделением хлористого и бромистого водорода, а также о синтезах с помощью металлического алюминия.

Описан ряд случаев распада или изомеризации углеводородов и исходных галоидопроизводных углеводородов под влиянием образующегося при упомянутых реакциях хлористого алюминия. Однако, хорошо известно,⁵ что тщательно очищенный хлористый алюминий не активен в крекинге и изомеризации парафиновых углеводородов и что галоидоводород в этих реакциях является сильным промотором. Это обстоятельство указывало на возможность смягчения каталитической активности хлористого алюминия прибавлением вещества, способного реагировать с галоидоводородом. При изучении полимеризации этилена хлористым алюминием Hall и Nash⁶ установили, что прибавление к этому катализатору металлических магния и алюминия замедляет крекинг, не мешая реакции полимеризации, что следовало объяснить реагированием металла с образующимся в ходе реакции галоидоводородом и, тем самым, уменьшением активности катализатора. Дальнейшие данные об уменьшении активности $Al-AlCl_3$ катализатора были получены Smith⁷, наблюдавшим почти

*) Доложено на сессии Химического Института АН Арм. ССР 11/XI 1945.

полную задержку крекинга н-гептана хлористым алюминием при 98° , в присутствии металлического алюминия.

Металлический алюминий один, без добавок, мало применялся для органических синтезов, так как считалось, что он в виде порошка или стружек, даже после очищения едким натром, кислотами, эфиром, спиртом или бензолом обладает очень небольшой активностью. Были сделаны попытки повысить его активность как прибавлением к нему различных реактивов, например, двухлористой ртути, хлористого водорода,⁸ хлористого алюминия,¹ так и применением его в виде сплава или действием на него водорода, галогена или галогеноводорода⁹ при нагревании в течение недолгого времени. Ray и Dutt¹⁰ нагревали алюминиевую пыль приблизительно до 500° в течение недолгого времени в токе сухого водорода и считали, что она настолько же реакционноспособна и пригодна для разнообразных синтезов и восстановлений как медь, серебро, ртуть или цинк. С активированной таким образом алюминиевой пылью они провели ряд реакций Ульмана, Фриделя-Крафтса, Реформатского, сухую перегонку и восстановление, причем выхода ряда полученных ими продуктов были все-же низкими: 5,73% дифенила и 27,7% симм.-дифенилэтана по Ульману, 17,58% бензофенона и 38% дифенилметана по Фриделю-Крафтсу.

Для проверки пригодности металлического алюминия для синтезов по Фриделю-Крафтсу без предварительной активации и без добавления промоторов мы поставили ряд опытов со свеженарезанными стружками алюминия. Во всех случаях последние вступали в реакцию тотчас же при подогревании или через несколько минут по достижении температуры кипения реакционной смеси. Такое поведение свеженарезанных стружек объясняется отсутствием на их поверхности защитной оболочки окиси алюминия, образующейся очень быстро. Это было проверено и очень удачно подтверждено Гамбарьяном⁴ действием бромформа на металлический алюминий со свежей и не свежей поверхностью, что автором было предложено в качестве превосходного опыта для демонстрирования защитной оболочки алюминия.

Экспериментальная часть

Все опыты проводились в круглодонной, трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, соединенным с газоотводной трубкой с погруженным в воду нижним концом. В один тубус колбы был вставлен термометр, ртутный резервуар которого доходил почти до дна колбы. Через второй тубус в колбу вливались вводимые в реакцию вещества и добавлялись алюминиевые стружки. Для приблизительной оценки скорости и полноты реакции время от времени взвешивался сосуд с водой, служащий для поглощения выделяющегося при реакции галогеноводородного газа. Колба с реакционной смесью подогревалась до начала реакции, после чего поддерживалась определенная температура в течение некоторого времени. Во

всех случаях, раз начавшись, реакция постепенно становилась более энергичной и протекала также при температуре значительно более низкой, чем та, при которой она началась.

Реакционная смесь разлагалась и промывалась водой и продукт реакции по удалении водного слоя сушился над хлористым кальцием. После удаления излишка растворителя остаток перегонялся в вакууме или при давлении 670—680 мм.

Во всех случаях применения 1,3-дихлорбутена-2 в реакционной смеси было обнаружено некоторое количество твердого, рыхлого вещества коричневого цвета.

