

Տպագրվում է Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի  
Նախագահության կարգադրությամբ:

Պրեզիդենտ Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Печатается по распоряжению Президиума Академии  
Наук Армянской ССР

Президент В. А. АМБАРЦУМЯН

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ՝ Վ. Դ. Ազատյան (պատ. քարտուղար), Ա. Գ. Արարատյան,  
ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Ի. Վ. Նղիազարով, ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Մ. Գ. Քուման-  
յան (պատ. խմբագիր), ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Կ. Ն. Պաֆֆենհոլց, Ա. Ա. Րիխտեր:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: В. Д. Азагян (ответ. секретарь), А. Г. Араратян,  
действительный член АН Арм. ССР И. В. Егиазаров, действительный член АН  
Арм. ССР К. Н. Паффенгольц, А. А. Рихтер, действительный член АН Арм. ССР  
М. Г. Туманян (ответ. редактор).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян

**Изыскание методов переработки серпентина**

Сообщение II

**Хлорирование севанского серпентина**

В предыдущем сообщении<sup>1</sup> нами был изложен опыт по переработке севанского серпентина соляной кислотой с целью получения хлористого магния.

Получение безводного хлористого магния из окиси путем его хлорирования изучено весьма тщательно и во многих странах осуществлено в производственном масштабе. По этому вопросу имеется обширная патентная и журнальная литература.\*

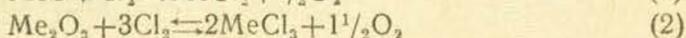
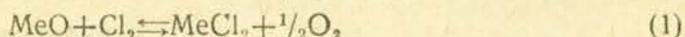
Получение хлористого магния из силикатов магния путем их хлорирования представляет большой теоретический и практический интерес, т.к. силикаты магния широко распространены в природе, содержат большой процент окиси магния и, при разработке рентабельных методов переработки их, они могут быть широко применены в магниевой и других отраслях промышленности. Литературные данные по хлорированию силикатов магния и, в частности, по хлорированию серпентина очень скудные. Имеется работа Белика В. Ф.<sup>2</sup>, где автор приводит опыты хлорирования серпентина (змеевика) Азово-Черноморского Края при температурах от 300° до 1000°, в присутствии угля, хлором, смесью хлора и водорода и хлороводородом. Им показано, что путем хлорирования из серпентина можно получить хлористый магний, который извлекается из хлорируемой шихты либо методом выплавления, при 712°, либо методом сублимирования, при 1000° и 1050°. Другие исследователи<sup>3</sup> безводный хлористый магний получили путем хлорирования другого силиката магния—оливина. Хлорирование было проведено при 750° с шихтой, содержащей 30% кокса. При этом, наряду с окисью магния, частично хлорируются также окись железа и кремнезем. Выход хлористого магния достигает 95%. Других работ по хлорированию серпентина или других силикатов магния нам неизвестно.

Целью настоящего сообщения было изучение хлорирования севанского серпентина и разработка метода получения из него хлористого магния.

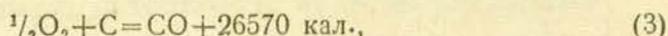
\*В одной из наших предыдущих работ по хлорированию севанского магнетита<sup>2</sup> приведены некоторые литературные данные по этому вопросу.

ного безводного хлористого магния, пригодного как для получения металлического магния (электролитическим методом), так и для других целей.

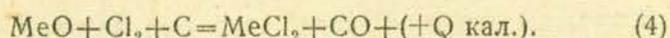
Реакция окислов металлов с хлором обратима:



При снижении концентрации кислорода в равновесии, непрерывно связывая его подходящим восстановителем, например, углеродом:

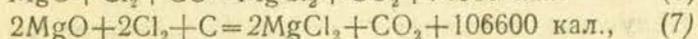
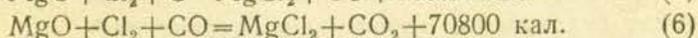
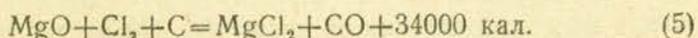


равновесие сдвинется вправо и вся или большая часть окиси металла превратится в хлорид:



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

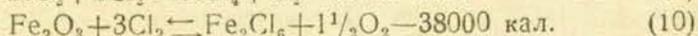
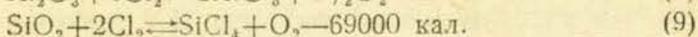
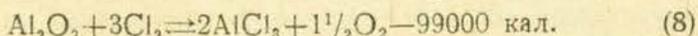
Для окиси магния реакция экзотермична:



что приводит к саморазогреванию шихты.

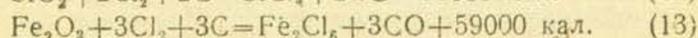
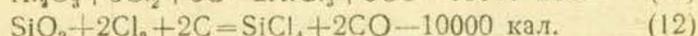
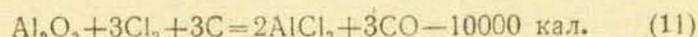
Примеси других окислов на процесс хлорирования действуют различно. Некоторые окислы действуют благоприятно, как например, окись железа —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при которой образовавшееся хлорное железо является прекрасным передатчиком хлора и служит хорошим хлорирующим реагентом<sup>2,5</sup>. Другие окислы как, например, окись алюминия, почти не влияют на общий процесс хлорирования. Третьи окислы как, например, кремнезем, на процесс хлорирования действуют как тормозящий агент<sup>6</sup>.

Эти окислы реагируют с хлором по следующим уравнениям:



Реакции обратимы и эндотермичны.

В присутствии углерода равновесие смещается, реакции становятся менее эндотермичными, в случае же окиси железа реакция экзотермична<sup>3</sup>:



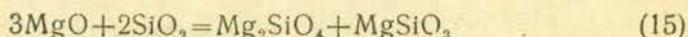
Подвергшийся нами исследованию серпентин, наряду с сили-

катами магния и воды, в виде примесей, содержит ряд других окислов, которые большей частью находятся в связанном состоянии, в виде силикатов. При обжиге, в зависимости от температуры нагревания, серпентин претерпевает ряд сложных изменений: в начале кристаллическая решетка серпентина разрушается и выделяется вода; при этом часть окиси магния освобождается в свободном состоянии:



вследствии чего серпентин, прокаленный до  $700^\circ$ , делается более активным<sup>7, 8, 9</sup>.

По исследованиям ряда авторов, при дальнейшем нагревании серпентина начинается силикатообразование:

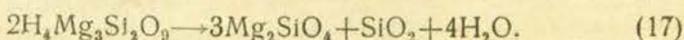


При наличии свободной окиси магния образовавшийся метасиликат магния реагирует с ней:

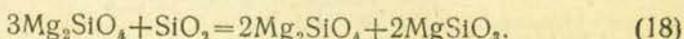


образуя ортосиликат магния.

По данным Геральдсона<sup>7</sup>, при нагреве до  $700^\circ$  серпентин теряет воду; при дальнейшем нагревании, при температурах ниже  $1000^\circ$ , образуется главным образом ортосиликат магния и кремнезем:

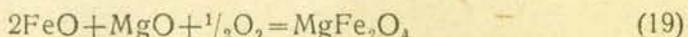


При наличии свободного кремнезема образуется также и метасиликат магния:



Далее метасиликат магния вновь может реагировать с окисью магния (16), образуя ортосиликат.

При нагревании серпентина другие окислы также претерпевают ряд изменений. По наблюдениям А. С. Бережного<sup>8</sup> закись железа окисляется до окиси и начинается образование магнезито-феррита по реакциям:

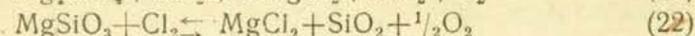
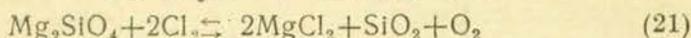


Другие окислы, содержащиеся в серпентине, также могут реагировать аналогично, или же образуют соответствующие силикаты ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и др.).

Таким образом, после обжига серпентина, содержащиеся в нем компоненты находятся, главным образом, в связанном виде, как:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ;  $\text{MgSiO}_3$ ;  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{FeSiO}_3$  и др.

При хлорировании серпентина возможны следующие реакции:

## А. В отсутствии восстановителя

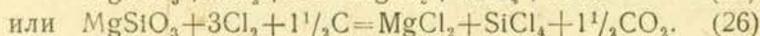
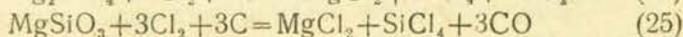
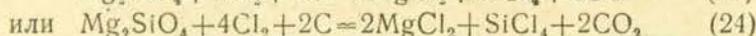
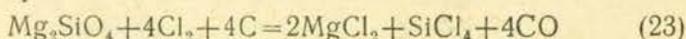


В отсутствие восстановителя эти реакции идут слабо и обратимы, причем кремнезем серпентина вовсе не хлорируется (см. табл. 1).

## Б. В присутствии восстановителя

Когда в хлорируемой шихте присутствует восстановитель—углерод, то выделявшийся кислород связывается с углеродом, образуя CO и CO<sub>2</sub>, и равновесие смещается в сторону образования хлоридов.

Как видно из наших данных (см. табл. 2, 3), при этом хлорируется также кремнезем:



Соединения других окислов с кремнеземом и между собою (образующиеся вследствие прокаливании серпентина) будут реагировать с хлором аналогично.

Вышеприведенные реакции (21—26) экзотермичны. Их тепловой эффект нами не вычислен, так как для этого необходимо иметь: расчеты теплоты реакций хлорирования отдельных окислов и теплоты образования силикатов магния из окислов. Как известно<sup>10</sup>, данных о теплотах образования силикатов магния—MgO·SiO<sub>2</sub> и 2MgO·SiO<sub>2</sub> пока в литературе не имеется.

## Экспериментальная часть

Для проведения опытов хлорирования был взят серпентин севанского месторождения<sup>1</sup> следующего хим. состава:

Непрокаленный серпентин      Прокаленный серпентин (при 700°—750°  
в течение 3 часов)

Потеря при прокаливании . . .	22,68%	0,30%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	30,60%	39,48%
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,39%	9,12%
CaO . . . . .	0,65%	0,84%
MgO . . . . .	58,36%	49,64%
NiO . . . . .	0,17%	0,22%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,42%	0,53%

Серпентин был подвергнут также спектральному анализу.\* Для проведения опытов серпентин был измельчен и полностью просеян через сито, имеющее 900 отверстий/см<sup>2</sup>. Хлорирование серпентина было проведено аналогично хлорированию магнетита<sup>2</sup>, в фарфоровой трубке, помещенной в горизонтальную трубчатую электрическую печь Марса. Хлор из баллона, через реометр и сушильную склянку, по-

\* См. предыдущее сообщение<sup>1</sup>.

ступал в нагретую до необходимой температуры фарфоровую трубку, где в фарфоровой лодочке находилась навеска хлорируемой шихты. После хлорирования лодочка с остатком взвешивалась, остаток выщелачивался водой и полученный раствор подвергался анализу. На основании полученных данных производилось вычисление процента хлорирования. В случае вычисления процента хлорирования для брикетированной шихты учитывалась также зольность брикетов. Хлорирования серпентина были проведены при температурах 600—1000°, в присутствии и в отсутствии восстановителей, с небрикетированной и с брикетированной шихтой. В качестве связующих, при приготовлении брикетов, были взяты каменноугольная и нефтяная смолы и отброс промышленности—1,3-дихлорбутен-2.

### Опыты с небрикетированной шихтой

#### I. Хлорирование без восстановителя

Вначале были проведены опыты хлорирования серпентина без восстановителя, с непрокаленным и прокаленным сырьем. В таблице 1 и на фигурах 1 и 2 приведены результаты этих опытов.

Как видно из приведенных данных серпентин, в отсутствие восстановителя, хлорируется слабо. По сравнению с непрокаленным серпентином прокаленный серпентин хлорируется лучше. Ускорение процесса хлорирования для прокаленного серпентина, по сравнению с непрокаленным, более четко наблюдается при низких температурах. С повышением температуры разница процентов хлорирования между прокаленным и непрокаленным серпентином постепенно уменьшается. При хлорировании предварительно прокаленного при 650° (вместо 750°) серпентина (опыты 21 и 22) наблюдается некоторое повышение процента хлорирования. Эти явления можно объяснить большей активностью прокаленного серпентина при сравнительно низких температурах (порядка 600—650°). С повышением температуры прокаливания активность серпентина постепенно уменьшается, т.к. начинается силикатообразование; силикаты хлорируются труднее, чем окись магния.

Таким образом, из приведенных данных ясно, что в отсутствие восстановителя кремнезем серпентина вовсе не хлорируется, а окись магния и полуторные окислы хлорируются сравнительно слабо.

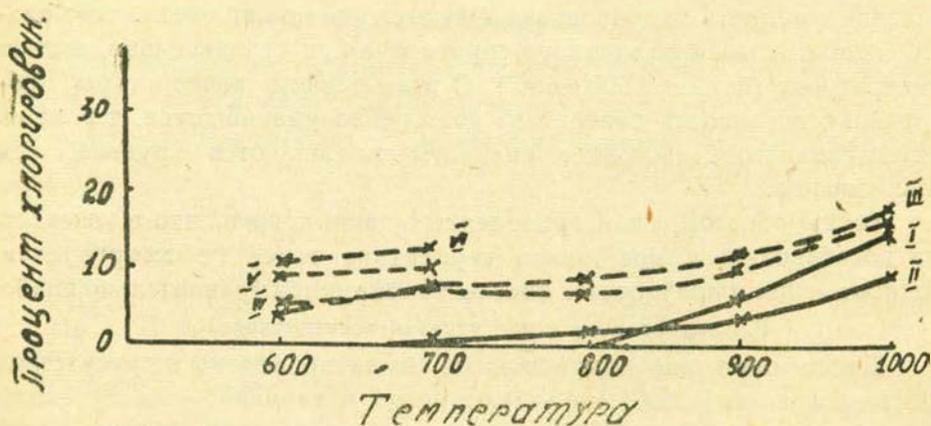
#### II. Хлорирование в присутствии восстановителей

Далее опыты по хлорированию были проведены в присутствии восстановителей. В качестве углеродистых материалов—восстановителей были взяты: древесные опилки, древесный уголь, каменноугольный и нефтяной кокс:

	Влага (в %)	Зольность (в %)
1. Древесные опилки . . . . .	18,97	0,97
2. Каменноугольный кокс . . . . .	0,52	9,50
3. Нефтяной кокс . . . . .	0,27	2,57
4. Древесный уголь . . . . .	0,63	1,25

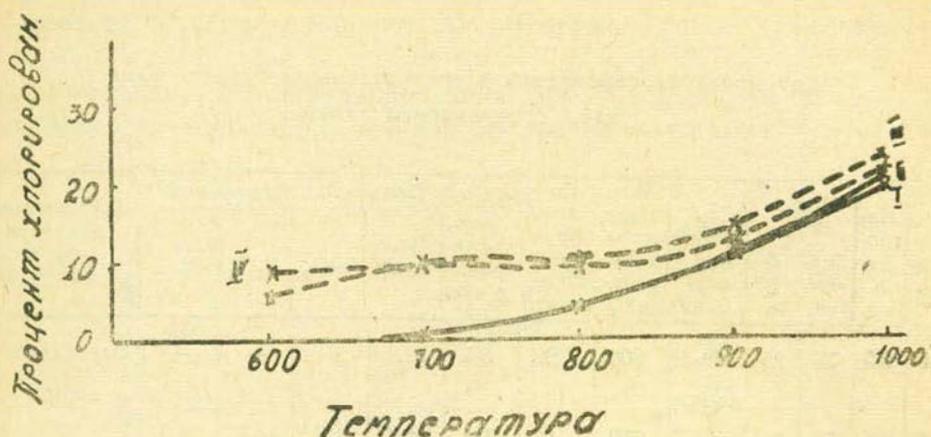
Таблица 1

ММ пп.	На- веска в гр	Какой серпен- тин	Темпе- ратура хлори- рования °С	Колич. израсх. хлора в литрах	Продол- жит. хлорир. в час.	Проценты хлорирования отдельных компонентов		
						SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	2,5	Непрок.	600	4	1	0	0	Следы
2	2,5	"	700	4	1	0	0	0,9
3	2,5	"	800	4	1	0	следы	1,8
4	2,5	"	900	4	1	0	5,9	3,2
5	2,5	"	1000	4	1	0	14,6	9,0
6	2,5	"	600	8	2	0	0	0
7	2,5	"	700	8	2	0	мало	мало
8	2,5	"	800	8	2	0	3,9	3,8
9	2,5	"	900	8	2	0	10,8	10,3
10	2,5	"	1000	8	2	0	19,7	20,7
11	2,5	Прокал. при 750°	600	4	1	0	3,2	5,4
12	2,5	"	700	4	1	0	7,8	6,9
13	2,5	"	800	4	1	0	8,7	6,5
14	2,5	"	900	4	1	0	11,9	9,8
15	2,5	"	1000	4	1	0	18,1	16,2
16	2,5	"	600	8	2	0	5,4	8,8
17	2,5	"	700	8	2	0	9,8	9,7
18	2,5	"	800	8	2	0	10,3	9,2
19	2,5	"	900	8	2	0	14,6	12,2
20	2,5	"	1000	8	2	0	23,4	21,5
21	2,5	Прокал. при 650°	600	4	1	0	8,9	10,7
22	2,5	"	700	4	1	0	9,7	12,5



Фиг.1. Кривые хлорирования отдельных компонентов. Экспозиция 1 ч.

- I хлорир. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, непрокал. серпентин  
 II " MgO " " "  
 III " R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прокал. при 750° серпентин  
 IV " MgO " " " "  
 V " R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> " " 650° "  
 VI " MgO " " " "



Фиг. 2. Кривые хлорирования отдельных компонентов. Экспозиция 2 ч.

- I хлорид. R<sub>2</sub> O<sub>3</sub> непрокал. серпентина  
 II . MgO " " "  
 III . R<sub>2</sub> O<sub>3</sub> прокал. при 750° серпентина  
 IV . MgO . . . . .

Все восстановители, кроме древесных опилок, были измельчены и просеяны через сито с 4900 отв./см<sup>2</sup> без остатка. Древесные опилки были взяты сосновые, обыкновенного помола из-под лесопилок. Опыты хлорирования были проведены аналогично предыдущим. Результаты этих опытов приведены ниже.

На основании проведенных опытов начерчены кривые, приведенные на фигурах 3, 4, и 5. На фиг. 3 и 5 нанесены данные хлорирования непрокаленного и прокаленного серпентина, в зависимости от температуры и экспозиции хлорирования и от количества восстановителя—древесного угля, в шихте. На фигуре 4 нанесены данные как общего процента хлорирования, так и процент хлорирования отдельных компонентов, содержащихся в серпентине. Общий процент хлорирования вычислялся на основании потери веса хлорируемой шихты в процессе хлорирования. При этом учитывались: потери веса при прокаливании как серпентина, так и хлорируемой шихты (зольность шихты) и потеря веса остатка хлорирования после предварительного выщелачивания его водой и прокаливании. Остаток подвергался выщелачиванию водой, с целью удаления растворимых в воде хлоридов, которые образуются в процессе хлорирования и часть которых получается вместе с непрохлорированным остатком. Проценты хлорирования отдельных компонентов: кремнезема, полуторных окислов и окиси магния вычислялись на основании данных анализов. На фиг. 6 (на основании данных таблицы 2) нанесены кривые хлорирования отдельных компонентов (окиси магния, полуторных окислов и кремнезема), содержащихся в серпентине, в зависимости от температуры хлорирования и количества угля в шихте. Из приведенных данных явствует, что:

Таблица 2.

Хлорирование серпентина в присутствии древесного угля  
(небрикетированная шихта)

№ пп	Навеска в гр.	Шихта в %		Состояние серпент.	Температура хлорир. в %	Кол-ч. пропущ. хлора в литр	Продолж. хлориров. в час.	Проценты хлорирования:				Цвет остатка брикетов после хлорирования
		Серпентин.	Уголь					Общий	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
1	2,5	75	25	Непрок.	800	2	0,5	18,8	—	—	—	Зеленовато-серый
2	2,5	75	25	"	800	4	1,0	21,8	10,1	18,7	34,0	"
3	2,5	75	25	"	800	8	2,0	45,6	—	—	—	"
4	2,5	75	25	"	1000	2	0,5	35,6	—	—	—	"
5	2,5	75	25	"	1000	4	1,0	56,4	18,0	53,2	80,1	Серый
6	2,5	75	25	"	1000	8	2,0	70,2	—	—	—	Кремевый
7	2,5	50	50	"	800	4	1,0	67,0	24,5	70,1	89,1	"
8	2,5	50	50	"	800	8	2,0	73,1	—	—	—	"
9	2,5	50	50	"	1000	4	1,0	83,1	62,1	93,0	98,1	Белый
10	2,5	50	50	"	1000	8	2,0	87,9	—	—	—	Чисто белый
11	2,5	75	25	Прок. при	800	2	0,5	31,0	—	—	—	Зеленов. сер.
12	2,5	75	25	750°	800	4	1,0	40,1	6,2	23,1	51,1	"
13	2,5	75	25	"	800	8	2,0	55,5	—	—	—	Серый
14	2,5	75	25	"	1000	2	0,5	55,9	—	—	—	"
15	2,5	75	25	"	1000	4	1,0	65,7	17,8	72,5	81,5	"
16	2,5	75	25	"	1000	8	2,0	75,5	—	—	—	Кремевый
17	2,5	50	50	"	800	4	1,0	73,3	39,7	88,5	97,2	"
18	2,5	50	50	"	800	8	2,0	76,8	—	—	—	Белый
19	2,5	50	50	"	1000	4	1,0	89,9	71,2	99,1	99,6	Чисто белый
20	2,5	50	50	"	1000	8	2,0	92,3	—	—	—	"

1. Прокаленный серпентин хлорируется лучше (пунктирные линии на фигурах), чем непрокаленный (сплошные линии на фигурах).

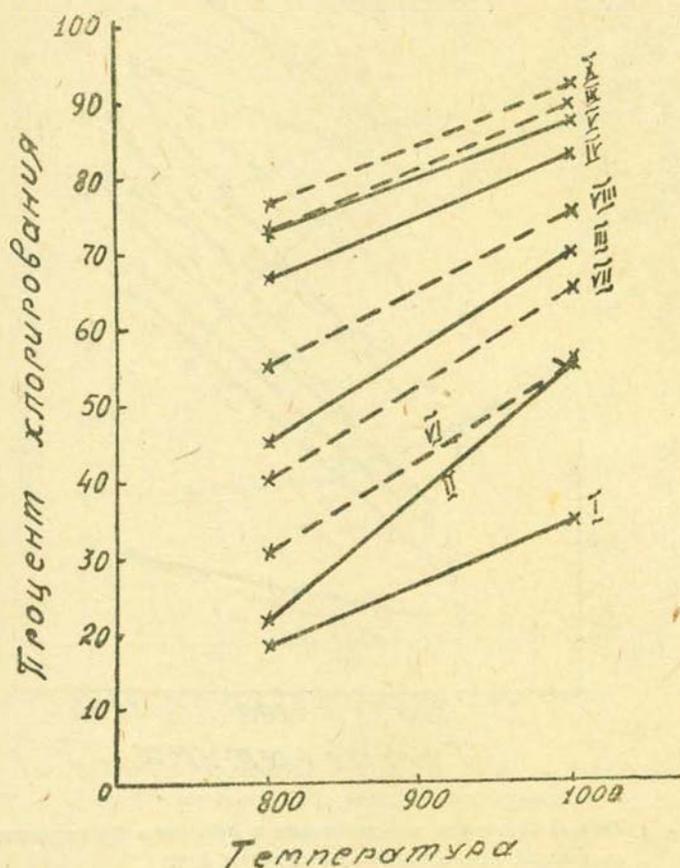
2. С увеличением экспозиции процент хлорирования повышается (фиг. 5).

3. Из отдельных компонентов, содержащихся в серпентине, лучше хлорируется окись магния; кремнезем хлорируется хуже (фиг. 4).

4. В отсутствие восстановителя проценты хлорирования низкие. С введением в шихту восстановителя—древесного угля, в зависимо-

сти от ее количества, проценты хлорирования резко повышаются (фиг. 6).

Дальнейшие опыты хлорирования были поставлены только с прокаленным серпентином, так как последний, как выше было пока-

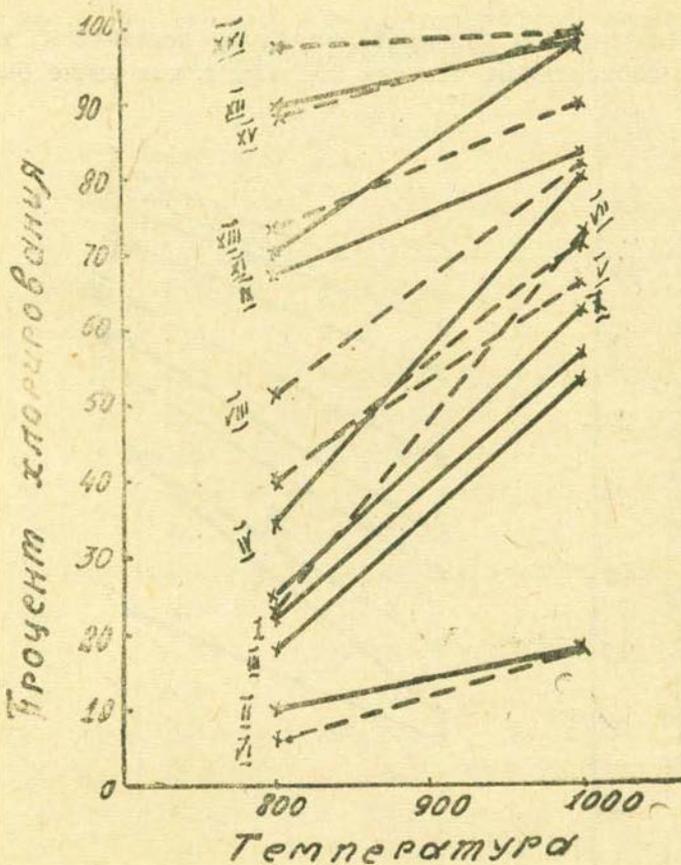


Фиг. 3. Общие проценты хлорирования.

I	непрокал. серп., 25% угля, экспоз. 0.5 ч.
II	" " " " " " 1.0 ч.
III	" " " " " " 2.0 ч.
IV	" " " 50% " " 1.0 ч.
V	" " " " " " 2.0 ч.
VI	" " " 25% " " 0.5 ч.
VII	" " " " " " 1.0 ч.
VIII	" " " " " " 2.0 ч.
IX	" " " 50% " " 1.0 ч.
X	" " " " " " 2.0 ч.

зано, по сравнению с непрокаленным серпентином, хлорируется лучше. Продолжительность хлорирования один час: дальнейшее повышение ее, как показано на фиг. 5, не оправдывает себя. В таблице 3 приведены результаты хлорирования серпентина в присутствии нефтяного и каменноугольного кокса.