Опыты, описанные ниже, проведены по одному или по два раза и оптимальные условия реакции нами еще не установлены.

В настоящей работе описаны результаты опытов по синтезу некоторых ароматических углеводородов и их хлоропроизводных.

1. Синтез дифенилметана. $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

40 гр. бензола, 12.1 гр. хлористого бензила, 0.1 гр. алюминиевых стружек. Смесь была подогрета до кипения. Реакция началась интенсивно. Появилась красивая фиолетовая флуоресценция, но вскоре цвет раствора потемнел. Реакция продолжалась также при температуре 73°. Через 8 минут от начала реакции водой было поглощено 2.2 гр. (61.1% теор. колич.) хлористого водорода, а еще через 25 минут—2.7 гр. (75%). Нагревание продолжалось всего около 2-х часов, после чего смесь была оставлена стоять 4 часа, разложена и промыта водой, высушена над хлористым кальцием и по отгонке излишка бензола остаток был перегнан в вакууме. Были получены фракции: I. 124°—127.5°/16 мм $p_D^{25}=1.571$, дифенилметан (по данным Auwers и Fröhling¹¹ 133—135°/16 мм, $p_D^{20}=1.5768$; по Klages и Allendorff¹² 141°/27 мм. $p_D^{16}=1.56957$) 6.5 гр. (40.89% теор. колич.). II. 200—205°/13 мм. 2.4 гр., застывшая при комнатной температуре в виде бесцветных листочков. III. Остаток.

2. Синтез 1-фенил-3-хлорбутена-2. $C_6H_5-CH_2-CH=CCl-CH_3$

60 гр. бензола, 12.5 гр. (0.1 моля) 1,3-дихлорбутена-2, 0.2 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при температуре кипения смеси—81°—83° через несколько минут и спокойно протекала также при 75° и ниже. Она постепенно усиливалась без повышения температуры смеси. Алюминиевые стружки начали чернеть, а смесь окрасилась вначале в светло-зеленый, а затем в темно-зеленый цвет. За все время реакции температура смеси поддерживалась при 76—79°. Через час в реакционной смеси была замечена твердая черная масса. По истечении 2-х часов от начала реакции водой было поглощено 3.3 гр. (91.7% теор. колич.) хлористого водорода. Нагревание смеси продолжалось всего 4 часа. Смесь была разложена водой и

промыта на следующий день. Перегонкой в вакууме получены фракция: I. $92-94^{\circ}/22$ мм., $n_D = 1,5376$ (по данным Исагульянца¹³— $91-93^{\circ}/7-8$ мм., $n_D^{20} = 1,5324$). 7.5 гр. (45%, теор. колич.). II. Остаток—4.4 гр. На дне реакционной колбы образовалось твердое вещество темно-коричневого цвета, верхним концом дошедшее до поверхности реакционной массы. Вес его 2.5 гр.

3. Синтез бутилтолуола

30 гр. толуола, 36 гр. н-бромистого бутила, 0.5 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась через несколько минут после начала кипения смеси. Последняя окрасилась сначала в коричневый, затем в красный цвет. Через полтора часа водой было поглощено 18,5 гр. HBr (85,4%, теор. колич.). После стояния в течение некоторого времени реакционная смесь стала прозрачной, желтого цвета. На дне колбы образовалось немного темнокрасной жидкости.—получены фракции: I. $190-203^{\circ}$ —30 гр. (76,9% теорет. колич.)—повидимому смесь изомерных бутилтолуолов (по данным Niemczyski¹⁴ для о-бутилтолуола, полученного с помощью натрия из о-бромксилола и бромистого пропила— $200-201^{\circ}$, а для р-бутилтолуола, полученного из р-бромксилола и бромистого пропила при кипячении с металлическим натрием— $198-199^{\circ}$. По данным Meyer и Bernhauer¹⁵ для 4-вторичнобутилтолуола— $200-205^{\circ}$). II. Остаток—около 2-х гр. коричневого цвета масло.