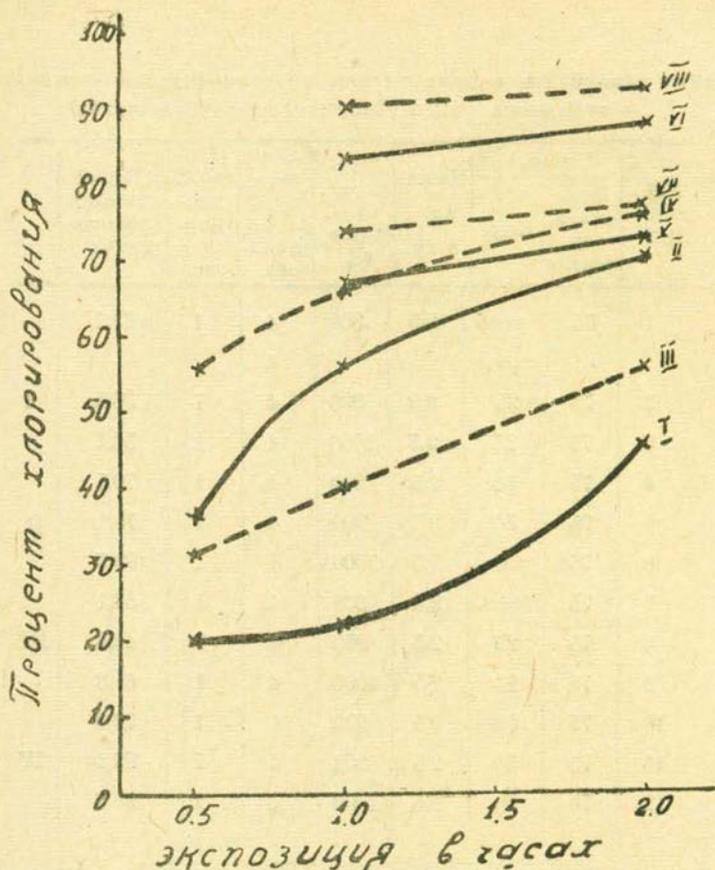
На основании данных таблиц 2 и 3 начерчены кривые на фиг. 7.



Фиг. 4. Общие проценты хлорирования и проценты хлорирования отдельных компонентов. Экспозиция 1 ч.

№	Условия	Общ. % хлорирования	Составляющие
I	непрокал. серп., 25% угля	общ. % хлорирования	
II	« « « « «	% хлорир.	SiO <sub>2</sub>
III	« « « « «	« «	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IV	« » « « «	« «	MgO
V	— « « « «	общ. % хлорирования	
VI	— « « « «	% хлорирования	SiO <sub>2</sub>
VII	— « « « «	« «	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
VIII	— « « « «	« «	MgO
IX	непрокал. « 50% «	общ. % хлорирования	
X	« « « « «	% хлорирования	SiO <sub>2</sub>
XI	« « « « «	« »	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
XII	« « « « «	« «	MgO
XIII	— « « « «	общ. % хлорирования	
XIV	— « « « «	% хлорирования	SiO <sub>2</sub>
XV	— « « « «	« «	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
XVI	— « « « «	« «	MgO

Из этих данных видно, что хлорирование серпентина в присутствии нефтяного кокса идет так же хорошо, как и в присутствии древесного угля (табл. 2). В присутствии 25% восстановителя кривая хло-



Фиг. 5. Кривые хлорирования в зависимости от экспозиции.

I	непрокал.	серп.,	25%	угля,	температура	800°
II	«	«	«	«	«	1000°
III	—	«	«	«	«	800°
IV	—	«	«	«	«	1000°
V	непрокал.	«	50%	«	«	800°
VI	«	«	«	«	«	1000°
VII	—	«	«	«	«	800°
VIII	—	«	«	«	«	1000°

рирования с нефтяным коксом (III) немного ниже, чем с древесным-углем (V), что объясняется большей активностью последнего (в связи с малым объемным весом и большей пористостью по сравнению с нефтяным коксом). В присутствии избытка восстановителя (50%) разницы в кривых хлорирования почти не наблюдается (кривые IV и VI), т.к. при избытке восстановителя фактор активности их практически сходит на нет.

Проценты хлорирования в присутствии каменноугольного кокса (кривые I и II), в отличие от предыдущих, ниже, что объясняется большой зольностью каменноугольного кокса.

В общем, с повышением температуры хлорирования и увеличением количества восстановителя в шихте, процент хлорирования по-

Таблица 3

Хлорирование серпентина в присутствии восстановителей—каменноугольного и нефтяного кокса (небрикетированная шихта)

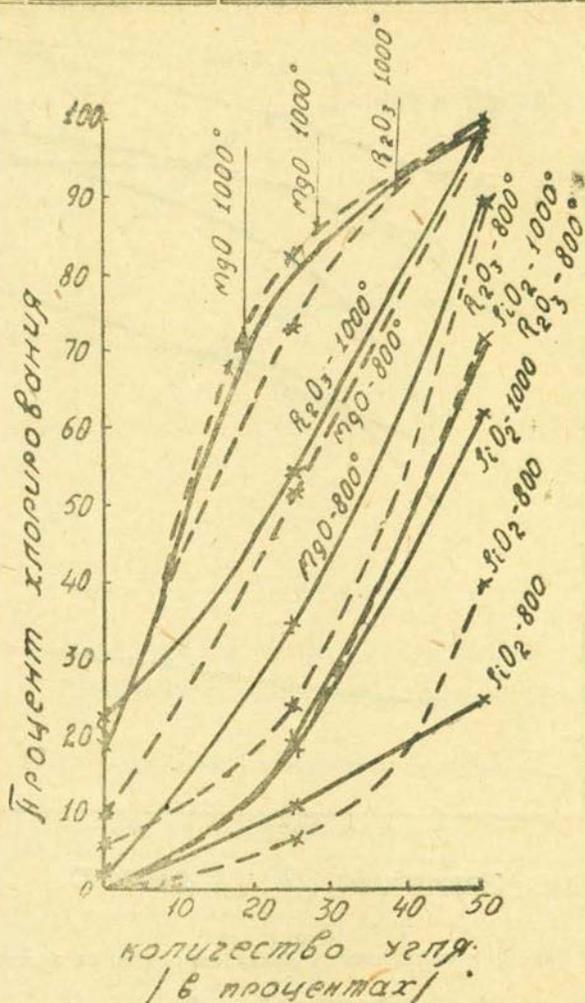
№№ п/п	Шихта, %		Навеска в гр.	Температ. хлорир. °С	Колич. пропущ. хлора в лит. рах	Продолж. хлорир. в час.	Общий процент хлорирова- ния	
	Прокален. серпентин	Кокс						
1	75	Камен. угольн.	2,5	800	4	1	32,1	
2	75	25	2,5	900	4	1	36,5	I
3	75	25	2,5	1000	4	1	54,7	
4	75	50	2,5	800	4	1	70,1	
5	75	50	2,5	900	4	1	75,4	II
6	75	50	2,5	1000	4	1	86,5	
7	75	Нефт.	2,5	800	4	1	37,1	
8	75	25	2,5	900	4	1	44,3	III
9	75	25	2,5	1000	4	1	63,8	
10	75	50	2,5	800	4	1	72,3	
11	75	50	2,5	900	4	1	80,4	IV
12	75	50	2,5	1000	4	1	91,8	

вышается, достигая максимума при 1000° и 50% восстановителя. Так при одночасовом хлорировании при 1000° в отсутствии восстановителя общий процент хлорирования едва достигает 15—19%. В присутствии 25% восстановителя, в тех же условиях прохлорировано:

Таблица 4

Хлорирование серпентина в зависимости от количества пропущенного хлора

№№ п/п	Ш и х т а, %		Навеска в гр.	Температура хлорирова- ния ° С	Продол- жительн. хлориро- вания в часах	Колич. про- пущ. хлора		Общий процент хлориро- вания
	Прокален. серпентин	Древес- ный уголь				В лит.	Во сколько раз больше теоритич.	
1	75	25	2,5	800	1	1,6	Теоритич	24,1
2	75	25	2,5	800	1	2,4	1,5	33,1
3	75	25	2,5	800	1	3,2	2,0	36,6
4	75	25	2,5	800	1	5,0	3,1	38,3
5	75	25	2,5	1000	1	1,6	теоритич	50,3
6	75	25	2,5	1000	1	2,4	1,5	59,4
7	75	25	2,5	1000	1	3,2	2,0	63,7
8	75	25	2,5	1000	1	5,0	3,1	64,6



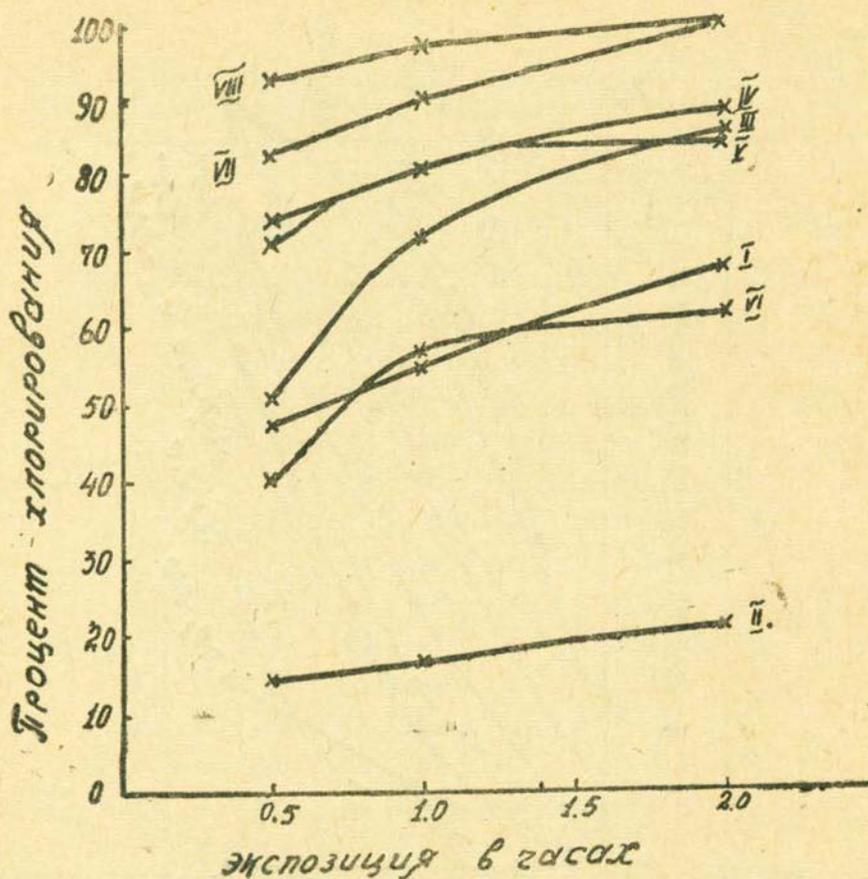
Фиг. 6. Кривые хлорирования в зависимости от количества угля.

при применении древесного угля 65,7%, нефтяного кокса 63,8% и каменноугольного кокса 54,7%, а в присутствии 50% восстановителя соответственно: 89,9%, 91,8% и 86,5%.

Для выяснения влияния количества пропущенного хлора на процесс хлорирования были поставлены соответствующие опыты. Для полного хлорирования всех компонентов, содержащихся в 100 гр прокаленного серпентина, необходимо 199—200 гр или 61 литр газообразного хлора. Опыты были поставлены с количеством хлора, соответствующим теоретически необходимому количеству, 1,5, 2 и 3,1-кратным количеством. Результаты приведены ниже.

На основании данных таблицы 4 начерчены кривые, нанесенные на фиг. 8.

Из приведенных данных следует, что избыток хлора в количествах до двухкратного от теоритического, заметно повышает процент хлорирования; дальнейшее увеличение его почти не влияет на выход.

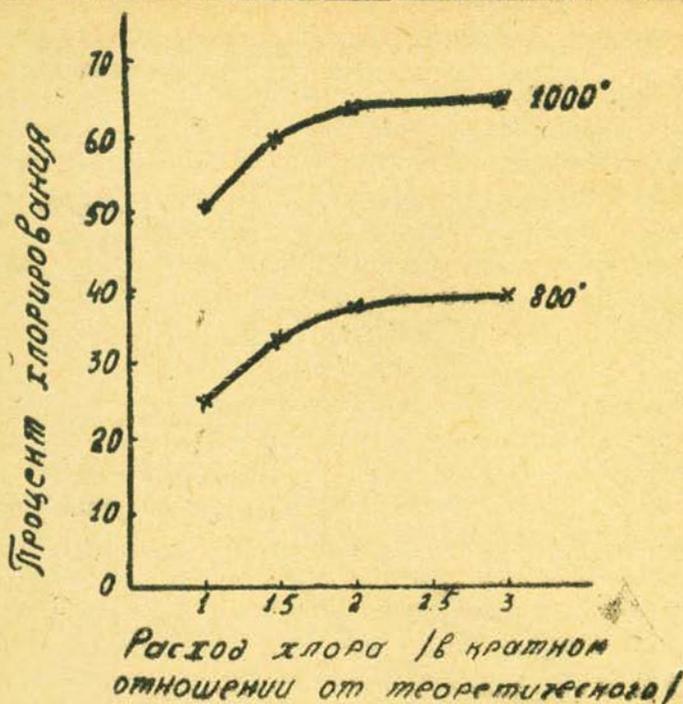


Фиг. 7. Кривые хлорирования в присутствии разных восстановителей

#### Опыты с брикетированной шихтой

На основании вышеприведенных опытов нами выведены оптимальные условия хлорирования серпентина как в отсутствие восстановителя, так и в его присутствии. С целью приближения условий хлорирования к производству были поставлены опыты также и с брикетированной шихтой. Преимущество последней состоит в том, что процесс хлорирования, благодаря применению брикетов, возможно осуществить в более крупных масштабах, что затруднительно при применении пылевидной шихты.