4. Синтез изоамилтолуола

50 мл. толуола, 19 гр. бромистого изоамила, 0.1 гр. алюминиевых стружек. Смесь была нагрета до 105° , затем реакция спокойно протекала и при 99° . Нагревание длилось 7 час. Смесь, ставшая прозрачной, желтого цвета, была разложена и промыта водой на следующий день. На дне колбы было немного густой, почти черного цвета жидкости, от прибавления воды не выделявшей HBr, но принявшей при этом желто-коричневый цвет. Перегонкой высушенного над хлористым кальцием продукта были получены фракции: I. $203-207^{\circ}$, $n_D^{18} = 1,496$, изоамилтолуол (по данным Bigot Fittig¹⁶ для р-изоамилтолуола, полученного с помощью металлического натрия из р-бромтолуола и бромистого изоамила— 213° , а по данным Essner и Gossin¹⁷ для предполагаемой смеси изомеров, полученной с помощью хлористого алюминия из толуола и хлористого амила, а также из толуола и амилена— $207-209^{\circ}$). 10 гр. (50% теорет. колич.). II. Коричневого цвета остаток—2.5 гр., из которого в свою очередь были получены: сильно флуоресцирующее высококипящее светло-желтое масло—1.5 гр. и один гр. густого остатка.

5. Синтез 1-р-толил-3-хлорбутен-2. $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$

95 мл. толуола, 34 гр. 1,3-дихлорбутена-2, 0,5 гр. алюминиевых стружек. Нагревание длилось 6,5 час. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 118,5—121,5°/20,5 мм d_4^{20} 1,0351 n_D^{20} = 1,5311, M_R найдено 53,959; для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ 1^- , вычислено M_R 53,797 бесцветная жидкость с приятным запахом, 16,2 гр. (33,2% теор. колич.). В литературе не описано. Определение хлора по Карнусу:

0,1324г вещ.	0,1060г AgCl	19,78% Cl
--------------	--------------	-----------

0,1647г "	0,0946 "	19,76% Cl
-----------	----------	-----------

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ вычислен процент Cl 19,66.

II. 165—195°/23 мм., желтого цвета—5,1 гр. III. Остаток.

6. Синтез бутилнафталина

12,8 гр. нафталина (0,1 моля), 13,7 гр. (0,1 моля) бромистого бутила и 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 118°, но продолжалась и при 110—100°. Цвет смеси быстро потемнел (темно-вишнево-коричневый). Через некоторое время, уже при 100° реакция протекала бурно, из-за чего ослаблением нагревания температура была доведена до 85—83°, которая самопроизвольно постепенно повысилась до 110°, через пять часов от начала реакции достигнув 120°, через 8 час.—до 125°, через 11 часов—110°. Смесь была промыта горячей водой. Были получены фракции: I. до 200°—нафталин; II. 220—240°—0,5 гр.; III. 275—284°—очевидно смесь α - и β -бутилнафталинов (по данным Bargellini Melacini¹⁸ для α -бутилнафталина, полученного из пропил- α -нафтилкетона нагреванием с красным фосфором, иодом и водой—281—283°, а для β -бутилнафталина, полученного тем же способом из β -нафтилкетона—283—285°. По данным Späth¹⁹ для α -третичнобутилнафталина—278—287°) 8,3 гр. (45,1% теор. колич.); IV. Остаток—красно-коричневого цвета густое масло—4,5 гр.

7. Синтез изоамилнафталина

12,8 гр. нафталина, 15,1 гр. бромистого изоамила и 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 125°, но затем шла и при 110°, 90°, 80°. Температура поддерживалась между 80—95°. Подогревание было прекращено через 2 часа. Смесь была разложена и промыта горячей водой. Перегонкой в вакууме были получены фракции: I. 110—120°/32 мм., застывшая в воздушном холодильнике—нафталин; всего получено обратно 6 гр. II. 169—171°/26 мм. $n_D^{20,2}$ = 1,57315, изоамилнафталин (по данным Leone²⁰ для α -изоамилнафталина, полученного с помощью металлического натрия из α -бромнафталина и бромистого изоамила в эфире—303°; по данным Roux²¹ для β -изоамилнафталина, полученного с помощью хлористого алюминия из

нафталина и хлористого амила—288—292°) 5 гр. (53,76% теорет. колич., считая на вошедший в реакцию нафталин). III. Остаток.