Для получения брикетов необходимо к шихте, состоящей из измельченного серпентина и восстановителя, добавить связующее и брикеты подвергнуть коксации. Ранее, при проведении работ по хлорированию окиси магния<sup>11</sup> и магнезита<sup>2</sup>, нами уже подробно были описаны условия получения брикетов и приведены результаты хлорирования их при применении разных связующих. При этом было доказано что 1,3-дихлорбутен-2 и кубовый остаток от него могут служить прекрасным связующим, взамен нефтяной или каменноугольной смолы. Брикет, состоящие из серпентина, восста-



Фиг. 8. Кривая хлорирования в зависимости от количества хлора.

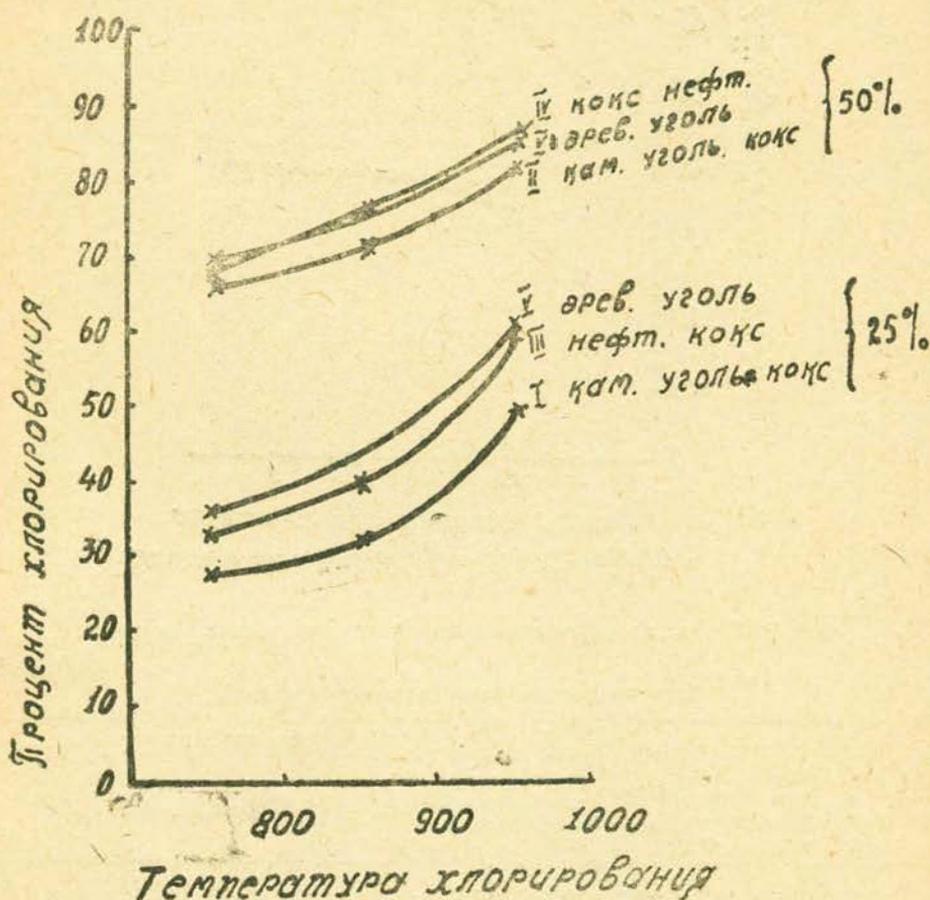
## Хлорирование брикетированной шихты

Таблица 5.

№ п/п	Шихта в %			Навеска в гр	Температура хлорир. °C	Продолж. хлорирования в ч.	Колич. пропущ. хлора в литр.	Процент хлорирования				Примечание
	Прок. при 750° серп.	Восстановитель	1,3-дихлорбутен-2					Общий	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
1	62,5	20,8	16,7	2,56	1000	0,5	2	48,1	14,3	51,3	74,1	Восстановитель древесный уголь
2	62,5	20,8	16,7	2,73	1000	1,0	4	55,3	16,7	71,6	80,7	
3	62,5	20,8	16,7	2,89	1000	2,0	8	68,1	21,2	95,6	98,3	
4	40,0	42,5	17,5	2,11	1000	0,5	2	71,1	40,5	82,3	92,1	
5	40,0	42,5	17,5	2,66	1000	1,0	4	80,9	57,2	89,6	96,6	Восстан. древесн. опилки
6	40,0	42,5	17,5	2,39	1000	2,0	8	84,0	62,2	100,0	100,0	
7	62,0	20,0	18,0	2,31	1000	1,0	4	52,3	13,1	69,3	78,7	
8	40,0	42,0	18,0	3,12	1000	1,0	4	78,1	51,3	87,3	95,0	

новителя и связующего—1,3-дихлорбутена-2, после коксация, наравне с достаточной твердостью, обладают и большой пористостью, что является крайне желательным для нормального процесса хлорирования. Преимущество 1,3-дихлорбутена-2, в качестве связующего, кроме дешевизны (отход производства СК) состоит в том, что в его молекуле содержится связанный хлор (56,8% по весу), который при

коксации брикетов и в процессе хлорирования выделяется в виде хлороводорода и хлора, способствующих хлорированию.



Фиг. 9. Кривые хлорирования в зависимости от экспозиции.

I	общий % хлорирования	древесный уголь	20,8%
V	"	"	42,5%
II	% хлорирования	SiO <sub>2</sub>	20,8%
III	"	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"
IV	"	MgO	"
VI	"	SiO <sub>2</sub>	42,5%
VII	"	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"
VIII	"	MgO	"

В табл. 5 приведены некоторые опыты с брикетированной шихтой.

На основании таблицы начерчены кривые (фиг. 9), показывающие зависимость общего процента хлорирования и процентов хлорирования отдельных компонентов от продолжительности опыта. Из этих данных видно, что брикетированная шихта хлорируется так же хорошо, как и не брикетированная. В брикетах, наряду с другими восстановителями, успешно можно применить также и древесные опилки.

## Хлорирование брикетированной шихты в наклонной печи

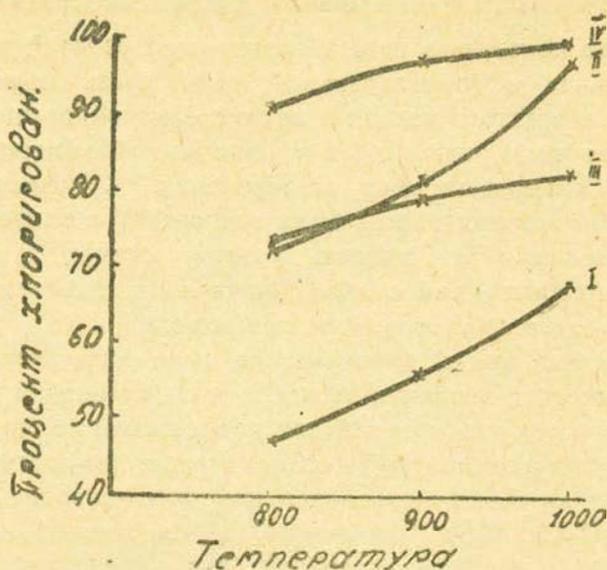
Как было показано в нашей предыдущей работе<sup>2</sup>, при хлорировании магнезита в горизонтальной печи часть образовавшегося плавленного хлористого магния в процессе хлорирования улетучивалась, а другая часть, оставшаяся в лодочке, обвалакивала брикеты; тем самым замедлялся темп хлорирования. С целью ускорения процесса хлорирования опыты были поставлены в наклонно стоящей печи; образовавшийся хлорид магния стекал с поверхности брикетов в приемник, тем самым обновляя их поверхность, вследствие чего процент хлорирования повышался.

Аналогичные опыты хлорирования были поставлены и с серпентином. Для этого в наклонно стоящую печь помещали реакционную фарфоровую трубку, в которой для поддержания брикетов от падения была установлена фарфоровая пористая диафрагма. К нижнему концу трубки был приспособлен приемник — кварцевая колбочка с отводной трубкой, через которую подавался хлор. Навеска коксовых брикетов вводилась в трубку над диафрагмой, печь включалась и через нижний кварцевый приемник пропускаться избыток хлора. Необходимая температура в печи достигалась через 30—45 минут. После 1,5-часового хлорирования печь выключалась, а пропускание хлора продолжалось до остывания печи. В процессе хлорирования образовавшийся плавленный хлористый магний стекал в приемник, а часть 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 поступившего в приемник плавленного хлористого магния. Ввиду застывания некоторого количества последнего в трубке, проценты хлорирования по конденсату получаются

Таблица 6

## Хлорирование брикетированной шихты в наклонной печи

№ п/п	Состав шихты для брикетов в %			Навеска брикетов в гр	Температура °С	Общий % хлорирования	% хлорирования MgO		Цвет остатка брикетов после хлорирования
	Прок. при 750° серп.	Древесн. угля	1,3-ди-хлорбутена—2				По плавл. MgCl <sub>2</sub>	По анализу остатка брикетов	
1	70,0	20,0	10,0	45,1	800	47,0	43,1	72,3	Темно-серый
2	70,0	20,0	10,0	43,6	900	55,9	46,9	81,3	Серый
3	70,0	20,0	10,0	51,3	1000	67,5	52,7	97,0	Кремовый
4	48,0	37,0	15,0	46,3	800	73,1	48,9	91,1	Серый
5	43,0	37,0	15,0	40,1	900	79,5	53,6	97,9	Кремовый
6	48,0	37,0	15,0	47,6	1000	82,9	56,9	100,0	Белый



Фиг. 10. Кривые хлорирования в наклонной печи.

I	общий % хлорирования, древесного угля	20%
III	" " " " " "	37%
II	% хлорирования MgO	20%
IV	" " " " " "	37%

пониженные, по сравнению с данными анализа. Результаты этих опытов приведены в таблице 6 и на фиг. 10.

Из приведенных данных видно, что по сравнению с предыдущими, выхода в наклонно поставленной печи более высокие.

Полученный таким образом плавленый безводный хлористый магний в среднем имеет следующий хим. состав:

1. Нерастворимый в воде остаток—3,56%,  
из коих 1,36% составляет углерод,  
0,73% — MgO,  
1,47% — SiO<sub>2</sub> и др.
2. Хлориды железа и алюминия—следы.
3. Хлорид кальция 0,90%
4. Хлорид магния 94,60%

При переплавке последнего возможно почти полностью отделить нерастворимый остаток; при этом содержание хлористого магния доходит до 98%. В остатке, после хлорирования, остается рыхлая масса, по хим. составу представляющая из себя почти чистый кремнезем (с некоторыми примесями углерода и хлорида магния). В зависимости от содержания углерода и от степени хлорирования серпентина, остаток имеет серый, кремневый или белый цвет. По грубо ориентировочным испытаниям остаток содержит большой процент активного кремнезема и, повидимому, с успехом может быть применен в адсорбционной технике, для обесцвечивания, в ряде отраслей промышленности (нефтяной, сахарной, маслобойной и т. д.).

Наряду с хлоридом магния, в процессе хлорирования, на стен-

ках фарфоровой трубки и вне его оседают хлориды железа, алюминия, хрома, никеля, кремния и др., которые возможно переработать путем их гидролиза, на соляную кислоту и окислы, или же отделить друг от друга фракционированием.

Для получения 1 тонны плавленного безводного хлористого магния приблизительно необходимо:

1. Серпентина непрокаленного—1,14 тонны, что при переводе на прокаленный составляет 0,88 т.	
2. Хлора (для полного хлорирования всех компонентов, содержащихся в серпентине, и 25% кремнезема).	1,42 т.
3. Древесного угля или (другого восстановителя)	0,30 т.
4. Связующее (1,3-дихлорбутен-2)	0,22 т.
Наряду с хлористым магнием при этом получают:	
1. Остаток хлорирования (активный кремнезем) около	0,26 т.
2. Хлориды железа, алюминия и др. около	0,20 т.
3. Четыреххлористый кремний	0,2—0,25 т.

Из вышеприведенного следует, что при хлорировании серпентина, хлор расходуется как для хлорирования окиси магния, так и для хлорирования других окислов. Получение плавленного хлористого магния из серпентина будет рентабельно только при условии использования также и других продуктов хлорирования (четыреххлористого кремния, хлоридов железа и алюминия, остатка хлорирования и др.). Для окончательного решения вопроса о рентабельности метода хлорирования серпентина необходимо проведение опытов в больших масштабах.

## Выводы

1. Проведен ряд опытов по хлорированию непрокаленного и прокаленного серпентина при температурах от 600° до 1000° как в отсутствие восстановителей, так и в их присутствии, с пылевидной и с брикетированной шихтой. Определены как общий процент хлорирования, так и проценты хлорирования отдельных компонентов, содержащихся в серпентине, в зависимости от: температуры и продолжительности хлорирования, состояния шихты (небрикетированная и брикетированная), вида восстановителя (древесный уголь, кокс, древесные опилки и др.), положения печи для хлорирования (горизонтально и наклонно поставленные), количества хлора.

3. В процессе хлорирования брикетированной шихты в наклонной печи в приемник стекает плавленный безводный хлористый магний, по химическому составу пригодный для получения из него магния методом электролиза.

4. Выявлена возможность применения отходных продуктов для хлорирования серпентина—древесных опилок—в качестве восстановителя и 1,3-дихлорбутена-2—в качестве связующего.

5. Для разрешения рентабельности метода получения плавного хлористого магния из серпентина методом хлорирования необходимо проведение опытов в крупных масштабах.

Ереванский Государственный Университет имени В. М. Молотова-Лаборатория аналитической и неорганической химии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян—Изв. АН Арм. ССР. Естеств. науки, № 4, 11, (1945).
2. М. В. Дарбинян—Изв. АН Арм. ССР. Естеств. науки, № 8, 25, (1946).
3. В. Ф. Белик—Ж. П. Х. XII, № 11, 1610 (1937).
4. E. C. Houston, H. S. Rankin—С. А. 7243<sup>6</sup>—(1942).
5. Д. М. Чижиков—Хлорный метод переработки полиметаллич. руд и концентратов. ОНТИ (1936).
6. А. Ф. Афанасьев—Тр. ВАМИ, № 11—12, 8 (1935).
7. а) Н. Heraldson—Zbl. d. Mineral. Geol. und Paläont. Abt. A. № 9, 297 (1928).  
б) W. Yander u. Y. Wuhrer—Z. anorg. allg. Ch. 226, 225 (1936).  
в) R. Brandenburg—Ам патент 2210842, С. А. 587<sup>7</sup>— (1941).  
г) R. Brandenburg—Mining J. (Phoenix Ariz) 24, 10, 2—3, (1940).
- 8) А. С. Бережной—Ж. П. Х. XIII, № 6, 803 (1940).
9. П. П. Будников и А. С. Бережной—Успехи Химии, XV, № 5, 527 (1946).
- 10 В. Эйтель—Физ. химия силикатов. ОНТИ—Химтеорет, 172 (1946).
11. М. В. Дарбинян, С. Г. Шекоян и Р. У. Погосян—Изв. АН Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 48 (1946).

#### Մ. Վ. Դարբինյան

### ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ՓՆՏՐՈՒՄ II ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ. ՍԵՎԱՆԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

#### Ե Զ Ր Ա Կ Ա Ց Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն Ն Ե Ր

1. Կատարված են նախապես շիկացրած և ոչ շիկացրած սերպենտինի քլորացման մի շարք փորձեր 600—1000<sup>0</sup>-ում, վերականգնեցնող նյութի ներկայությունը և բացակայությունը, փոշիացրած և բրիկետացրած շիկատայի հետ:

2. Որոշվել են ինչպես քլորացման ընդհանուր տոկոսը, այնպես էլ սերպենտինում եղած բաղադրիչ մասերի քլորացման տոկոսը, կախված՝ քլորացման ջերմաստիճանից, փորձի տևողությունից, շիկատայի վիճակից (ոչ բրիկետացրած և բրիկետացրած), վերականգնիչի տեսակից (փայտածուխ, կոքոս, փայտի թեփ և այլն), քլորացման վառարանի դիրքից (հորիզոնական և թեք դրված), քլորի քանակից:

3. Թեք դրված վառարանում, բրիկետացրած շիկատայի քլորացման ընթացքում ընդունարան է հոսում հալված անջուր մագնեզիումի քլորիդը, որն իր փոխակալ կազմով պիտանի է նրանից էլեկտրոլիտիկ եղանակով մետաղական մագնեզիումի ստացման համար:

4. Հայտնաբերված է արտադրութեան որոշ թափթիուկների կիրառման հնարավորութիւնը սերպենտինի քլորացման ժամանակ, այն է՝ փայտի թեփը որպես վերականգնեցնող՝ ածուխի փոխարեն և 1,3-դիքլորբուտեն—2-ը—որպես կապակցող նյութ:

5. Սերպենտինից քլորացման եղանակով հալված մագնեզիումի քլորիդի ստացման պիտանիութիւնը վերջնականապես որոշելու համար անհրաժեշտ է կատարել նաև մեծ մասշտաբի փորձեր:

M. V. Darbinian

## Investigations on the Treatment Methods of Serpentine

### Second Information.

#### Chlorination of Sevan Serpentine

#### S u m m a r y

1. A series of chlorination experiments of previously heated and non—heated serpentine are carried out at 600—1000° C. The experiments are performed with powdered and bricked schidit, in both the presence and absence of reducing agent.

2. In the course of chlorination the general percentage, as well as that of the component parts of serpentine chlorination, are determined with reference to the: chlorination of temperature, duration of the experiment, condition of the schidit (non-bricked and bricked), kind of reducer (charcoal, sawdust etc.), position of the chlorination furnace (horizontally and vertically placed), amount of chore.

3. During the chlorination of bricked schidit in vertically placed furnaces the molten dehydrated magnesium chloride flows into the receptacle. The chemical composition of the latter is such that it enables to obtain metallic magnesium by electrolytic way.

4. The possibility of the application of the by-products during the chlorination of serpentine, viz. sawdust as reducing (instead of coal) and 1,3—dichlorbutene—2 as connecting agents is revealed.

5. To determine the applicability in manufacture of the molten magnesium chloride obtained from serpentine, by chlorination it is necessary to carry out experiments on a larger scale.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкян

**Разложение сплава магний-висмут водой  
 Сообщение 1.**

Систему магний-висмут подробно исследовал Грубе (1); он констатировал существование интерметаллического соединения  $Mg_3Bi_2$  (висмутид магния) и разложение последнего в воздухе в порошок черного цвета. По Тамману и Ругенбеку (2), образование черного порошка при разложении интерметаллического соединения влагой является результатом выделения более благородного металла в виде тонкого металлического порошка. Зайт и Кубошевский (3) определили теплоту образования висмутита магния. Эндо и Мориоко (4) исследовали коррозию сплава, содержащего до 8% висмута, в дистиллированной воде, в 0.1 N растворе хлористого натрия и в морской воде.

Мы задались целью более подробно исследовать как процесс разложения вышеупомянутого сплава водой, так и полученные при этом продукты.

Разложение сплава магний-висмут производилось в воздухе, во влажной атмосфере воздуха и кислорода (в эксикаторе над водой), и, наконец, водой при нагревании.

Испытуемые сплавы готовились (из металлов марки „Кальбаум“) в железной лодочке в атмосфере водорода. Для получения более однородного продукта полученные сплавы—после измельчения вторично сплавлялись. Навески висмутовых сплавов помещались во влажной атмосфере воздуха в течение четырех месяцев, затем продукты разложения сушились до постоянного веса ( $Mg(OH)_2$  выдерживает, не разлагаясь, высушивание при  $100^\circ$ ) и определялась прибавка в весе. Результаты помещены в таблице 1.

Таблица 1

№	Состав сплава в %		Атомное соотнош. металлов в сплаве		% $Mg_3Bi_2$ в сплаве (теорет.)	Ожид. прибав. в весе при по- лучении $Mg(OH)_2$ и $Bi_2O_3$ из $Mg_3Bi_2$ в %	Получ. прибав- ка в ве- се в %	Избыток магния и висмута в сплаве в %	
	Mg	Bi	Mg	Bi				Mg	Bi
1	7,15	92,85	2	3	47,09	14,77	14,06	—	51,64
2	10,42	89,59	1	1	70,08	21,39	21,94	—	29,92
3	14,73	85,27	3	2	100	30,55	26,57	—	—
4	18,90	81,10	2	1	95,28	29,10	28,79	4,72	—
5	25,88	74,12	3	1	86,59	26,43	25,09	13,41	—
6	31,76	68,24	4	1	80,16	24,49	22,14	19,84	—

Навески третьего сплава (с атомным соотношением компонентов 3:2) в течение четырех месяцев были выдержаны во влажной атмосфере кислорода и в воздухе. Привес в первом случае, в среднем, оказался 31,29%, а во втором случае 17,76% и 17,60%.

Навески тех же висмутовых сплавов на водяной бане в течение двух часов обрабатывались водой, продукты разложения сушились до постоянного веса и определялись прибавки в весе. Последние помещены в таблице 2.

Таблица 2

№ пп	Состав сплава в %		Атомное соотнош. металлов в сплаве		Ожид. при- бавка в ве- се при полу- чении Mg(OH) <sub>2</sub> и Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> в %	Полученная прибавка в весе в % средн.		Цвет полученно- го продукта (из- мельченного)	
	Mg	Bi	Mg	Bi		% Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> в сплаве (теорет.)			
1	7,15	92,85	2	3	47,09	14,77	5,70 6,60 22,33	5,65	Темн. зел. Зел. желт.
2	10,42	98,59	1	1	70,08	21,39	22,06 28,84	22,18	Желт. с зел. оттенком
3	14,73	85,27	3	2	100	30,55	28,60 28,11	28,72	Желт. с зел. оттенком
4	18,90	81,10	2	1	95,28	29,10	28,07 26,33	28,09	Желт. зел. Зел. с ж. оттен. Желт. зел.
5	25,88	74,12	3	1	86,59	26,43	26,46 30,68	26,38	Грязно-зелен. Зел. желтый
6	31,76	28,24	4	1	80,16	24,49	31,56	31,12	Зеленый

Продукты разложения сплавов магний-висмут во влажной атмосфере воздуха имели темнокоричневый цвет, а при разложении водой, при нагревании и после сушения продуктов разложения сплава, в зависимости от состава сплава, от зеленого до желтого цвета (табл. 2). В сплавах, содержащих избыток висмута, в продукте разложения видны черные частички, представляющие из себя порошок металлического висмута. Продукт разложения Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> в воздухе имел черный цвет.

Сравнивая прибавки в весе при обработке сплава магний-висмут водой и при разложении во влажной атмосфере воздуха, мы наблюдаем пониженный привес первого сплава при обработке водой. Это может быть объяснено следующим образом: вследствие большого избытка висмута для полного разложения сплава требуется больше времени. Повышенный привес последнего сплава (табл. 2) указывает на то, что при нагревании небольшая часть свободного магния также растворяется.

В таблицах 1 и 2 приведены содержание (теоретическое) ин-

терметаллического соединения в сплавах и ожидаемые прибавки в весе\* в случае превращения магния в гидроокись, а висмута в трехокись. Сравнивая ожидаемые и полученные прибавки в весе при разложении испытанных висмутовых сплавов во влажной атмосфере воздуха и водой при нагревании, видим, что они практически совпадают, в особенности при разложении сплавов во влажном воздухе. Наблюдаемые факты говорят о том, что при разложении сплавов магний-висмут в указанных условиях в реакцию вступает, в основном, интерметаллическое соединение, при чем более электроотрицательный компонент превращается в гидроокись, а более электроположительный—в окись. Во влажной кислородной атмосфере образуются те же соединения.

В воздухе продуктами разложения тех же сплавов являются водород, металлический висмут и гидроокись магния; например, для сплава, состав которого соответствует интерметаллическому соединению, теоретически требуется прибавка в весе 20,79%; при наших опытах, как было показано в начале работы, привес двух образцов оказался равным 17,76% и 17,60% (тот же сплав во влажной атмосфере воздуха тоже дал уменьшенный привес, табл. 1).

Аналогичные явления нами констатированы при исследовании разложения сплавов магний-олово (5) и магний-свинец водой (6).

Водой висмутид магния разлагается по уравнению:  $Mg_3Bi_2 + 6H_2O \rightarrow 2Bi + 3Mg(OH)_2 + 3H_2$ . Трехокись висмута образуется из  $Bi(OH)_3$ , которая с отщеплением воды переходит в  $Bi_2O_3$ .

Механизм образования  $Bi_2O_3$  при разложении сплава Mg—Bi во влажном воздухе подлежит дальнейшему исследованию.

Таблица 3

№ пп	Сплав и атомное соотнош. металлов	День взвешив.	Привес в %			День взвешив.	Привес в %			День взвешив.	Привес в %			Привес в %	Составл. теоретич. привеса в %
			Привес в %	Составл. теоретич. привеса в %	Привес в %		Составл. теоретич. привеса в %	Привес в %	Составл. теоретич. привеса в %		Привес в %	Составл. теоретич. привеса в %			
1.	Mg—Sn 2 1	10	15,16	31,17	19	17,81	35,47	33	19,57	38,50	50	21,62	43,06	—	—
2.	Mg—Pb 2 1	5	30,95	94,30	11	32,34	98,53	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	Mg—Bi 3 2	5	16,74	54,73	11	17,73	58,02	18	18,23	59,63	27	18,57	60,88	41	18,65 61,06
4.	Mg—Sb 3 2	5	0,16	0,47	11	0,25	0,78	18	0,41	1,21	27	0,56	1,66	41	0,85 1,93

Нами поставлены также опыты, характеризующие скорость разложения сплавов (по составу соответствующих интерметалличе-

\* При всех расчетах вес выделившегося водорода не учтен.