8. Синтез 1-нафтил-3-хлорбутен-2. $C_{10}H_7-CH_2-CH=CCl-CH_3$

12,8 гр. нафталина, 12,5 гр. 1,3-дихлорбутен-2, 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 120° и протекала затем также при 110—100—85°. При 85—95° протекала очень энергично. Через 30 минут от начала реакции водой было поглощено около 2-х граммов HCl (около 57,6% теор. колич.). Подогревание было прекращено через 2 часа от начала реакции. Разложение и промывка—горячей водой. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 108°/23 мм.—нафталин—4 гр.; II. 194—197°/26 мм. $n_D^{26} = 1,605$ —1-нафтил-3-хлорбутен-2, (по данным Исагульянца¹² 160—165°/7—8 мм., $n_D^{20} = 1,6069$) 6,5 гр. (43,65%, считая на вошедший в реакцию нафталин). III. Остаток—густая масса темно-коричневого цвета.

9. Синтез 1-кумил-3-хлорбутен-2. $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH_2-CH=CCl-CH_3$

60 мл. кумола, 12,5 гр. (0,1 моля) 1,3-дихлорбутен-2 и 0,3 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 150°, но протекала и при 110°. Реакционная смесь сначала приняла желтый, затем вишневый цвет. Температура поддерживалась при 130°. Подогревание длилось 4,5 часа. Смесь была разложена на следующий день. На дне колбы образовались черные, рыхлые комочки. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 51—78°/13 мм. II. 137—139°/11 мм. $n_D^{20} = 1,571$, (по данным Исагульянца¹² 130—135°/7—8 мм. $n_D^{20} = 1,5245$) почти бесцветный, 1-кумил-3-хлорбутен-2, 9,1 гр. (43,64% теор. колич.). III. Остаток—густое, темно-коричневое масло, из которого были получены: 2,1 гр. желтого густого масла, кипящего при 150—160°/11 мм. и остаток.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты по синтезу 9 ароматических углеводородов и их хлоропроизводных с помощью алюминиевых стружек, без предварительной активации их и без добавок промоторов. В качестве исходных веществ были взяты углеводороды: бензол, толуол, нафталин и кумол; галоидопроизводные: н-бромистый бутил, бромистый изоамил и 1,3-дихлорбутен-2.

2. Выхода синтезированных углеводородов и их хлорпроизводных составляют 33—76,9% теоретического количества.

3. Впервые получен и охарактеризован 1-р-толил-3-хлорбутен-2.

4. При взаимодействии н-бромистого бутила с толуолом и нафталином, в условиях проведенных опытов, одновременно образуются изомерные соединения.

5. В условиях опытов часть вводимого в реакцию 1,3-дихлор-бутен-2, повидимому, полимеризуется в твердое вещество.

6. Дальнейшие опыты по установлению оптимальных условий реакции, несомненно, дадут возможность повысить выхода получаемых продуктов.

Химический Институт Академии Наук Арм. ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Grafts, J. Ghem.—Soc. 77, 1006, 1900.
2. C. Friedel et J. M. Grafts—Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 27, 530, 1887.
3. H. И. Мамычев—Ж. О. Х. т. VII, в. 13, 1909, 1937.
4. S. Gambarian—Ber., 61, 177, 1928.
5. V. N. Ipatieff a. A. V. Grosse, Ind. Eng. Chem., 28, 461, 1936.
6. Hall a. Nash.—J. Inst. Petrol. Technol., 23, 679, 1939.
7. A. Smith, M. Thesis—Western Reserve University, 1939.
8. C. Radziewanowski—Ber., 28, 1135, 1895.
9. D. R. P., 403, 507, 1920, (Mittasch и Müller-Cunradi—Bad. Anil. Soda Fabrik).
10. A. Ch. Ray a. S. Dutt—J. Indian Chem. Soc., 5, 103. (Zbl. I, 2370, 1928).
11. V. Auwers и Frühling—Lieb. Ann., 422, 221.
12. A. Klages и P. Allendorff—Ber., 31, 999.
13. В. И. Исагулянц—ДАН Арм. ССР., 1, 5, 13, 1944; Изв. Акад. Наук Арм. ССР Естеств. науки, 5—6, 3, 1944.
14. St. Niemczycki—Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1899, 473. (Zbl. II., 468, 1900).
15. H. Meyer и Bernhauer—Monatschr. 53/54, 730.
16. Bigott и Fittig—Lieb. Ann., 141, 162.
17. Essner et Gossin—Bull. [2] 42, 213.
18. Bargellini Melacini—R. A. L. [5] 17, II, 30; Gazz., 38, II, 571.
19. Späth—Monatschr, 34, 2013.
0. Leone—Cazz., 12, 209.
21. Roux—A. ch. [6] 12, 319.