ким соединениям) магний-олово, магний-свинец, магний-сурьма и магний-висмут во влажной атмосфере. Полученные результаты (табл. 3, рис. 1) показывают, что скорость разложения убывает в

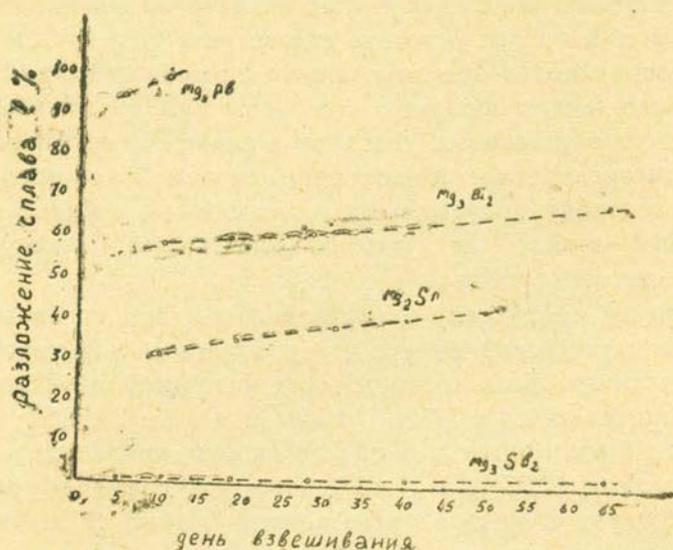


рис. 1

порядке  $Mg-Pb, Mg-Bi, Mg-Sn, Mg-Sb$ . В течение десяти дней  $Mg_2Pb$  полностью разлагается и выделившийся свинец превращается в окись, а  $Mg_3Bi_2$  разлагается больше чем на половину.

### Выводы

1. Конечными продуктами разложения сплава магний-висмут во влажной атмосфере воздуха и при обработке водой на водяной бане являются: водород, гидроксид магния, окись висмута.

2. Сплав магний-висмут в воздухе распадается на гидроксид магния, водород и металлический висмут.

3. При разложении сплавов магний-висмут в вышеуказанных условиях с водой, в основном реагирует интерметаллическое соединение.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Grube—Zbl. I. Стр. 1406 (1906); Z. E. Chem. B. 40 (1934).
2. G. Tammann u. R. Röhrenbeck—Zeit. anorg. u. allg. Chem., B., 223, 288 (1935).
3. W. Seifh u. O. Kubaschewski—Zbl. II, 3723 (1937).
4. H. Endo u. S. Morioka, Zbl. II, стр. 4098 (1937).
5. А. Г. Канканян—Неопубликованная работа.
6. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 63 (1946).

## Ա. Գ. ԿԱՆԿԱՆՅԱՆ

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ՎԻՍՄՈՒՏ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՅՔԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ  
ԱՌԱՋԻՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ  
Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա հաղորդման մեջ բերվում են զանազան բաղադրություն մագնեզիում-վիսմուտ միահալույթների ջրով քայքայման հետազոտության արդյունքները: Միահալույթների քայքայումը տարված է հետևյալ պայմաններում: 1. Խոնավացրած օդում: 2. Օդում: 3. Խոնավ թթվածնի մթնոլորտում: 4. Ջրով (տաքացնելու դեպքում): Արված են ներքո բերված կրակացությունները:

1. Վիսմուտի մագնեզիումական միահալույթները խոնավացրած օդում քայքայվելիս կամ ջրային բաղնիքի վրա ջրով մշակելիս ու ջուրը գոլորշիացնելուց հետո վիսմուտը վերածվում է օքսիդի:

2. Նույն միահալույթներն օդում մնալիս նույնպես քայքայվում են, այս դեպքում վիսմուտն անջատվում է մետաղական փոշու վիճակով:

3. Մագնեզիում-վիսմուտ միահալույթների քայքայման դեպքում ջրի հետ հիմնականում սեղանում է մագնեզիումի վիսմուտիդը ( $Mg_3Bi_2$ ):

A. G. Kankanian

Decomposition of Magnesium-Bismuth Alloys by Water  
First Information

## S u m m a r y

The present article deals with the results of the decomposition by water of the various compositions of magnesium-bismuth alloys. The decomposition of alloys is studied under the following conditions:

1. In moistened atmosphere. 2. In the air. 3. In humid oxygen atmosphere. 4. In water (when heated).

The following are the conclusions drawn from the above:

1. The magnesium alloys of the bismuth when decomposed in humid atmosphere, or treated with water over the water bath (and after drying up the water) the bismuth is transformed into oxide.

2. The same alloys when left in the air, are also decomposed, and in this case, the bismuth is separated in the form of metallic powder.

3. In the event of decomposition of the above-mentioned alloys the inter-metallic compound ( $Mg_3Bi_2$ ) reacts mostly with water.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкаян

Разложение сплава магний-свинец водой  
Сообщение III

Настоящее сообщение посвящено исследованию скорости образования окиси свинца при разложении сплава магний-свинец водой, в зависимости от упругости паров воды и температуры.

Опыты разложения указанного сплава водой велись: 1. во влажном воздухе; 2. во влажной атмосфере кислорода, в присутствии и отсутствии углекислого газа, 3. во влажном воздухе, в присутствии углекислого газа, аммиака и следующих солей:  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$  и  $NaNO_3$ .

Методика работы: один грамм грубоизмельченного сплава равномерным слоем расстилался в неглубокий стаканчик-бюкс с площадью дна  $12,56 \text{ см}^2$ . Стаканчик помещался в небольшой эксикатор с краном, над водой, крышка эксикатора укреплялась при помощи зажима. Затем эксикатор опускался в термостат таким образом, чтобы вода полностью покрывала крышку. После того как температура эксикатора приравнивалась к температуре термостата, кран закрывался. При разложении сплава водой выделяется водород; поэтому спустя 20—30 минут на копившийся водород выпускался.

При работе с солями мы намеревались вокруг каждой частицы сплава во влажном воздухе создать слой раствора электролита. Для достижения этого испытываемая соль измельчалась и просеивалась через сито, имеющее 6400 отверстий на  $\text{см}^2$ . Соли бралось: 1 гр  $KCl$  на 19 гр сплава; остальные соли—в эквивалентных количествах. Сплав и соль быстро смешивались на бумаге и тщательно встряхивались в стеклянной банке, чтобы частицы сплава окутывались солью; для опыта из приготовленной смеси навеска также бралась в 1 гр.

Состав испытанного сплава соответствовал интерметаллическому соединению  $Mg_2Pb$ .

Известно, что при окислении свинца, в зависимости от толщины оксидной пленки, появляются окраски побежалости; это обстоятельство в значительной мере облегчало установление времени появления окиси свинца, появлению которой предшествовала серебристо-серая окраска (чередование окрасок при разложении сплава магний-свинец во влажном воздухе заслуживает особого исследования,

т. к. это явление на свинцовом порошке и в присутствии гидроокси-магния не исследовано).

По истечении 5—10 минут после появления серебристо-серой окраски, во многих очагах появляется желто-оранжевый цвет окиси свинца; одновременно наблюдается, что вся масса разложившегося сплава имеет желтый оттенок. Цвет нижележащих слоев разложившейся массы явно указывает на образование окиси свинца, в чем можно убедиться опрокидыванием содержимого стаканчика-бюкса, что является результатом влияния дифференциальной аэрации<sup>1</sup>. Последняя имеет место вследствие того, что образующаяся порошкообразная масса во влажной атмосфере уплотняется и не со всех сторон соприкасается с воздухом. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2 (см. также рис. 1 и 2).

Таблица 1

№ № п. п.	t	P H <sub>2</sub> O	Время образования окиси свинца					
			Воздух		Кислород		Воздух+NH <sub>3</sub>	
			ч.	м.	ч.	м.	ч.	м.
1.	20	17,535	7	15	8	10	5	45
2.	25	23,756	4	40	6	20	4	20
3.	30	31,824	4	—	5	30	3	20
4.	35	42,175	3	20	4	40	2	25
5.	40	55,324	2	30	3	40	1	30
6.	45	71,88	1	40	2	20	—	55

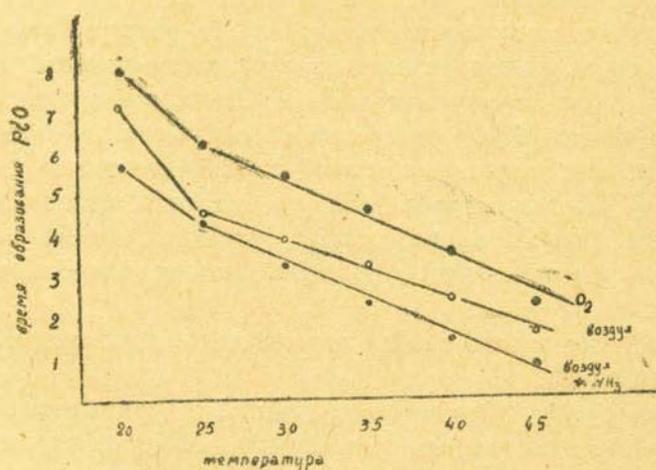


Рис. 1

Таблица 2

№	t	P H <sub>2</sub> O	Время образования							
			Сплав KCl		Сплав NH <sub>4</sub> Cl		Сплав NaNO <sub>2</sub>		Сплав Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	
			M. M.		M. M.		M. M.		M. M.	
			ч.	м.	ч.	м.	ч.	м.	ч.	м.
1.	25	23,756	5	55	4	50	6	5	3	5
2.	30	31,824	2	40	2	50	4	25	2	20
3.	35	42,175	2	10	2	35	2	45	1	55
4.	40	55,324	1	45	1	50	2	20	1	35
5.	45	71,88	1	15	1	20	1	35	1	5
6.	50	92,51	—	50	1	5	1	10	—	55

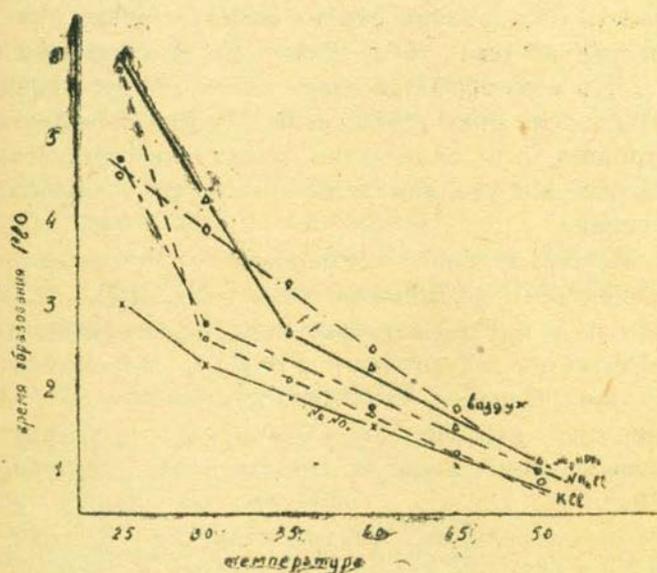


Рис. 2

Эти данные показывают определенную закономерность, а именно: с повышением температуры и упругости паров воды скорость коррозии—образования окиси свинца при разложении сплава магний-свинец в испытанных условиях увеличивается.

Отдельные данные имеют сравнительно небольшое значение, т. к. они могут меняться с изменением степени измельчения сплава, с изменением навески, быстроты охлаждения сплава при приготовлении и других факторов. В литературе отмечены факты увеличения степени коррозии с увеличением температуры и относительной влажности. По Тиняеву и Мяхову<sup>2</sup>, увеличение относительной

Известия 4—3

влажности вызывает большую степень коррозии, чем увеличение температуры. Возможно, что это имеет место и в нашем случае. Но этот вопрос подлежит проверке, тем более, что коррозия порошкообразного свинца очень мало изучена; кроме того, в нашем случае, со свинцовым порошком постоянно смешана гидроксид магния.

Результаты, помещенные в табл. 1 (рис. 1), показывают ускоряющее влияние аммиака на скорость образования окиси свинца. Влияние дифференциальной аэрации, главного фактора коррозии свинцового порошка, в случае влажной кислородной атмосферы не так эффективно. Поэтому скорость образования окиси свинца в этих условиях пониженная. При высокой концентрации кислорода возможны также пассивации свинца.

На трех кривых (рис. 1) явно виден перелом при температуре  $25^{\circ}$ . Начиная с этой точки, ускоряющее действие увеличения упругости водяных паров и температуры на скорость образования окиси свинца не так заметно, как при температурах  $20-25^{\circ}$ . Подобные переломы получены также при исследовании влияния различных солей на скорость образования окиси свинца; только они происходят при температуре  $30^{\circ}$  (см. табл. 2, рис. 2). Эти данные также явно показывают, что если абсорбционным слоем вокруг свинцовых частичек (получающихся при разложении  $Mg_2Pb$  водой) является раствор электролита, то вследствие увеличения электропроводности жидкостной пленки увеличивается и скорость коррозии—образования окиси свинца.

Из испытанных солей наименьшее ускоряющее действие на коррозию свинцового порошка оказывает  $Na_2HPO_4$ , что объясняется образованием на аноде нерастворимого фосфата свинца. При  $NaNO_3$  на аноде образуется растворимый  $Pb(NO_3)_2$ , не замедляющий процесса коррозии. Среднее положение кривых при  $NaCl$  и  $NH_4Cl$  объясняется тем, что на аноде получается хлористый свинец, заметно растворяющийся в воде. Произведение растворимости  $PbCl_2$  равно  $2,4 \cdot 10^{-4}$ .

Весьма замечательным фактом является то, что в атмосфере, обогащенной углекислым газом, подавляется не только процесс образования окиси свинца, но и процесс разложения  $Mg_2Pb$  (см. сообщения I и II'). Опыты были поставлены во влажной атмосфере, состоящей из 1)  $20\% CO_2 + 80\%$  воздуха, 2)  $10\% CO_2 + 90\%$  воздуха, 3)  $20\% CO_2 + 80\% O_2$ ; при температуре  $40^{\circ}$ . При этой температуре, при разложении испытанного сплава магний-свинец во влажном воздухе появляется  $PbO$  через 2,5 часа (см. табл. 1), а в присутствии углекислого газа, после семичасового выдерживания сплава в указанных условиях сплав даже не разложился и не разбух. Больше того, при комнатной температуре положение не изменилось и через сутки.

В литературе есть указание об ускоряющем<sup>3</sup> и о замедляющем<sup>4,5</sup> действии углекислого газа на коррозию. Эванс,<sup>6</sup> на основании

результатов, полученных Бауером и Шикором сообщает, что когда количество углекислоты больше, то процесс коррозии металла (свинца) замедляется и наоборот, а по его собственным данным коррозия свинца в присутствии углекислого газа не ускоряется более или менее значительно.

Подавляющее действие углекислого газа на разложение может объясниться образованием защитной пленки.

### Выводы

Исследована скорость образования окиси свинца при разложении  $Mg_2Pb$  влагой в зависимости от упругости паров воды и температуры, в следующих условиях: 1. во влажном воздухе, 2. во влажной атмосфере кислорода, в присутствии и отсутствии углекислого газа, 3. во влажном воздухе, в присутствии а) аммиака, б) углекислого газа, 4. во влажном воздухе, в присутствии следующих солей:  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$  и  $NaNO_2$ .

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Во всех случаях скорость образования окиси свинца увеличивается с увеличением упругости паров воды и температуры.

2. Скорость образования окиси свинца наибольшая во влажном воздухе в присутствии аммиака и наименьшая во влажной атмосфере кислорода.

3.  $Mg_2Pb$  во влажной атмосфере воздуха и кислорода, обогащенной углекислым газом, не разлагается.

4. Скорость образования окиси свинца наибольшая во влажном воздухе, присутствии  $NaNO_2$  наибольшая и наименьшая при  $Na_2HPO_4$ .

Химический Институт Академии Наук Арм. ССР.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Канкян—Изв. Ан. Арм. ССР, Естеств. науки, № 8-63 (1946).
2. З. Н. Тиняев и И. В. Мяхов—Коррозия и Борьба с ней, т. V, № 3-4, 44 (1939).
3. В. О. Крениг—Коррозия металлов (1938).
4. W. H. Vernon—Trans. Faraday Soc., 31, 1694 (1935).
5. Г. В. Акимов—Теория и методы исследования коррозии металлов, стр. 153 (1946).
6. Ю. Р. Эванс—Коррозия, пассивность и защита металлов, стр. 498 (1941).
7. Эванс Ю. Р.—Коррозия металлов, стр. 131 (1932.)

### Ա. Վ. Տանխանյան

## ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՅԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

ԵՐՐՈՐԴ ՀԱՂՈՐՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված է խոնավ ատմոսֆերայում մագնեզիում-կապար միա-  
հալույթի (որի բաղադրությունը համապատասխանում է  $Mg_2Pb$  միջմե-  
տաղական միացությանը) քայքայումից առաջացած կապարի օքսիդի գո-  
յացման արագության կախումը ջերմաստիճանից և ջրի գոլորշիների ճնշ-  
չումից հետևյալ պայմաններում՝ 1. խոնավ օդում: 2. Խոնավ թթվածնի

ատմոսֆերայում անխաթթու գազի ներկայութեամբ և բացակայութեամբ: 3. Նոնավ օդում՝ ամիակի ներկայութեամբ և անխաթթու-գազի ներկայութեամբ: 4. Նոնավ օդում՝ կալիումի քլորիդի, ամոնիումի քլորիդի, նատրիումի նիտրատի և նատրիումի հիդրոֆոսֆատի ներկայութեամբ:

Փորձերից ստացված տվյալների հիման վրա արված են ներքոբերված հղբակացութունները.

1. Վերահիշյալ բոլոր դեպքերում կապարի օքսիդի գոյացման արագութունը ջերմաստիճանի և ջրի գոլորշիների ճնշման բարձրացման դեպքում թաց բարձրանում է:

2. Կապարի օքսիդն ամենից արագ գոյանում է խոնավ օդում՝ ամիակի ներկայութեամբ, ամենից դանդաղ՝ խոնավ թթվածնի ատմոսֆերայում:

3. Մագնեզիում-կապար միահալույթն անխաթթու գազով հարստացված խոնավ օդի կամ թթվածնի ատմոսֆերայում չի քայքայվում:

4. Կապարի օքսիդը խոնավ օդում ամենից արագ գոյանում է նատրիումի նիտրատի ներկայութեամբ, ամենից դանդաղ՝ նատրիումի հիդրոֆոսֆատի ներկայութեամբ:

A. G. Kankanian

## Decomposition of Magnesium-Lead Alloy by Water

### Third Information

### S u m m a r y

It is investigated in humid atmosphere the dependence of the rate of lead-oxide formation on the decomposition of magnesium-lead alloys (the composition of which corresponds to  $Mg_2Pb$  inter-metallic compound) from the temperature and under the pressure of water-vapour. This investigation is carried out under the following conditions:

1. In humid air 2. In humid oxygen atmosphere, both in the presence and absence of carbon dioxide. 3. In humid air, in the presence of a) ammoniac and, b) carbon dioxide. 4. In humid air, in the presence of potassium chloride, ammonium chloride, disodium orthophosphate and sodium nitrate.

The data obtained from the above experiments have led to the following conclusions:

1. In all the above-mentioned cases the rate in the formation of lead oxide goes parallel to the rise of temperature and water-vapour pressure.

2. In humid air, under the action of ammoniac, the rate of lead oxide formation is speediest, whilst it is lowest in humid oxygen atmosphere.

3. Magnesium-lead alloy is not decomposed in humid or oxygen atmosphere enriched with carbon dioxide.

4. In the presence of sodium nitrate the rate of lead oxide formation is speediest, whilst it is lowest in the presence of disodium orthophosphate.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канканин

**Разложение сплава магний-олово водой**

**Сообщение I**

Нами изучено разложение водой сплавов магний-свинец (1) и магний-висмут (2). Поэтому исследование разложения сплава магний-олово водой приобретает определенный интерес как для объяснения механизма разложения испытуемого сплава и характера полученных продуктов, так и для установления общих закономерностей при разложении бинарных магниевых сплавов водой.

В 1905 году Грубе (3), Курнаков и другие (4) подробно изучили систему Mg-Sn и твердо установили существование интерметаллического соединения, станида магния ( $Mg_2Sn$ ).

В 1926 г. Юм-Розери (5) показал, что в указанном сплаве существуют двойные молекулы  $Mg_4Sn_2$ . Станид магния он относит к электровалентным соединениям (6).

Определена также теплота образования станида магния (7,8). Ендо и Мариока (9) исследовали коррозию сплавов Mg-Sn, содержащих до 8% олова, в дистиллированной воде, в 0,1 N раствора NaCl и в морской воде.

Грубе и Курнаков, описывая свойства сплава магний-олово указывают, что последний в воздухе распадается в черный порошок, состоящий по Грубе из гидроокиси магния и закиси олова.

Факт разложения  $Mg_2Sn$  на воздухе констатирован также Тамманом и Ругенбеком (10), а Юм-Розери сообщает о полном разложении указанного сплава водой. Продукт разложения по последнему автору представляет смесь металлического олова, гидроокиси магния и олова. Факт образования гидрида олова ( $SnH_2$ ) при разложении сплава Mg-Sn водой упомянутыми авторами не был констатирован.

Для целей нашего исследования сплавы различных составов приготавливались в атмосфере водорода. Все эти вещества стально-синего цвета и легко измельчаются; при действии на эти сплавы разбавленной соляной кислотой олово выделяется в виде губчатой массы и всплывает на поверхность жидкости. После сушки в эксикаторе или нагревании без доступа воздуха эта масса дает комки, которые можно измельчать до тончайшего порошка.

Разложение больших навесок сплава водой при нагревании производилось в приборе, описанном нами ранее (11).

Сплав разлагался в атмосфере водорода. Полученный гидрат улавливался насыщенным раствором сервокислого серебра и количество олова определялось микро-иодометрически, который по Коренману (12) дает хорошие результаты. Продукт разложения сплава Mg-Sn водой представляет черную массу. При действии разбавленной соляной кислоты черный цвет (SnO) исчезает и остается металлическое олово. Результаты вышеописанных опытов приведены в таблице.

Таблица 1

№ п. п.	Состав сплава в %		Количество $Mg_2Sn$ в сплаве (теорет.) в %	Количество свободного магния в сплаве в %	Количество получ. $SnH_4$ на 100 гр. сплава в микрограм.	Количество $SnH_4$ на грамм Mg входящий в состав $Mg_2Sn$	Колич. $SnH_4$ на гр. Mg (общего)
	Mg	Sn					
1	15	85	51.60	—	50	3.33	3.33
2	30	70	98.70	1.30	92	3.07	3.07
3	40	60	84.45	15.55	101	4.13	2.52
4	50	50	70.54	29.55	117	5.72	2.34
5	58	42	59.20	40.80	101	5.87	1.74
6	65	35	49.32	50.68	45	2.86	0.7

*Примечание:* данные, помещенные в столбце пятом, являются средними из трех опытов.

Полученные данные указывают на то, что во первых, очень незначительная часть олова превращается в гидрид; во вторых, в процессе образования гидрида олова участвует не только магний, входящий в состав интерметаллического соединения, но также свободный магний, о чем отчетливо говорят возрастающие значения данных, характеризующих количество гидрида на гр. магния, входящего в состав станида магния.

Данные, характеризующие количество гидрида на гр. магния (общего) в сплаве указывают, что количество гидрида обусловлено не абсолютным количеством магния в сплаве, а той частью, которая растворяется, т. е. количеством образовавшегося водорода. Эти понижающие значения указывают также на то, что чем больше количество магния в сплаве, тем меньшая его доля растворяется. Аналогичное явление наблюдалось нами при рассматривании прибавки в весе, при разложении сплавов Mg-Sn водой (табл. 2).

Магний, связанный с оловом в виде  $Mg_2Sn$ , растворяется целиком (табл. 2). Растворение свободного магния облегчается благодаря образованию микро-элементов Mg— $Mg_2Sn$ , но так как  $Mg_2Sn$  водой быстро разлагается, то поэтому растворение свободного магния практически прекращается. Этим и нужно объяснить сравнительно низкий выход гидрида при разложении последнего сплава водой, в котором количество свободного магния хотя и велико, но вследствие

того, что отношение числа молекул  $Mg_2Sn$  и атомов магния низко, он остается нерастворенным.

Для определения прибавки в весе при разложении сплава магний-олово водой, навески сплава обрабатывались водой на водяной бане, избыток воды выпаривался и остаток высушивался до постоянного веса. Продукты разложения всех сплавов представляют из себя порошок черного цвета. Прибавки в весе определены также при разложении тех же сплавов в атмосфере влажного воздуха. В этих условиях навески сплавов были выдержаны в течение четырех месяцев. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ по пор.	Mg Атомное соотнош. Sn металлов в сплаве		Процентное содержание металлов в сплаве		Количество $Mg_2Sn$ в сплаве (теоретич.) в %	Ожидаемый привес при полуц. $Mg(OH)_2$ и $SnO$ и $Mg_2Sn$ в %	Прибавка в весе в % (среднее из 3 опытов)	Прибавка в весе на гр. Mg (общего) в %	Прибавка на гр. Mg выход. в состав $Mg_2Sn$ .	Привес при разложении сплава в атмосфере влажн. воздуха в %	Избыток металлов в сплаве, в %	
	Mg	Sn	Mg	Sn							Mg	Sn
1	1	2	9,24—90,71	31,58	15,86	15,83	1,71	1,71	8,08	—	68,42	
2	1	1	17,01—82,94	58,48	28,35	28,92	1,70	1,70	15,30	—	41,52	
3	2	1	29,07—70,93	100,0	50,21	49,65	1,71	1,71	47,14	—	—	
4	3	1	33,06—61,93	87,32	43,84	57,30	1,49	2,26	40,92	12,68	—	
5	4	1	45,54—54,46	76,76	38,55	51,02	1,12	2,29	36,10	23,22	8	

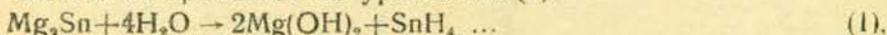
Если предположить, что в третьем сплаве весь магний находится в виде станида магния, в первом и во втором сплавах есть избыток олова, а в четвертом и пятом сплавах избыток магния, и что при разложении сплава Mg-Sn водой реагирует только интерметаллическое соединение с образованием гидроокиси магния и моноокиси олова, то прибавки в весе должны были бы соответствовать значениям, помещенным в столбце 5 табл. 2. Сравнивая эти цифры с фактическими прибавками в весе (столбец 6) замечаем, что при первых трех сплавах они совпадают, а при последних сплавах прибавка в весе больше ожидаемой. Последнее обстоятельство указывает на то, что растворяется также свободный магний, при чем, чем больше процент его в сплаве, тем меньшая часть его растворяется, что наглядно видно из цифр, характеризующих прибавки в весе для одного гр. магния (общего), а также из приведенного ниже расчета.

Если бы весь магний в четвертом сплаве превратился в  $Mg(OH)_2$ , а олово в  $SnO$ , то прибавка в весе должна была быть равной 63,11%. Станид магния полностью разлагается и дает привес на 43,84%. Следовательно, от растворения свободного магния получено привеса 13,46% вместо 19,27%, что составляет 69,85%. Таким же образом рассчитав процент растворения свободного магния в пятом сплаве, по-

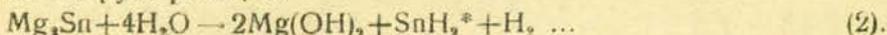
лучаем 35,30%. Аналогичное явление нами констатировано при исследовании разложения сплава Mg-Pb водой. Тожественность закономерностей выхода гидрида олова и прибавки в весе при разложении сплава магний-олово водой при нагревании указывает на то, что действительно, образование гидрида непосредственно связано с растворением магния, т. е. с количеством выделяющегося водорода.