Վ. Դ. Աղաջյան

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ ԳՈՐԾԱԴՐԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ ՖԻԴԵԼ—ԿՐԱՖՏՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՆ Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ի պատիվ հայանպործողների՝ նրանց անուշով կոչվող Ֆրիդել—Կրաֆտսի ուսանողների, ինչպես հայտնի է, հետևանք է պատահական մի գերադասության, որի ժամանակ նկատվել էր մետաղական ալյումինիումի ներգործությունն ամիլբուրիդի վրա: Ինչպես հետազոտում պարզվեց, այդ նյութերի միջև ուսանողների ընթանում է նրանց փոխազդեցությունից դուրսացող ալյումինիումքլորիդի ազդեցությամբ: Հենց վերջինս էլ սկսեց կիրառվել այդ ուսանողների մեջ, իսկ մետաղական ալյումինիումը միայնակ, առանց այլ նյութերի (պրոմոտորների) ներկայության, քիչ է գործադրվել օրգանական սինթեզների համար և ըստ էության աչքաթող է արվել նախնի կամ առաջնիկների վիճակում, անգամ հիմքով, թթուներով, էթերով,

ալկոհոլով կամ բենզոլով մաքրվելուց հետո էլ, համարվում էր շատ քիչ ներգործական. այդ պատճառով էլ փորձեր են կատարվել բարձրացնելու նրա ակտիվությունը՝ ինչպես նրան զանազան ռեակտիվներ ավելացնելով, նույնպես և նրան գործադրելով ձուլների մեջ կամ կարճատև տաքացման ընթացքում վրան ջրածնով, հալոգենով կամ հալոգեն ջրածնով ազդելու միջոցով:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել պարզել, թե Ֆրիդել-Կրաֆտսի սինթեզների համար որչափով է պիտանի մետաղական ալյումինիումի, առանց այլ նյութերի ավելացման և առանց նրա նախնական ակտիվացման: Առիթ են հանդիսացել մետաղական ալյումինիումի և 1,3-դիքլորբուտեն—2-ի միջև մեր նկատած եռանդուն ռեակցիան, որը հաստատվել է նաև այլ ածխաջրածինների քլոր—, բրոմ—արտածյալների օրինակների վրա, ինչպես նաև այդ հարցին վերաբերող գրական տվյալները:

Փորձերը կատարվել են ալյումինիումի թարմ պատրաստված տաշեղիկների հետ, ըստ որում բոլոր դեպքերում նրանք ռեակցիայի մեջ են մտել անմիջապես տաքացնելուց հետո, կամ ռեակցիոն խառնուրդի եռման ջերմաստիճանին հասնելուց հետո մի քանի րոպե անց: Ալյումինիումի թարմ պատրաստված տաշեղիկների այդպիսի վարքը բացատրվում է նրանց մակերեսին շատ արագ զոյացող ալյումինիումօքսիդի պաշտպանողական թաղանթի բացակայությամբ:

Սինթեզված են 9 արոմատիկ ածխաջրածիններ և նրանց քլոր արտածյալներ. որպես հեղուկներ վերցրված են ածխաջրածիններից՝ բենզոլը, տոլուոլը, նավթալինն ու կումոլը և հալոիդ արտածյալներից՝ ն-բրոմբուտենը, իզոպրոպիլբրոմիդը և 1, 3-դիքլորբուտեն—2ը: Սինթեզված նյութերն ստացվել են տեսական քանակի 33,2—76, 9¹/₁₀ ելքերով: Նրանցից 1-բ-տոլիլ-3-քլորբուտեն—2 պատրաստված և նկարագրված է առաջին անգամ: Ն-բրոմբուտենը տոլուոլի և նավթալինի հետ ռեակցիայի մեջ մըտնելիս, կատարված փորձերի պայմաններում, միաժամանակ զոյանում են իզոմեր միացություններ, իսկ 1, 3-դիքլորբուտեն—2-ի միմասը, ըստ երեւոյութի, պոլիմերանում է՝ զոյացնելով շազանակազույն փխրուն պինդ նյութ: Ռեակցիայի առավել բարենպաստ պայմանները պարզելու ուղղությամբ կատարելիք հետագա փորձերն, անկասկած, հնարավորություն կաան բարձրացնելու ստացվող նյութերի ելքերը:

V. D. Azatyan

The use of metallic aluminium in the organic synthesis.

The Friedel-Crafts reaction

Summary

1. Experiments concerning the synthesis of 9 aromatic hydrocarbons and their chloro-derivatives by means of aluminium shavings, without preliminary activation of them and without any addition of promoters have been carried out. As initial materials hydrocarbons were used, as: benzene, toluene, naphthalene, and cumene; haloid derivatives: bromobutane, isoamylbromide and 1,3-dichlorobutene-2.

2. The yields of the synthesized hydrocarbons and their chloro-derivatives amount to 33—76,9% of the calculated quantity.

3. For the first time 1-p-tolyl-3-chlorobutene-2 was obtained and characterized.

4. At the interaction of n-bromobutane with toluene and naphthalene under experimental conditions isomeric compounds are simultaneously formed.

5. It seems that under experimental conditions a part of the 1,3-dichlorobutene-2 introduced into the reaction is polymerized to a solid substance.

6. Further experiments to determine the optimum reaction conditions will undoubtedly give the possibility to increase the yields of the obtained products.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հիդրոլոգիա

Ս. Յա. Վարդապետով—Հայաստանի գետերի ստացվելիս ուժեր	3
--	---

Անօրգանական բնիկա

Մ. Վ. Դարբինյան—Սևանի մագնեզիտի քլորացումը	25
Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Գ. Շեկոյան և Ռ. Հ. Պողոսյան—Դոլոմիտի վերամշակման մեթոդները	41
Մ. Վ. Դարբինյան և Վ. Ս. Ավետիսյան—Ծծմբաթթվական մագնիտի ստացումը մագնեզիտը դիպսոլի և ածխաթթու զազով վերամշակելու միջոցով	57
Ա. Գ. Քանիքանյան—Մագնեզիտ-կապար միանալույթի քայքայումը ջրով I հաղորդում	63
Ա. Գ. Քանիքանյան—Մագնեզիտ-կապար միանալույթի քայքայումը ջրով II հաղորդում	69

Ֆիզիկական բնիկա

Լ. Ա. Թոփինյանց—Նոր պրեցիզիոն վոլյումետրեր	73
--	----

Օրգանական բնիկա

Վ. Դ. Ազատյան—Մետաղական ալյումինիումի օրգանական սինթեզում դործադրելու մասին	81
---	----

Содержание

Стр.

Гидрология

С. Я. Вартазаров—Ледовый режим рек Армении	3
--	---

Неорганическая химия

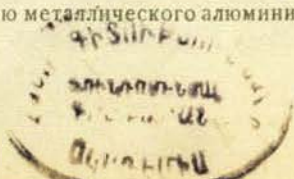
М. В. Дарбинян—Хлорирование Севанского магнезита	25
М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян и Р. У. Погосян—Изыскание методов переработки доломита	41
М. В. Дарбинян и А. М. Аветисян—Получение сернокислого магния обработкой магнезита гипсом и углекислотой	57
А. Г. Канкян—Разложение сплава магний-свинец водой. Сообщение I	63
А. Г. Канкян—Разложение сплава магний-свинец водой. Сообщение II	69

Физическая химия

Л. А. Ротинянц—Новый прецизионный волюмометр	73
--	----

Органическая химия

В. Д. Азатян—К применению металлического алюминия в органическом синтезе	81
--	----



Contents

Hydrology

	Par.
<i>S. I. Vartasarov</i> —The winter regime on rivers of Armenia	3

Anorganic chemistry

<i>M. V. Darbinian</i> —Chlorination of Sevan magnesite	25
<i>M. V. Darbinian, S. G. Shekoian and R. H. Poghossian</i> —Investigation of dolomite treating methods	41
<i>M. V. Darbinian and A. M. Avetisian</i> —The obtaining of magnesium sulphate by treating magnesite with gypsum and carbon dioxide	57
<i>A. G. Kankanian</i> —Decomposition of magnesium-lead alloy by means of water	63
<i>A. G. Kankanian</i> —Decomposition of magnesium-lead alloy by means of water	69

Physical chemisiry

<i>L. A. Rotinianz</i> —A new precision volumenometer	73
---	----

Organic chemistry

<i>V. D. Azatyan</i> —The use of metallic aluminium in the organic synthesis	81
--	----