Прибавки в весе для тех же сплавов, полученные во влажном воздухе, помещены в столбце 9 табл. 2. Прибавки в весе при первых двух сплавах ниже ожидаемых. При последних они близко подходят к ожидаемым.

Из вышесказанного понятно, что при разложении сплава Mg—Sn с водой реагирует, в основном, станид олова. Ничтожный выход гидрида олова дает основание полагать, что разложение станида магния не протекает по уравнению (1).

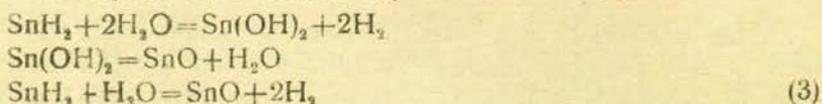


тем более, что  $\text{SnH}_4$  водой не разлагается. Поэтому считаем возможной вторую реакцию



$\text{SnH}_4$  образуется в результате гидрирования молекул  $\text{SnH}_2$  атомарным водородом:  $\text{SnH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SnH}_4$ ; а потому, как уже было отмечено, выход  $\text{SnH}_4$  обусловлен количеством образующегося водорода.

Нами наблюдается, что моноокись олова образуется также при разложении сплава магний-олово водой в отсутствие кислорода.  $\text{SnO}$  образуется из гидроокиси олова, которая при соприкосновении со щелочами (каковой в нашем случае может служить  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) легко переходит, особенно при нагревании, в темную, безводную  $\text{SnO}$ . В отсутствие кислорода  $\text{SnO}$  может образоваться по уравнению:



Наконец, большая часть  $\text{SnH}_2$ , разлагаясь, выделяет олово в виде тонкого порошка. Последний, в зависимости от условий разложения сплава, частично или полностью превращается в  $\text{SnO}$ .

### В ы в о д ы

1. При разложении сплава Mg—Sn водой, при нагревании в атмосфере водорода, образуются:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , Sn,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnH}_4$  и  $\text{H}_2$ . При обработке сплава водой (на водяной бане) олово, входящее в состав станида магния, полностью превращается в окись (табл. 2).

2. Если сплав, кроме интерметаллического соединения, содержит также свободный магний, то благодаря образованию микроэлементов Mg— $\text{Mg}_2\text{Sn}$ , часть его также растворяется, при чем тем больший процент свободного магния в сплаве и тем меньшая его доля растворяется.

\* Кремниевые и германиевые аналоги  $\text{SnH}_2$  получены и изучены (13 и 14).

3. Предложен вероятный механизм образования гидрида олова и SnO при разложении сплава Mg—Sn водой в отсутствие кислорода.

Ереванский Государственный Университет им. В. М. Мологова.

Лаборатория неорганической химии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Канкян.—Изв. АН Арм. ССР. № 8, 63, (1946).
2. А. Г. Канкян.—Изв. АН Арм. ССР. № 4, 49 (1947).
3. G. Grube—Zeit. anorg. Chem. 46, 77 (1905).
4. Н. С. Курнаков и другие—Zeit. anorg. u. allg. Chem. 46, 177 (1905).
5. W. Hume-Rothery и другие—Zbl. I. 295. (1926).
6. W. Hume-Rothery—Zbl. I. 594 (1939); C. A. 4025 (1938).
7. O. Kubaschewski и A. Walter—Zbl. II. 3677 (1939).
8. И. А. Коршунов—ЖОХ, т. 10, 2087 (1940).
9. H. Endo и S. Morioka—Zbl. II, 4098 (1937).
10. G. Tammann и Röhrenbeck—Zeit. anorg. u. allg. Chem., 223, 288 (1935).
11. А. Г. Канкян—Науч. тр. Ереванского Госунта, № 12. (1940).
12. И. М. Коренман—ЖПХ., X, т. VI, 1037 (1935).
13. P. Royen и R. Schwarz—Zeit. für. anorg. u. allg. Chem., 215, 268 (1933).
14. P. Royen и R. Schwarz—Zeit. für. anorg. u. allg. Chem., 211, 412 (1933); 215, 295 (1935).

#### Ա. Կ. Քանխանյան

### ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱՆԱԳ ՄԻԱՀԱԼՈՒՅՅԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԶՐՈՎ

#### ԱՌԱՋԻՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

#### Ս. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա հաղորդման մեջ ամփոփված են մագնեզիում-անագ միահալույթի ջրով քայքայման այն ուսումնասիրության արդյունքները, որոնց նպատակն է եղել՝ 1. Պարզել անագի հիդրիդի ( $\text{SnH}_2$ ) ելքը և նրա կախումը միահալույթի մեջ եղած մագնեզիումի քանակից; 2. Տալ անագի հիդրիդի գոյացման հավանական մեխանիզմը; 3. Պարզել միահալույթում եղած միջմետաղական միացություն (մագնեզիումի ստանիդի— $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) քայքայման և անագի մոնոքսիդի գոյացման մեխանիզմը; 4. Պարզել միահալույթում եղած մագնեզիումի (բացի  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) լուծման չափն ու մեխանիզմը:

Ուսումնասիրությունից պարզվել է հետևյալը՝

1. Անագի հիդրիդի ելքը պայմանավորված է լուծված մագնեզիումի քանակով (անջատված ջրածնի քանակով) և ոչ թե նրա պարունակությունը միահալույթի մեջ:

2. Եթե միահալույթը բացի միջմետաղական միացությունից բաղադրության մեջ ժանող մագնեզիումից պարունակում է նաև ազատ մագնեզիում, ապա վերջինը միկրոդոզերի ( $\text{Mg-Mg}_2\text{Sn}$ ) գոյացման շնորհիվ նույնպես լուծվում է. ըստ որում, որքան մեծ է մագնեզիումի քանակը միահալույթի մեջ, այնքան նրա փոքր ստղոսն է լուծվում:

3. Միջմետաղական միացություն մեջ մտնող անաղբ մասամբ կամ լրիվ վերածվում է մոնօքսիդի՝ նայած թե միահալույթն ինչ պայմաններում է ջրով քայքայվում:

4. Տրված է անաղբի հիդրիդի և անաղբի մոնօքսիդի դոյացման հավանական մեխանիզմը:

A. G. Kankanian

## Decomposition of Magnesium-Tin Alloy by Water

First Information

### S u m m a r y

The present article sums up the results of studies on the decomposition by water of the magnesium-tin alloys. The object of these investigations has been:

1. To find out the outlet of tin hydride and show its dependence on the amount of the magnesium found in the alloy.
2. To give the probable mechanism of tin hydride formation.
3. To unfold the mechanism of tin monoxide formation as well as of the decomposition of the inter-metallic compound ( $Mg_2Sn$ ).
4. To reveal the degree and mechanism of the solution of free magnesium (except  $Mg_2Sn$ ) found in the alloy.

These investigation have made clear:

1. That the yield of tin hydride is conditioned on the amount of dissolved magnesium (on the amount of separated hydrogen) and not on the contents of the latter.
2. In the alloy, besides having the magnesium which forms part of the intermetallic compound, contains also free magnesium, the latter thanks to the formation of microcouples is also dissolved; according to which the more is amount of magnesium in the alloy, the lesser becomes the percentage of its dissolution.
3. The partial or complete conversion of tin (forming part of the composition of the inter-metallic compound) into monoxide depends of the conditions in which the decomposition by water of the magnesium-tin alloy are carried out.
4. The probable mechanism of tin monoxide and tin hydride formations.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. Манвелян

**Получение муллита из золы тквибульского угля**

Применяемый в больших количествах в промышленных предприятиях Армении тквибульский уголь содержит в себе много золы (12—50%), почти не имеющей применения. Только один из ереванских комбинатов ежедневно выбрасывает несколько десятков тонн золы.

Примерный химический состав золы комбината приведен в таблице 1.\*

Таблица 1

Цех а	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+CaS	MgO	R <sub>2</sub> O	С
А	31,08	43,18	7,43	0,35+1,28	сл.	сл.	15,85
	29,78	42,36	6,94	—	сл.	сл.	14,88
В	30,58	40,70	7,65	0,75+0,64	сл.	сл.	16,98
	29,63	43,60	6,75	2,95+1,09	сл.	сл.	16,05

Как видно из этой таблицы зола из обоих цехов имеет почти одинаковый химический состав. Разница в том, что зола цеха В находится частично в спекшемся, а зола цеха А, в основном, в обожженном состоянии.

Содержание окиси алюминия колеблется в пределах 29,8—31,0%, а окиси кремния—43—45%.

Проведенные опыты показали, что кальций частично присутствует в виде окиси, а частично—в виде сульфида (CaS).

Так как окись кальция, по производственным данным, отрицательно действует на качество муллитового огнеупора, нами были поставлены опыты на удаление ее из золы.

Поставленные опыты показали, что в результате обработки золы в течение 20—30 минут 2%-ым раствором соляной кислоты

\* Все анализы проведены нами.

от 75 до 80% кальция (пересчет на окись) переходит в раствор, а сера выделяется в виде сероводорода. Количество добавляемой кислоты рассчитано, исходя из содержания CaO и CaS в золе.

Результат обработки золы приведен в табл. 2.

Таблица 2

Зола цехов	Выход CaO в %/о	Переход $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ в раств. в %/о
А	75—80	2—2,5
В	35—40	2—2,7

Как видно из табл. 2, при обработке золы 2%-ым раствором соляной кислоты одновременно с CaO извлекается также в пределах от 2 до 2,5% окись алюминия и железа.

В табл. 3 приведен химический состав сырья, полученного после обработки золы соляной кислотой.

Таблица 3

Зола	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	С
цеха А	30,15	46,40	6,10	0,45	Не обн.	Не обн.	16,90
	30,00	45,95	5,89	0,40	Не обн.	Не обн.	16,25
цеха В	29,85	46,60	5,05	0,85	Не обн.	Не обн.	17,05
	29,64	46,85	5,35	1,25	Не обн.	Не обн.	16,95

Из табл. 3 видно, что вредные примеси—CaO, MgO,  $K_2O$  в полученных после обработки соляной кислотой образцах почти отсутствуют.

После получения указанных результатов были проведены опыты в более крупном масштабе с целью подтверждения данных, приведенных в табл. 3.

Образец золы, в количестве 2 кгр, был измельчен и просеян через сито, имеющее 144 отв. на  $cm^2$ ; затем он был обработан 2%-ым раствором соляной кислоты при отношении Т:Ж=1:3 без нагревания. После получасового размешивания раствор был отфильтрован, остаток двукратно промыт чистой водопроводной водой (промывной воды было примерно один литр).

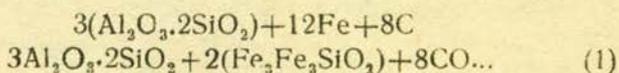
Полученный материал имел следующий состав:

Таблица 4

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	CaO	MgO	С
29,85	45,99	5,73	Не обн.	0,42	Не обн.	16,35

При сравнении таблиц 1 и 4 видно, что, действительно, при обработке измельченной золы 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ой соляной кислотой окись кальция, в основном, переходит в раствор и получаемый материал почти освобождается от CaO, вредно действующего на процесс кристаллизации муллитового плава.

Полученный после солянокислотной обработки материал был брикетирован с рассчитанным количеством железных опилок, с учетом железа, содержащегося в материале. Общее количество железа, необходимое для образования ферросилиция при получении муллита, было рассчитано по предлагаемой нами реакции:



Вообще, в производстве муллита, при получении качественных муллитовых брусьев, нельзя одновременно получить доброкачественный ферросилиций; это объясняется, видимо, тем, что высокопроцентные сплавы ферросилиция при температуре образования муллитового расплава разлагаются, вследствие чего повышается упругость паров кремния, которые, попадая в расплав муллита, понижают качество последнего. Следовательно, для предупреждения указанного нежелательного процесса необходимо при расчете шихты исходить из такого состава ферросилиция, который являлся бы устойчивым при температуре муллитового расплава.

Таким является ферросилиций, содержащий 15—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> кремния.

Удельный вес полученного нами ферросилиция колеблется от 6,7 до 7,0, который по диаграмме Ш. Бедея почти соответствует ферросилицию с 15—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> содержанием кремния.

Шихта в количестве 500 гр, состоящая из 275 гр измельченной до 30 меш. золы и 225 гр железных опилок, без прибавления восстановителя, была брикетирована калориметрическим прессом в виде таблеток длиной 1,0—2,0 см. Полученные указанным способом брикеты были подвергнуты плавке в электрической дуговой печи при силе тока 60—80 амп. и при напряжении между электродами 40—70 вольт. Спустя 10—15 минут после получения жидкого плава печь выключалась, и для медленного застывания расплавленной массы последняя сверху покрывалась приблизительно 10 см слоем измельченной золы. Через 24 часа слой золы удалялся и образовавшийся при плавке шихты муллит отделялся от тяжелого ферросилиция. Застывший муллитовый плав представлял из себя темновато-серо-черную массу с кристаллической структурой. В таблице 5 приведен ее химический состав. Для наглядности из полученной массы был приготовлен шлиф и изучен под микроскопом. В основном масса была кристаллическая. В ней были видны игольчатые удлиненные кристаллы муллита. Рис. рис. 1 и 2 представляют из себя микрофотографию полученного нами муллита.

Таблица 5

Химический состав муллита, полученного при плавлении золы, очищенной от окиси кальция

Ц е х а	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Сумма
А	70,34	27,02	1,95	0,25	Не обн.	Не обн.	99,56
В	71,02	28,35	1,05	0,15	Не обн.	Не обн.	100,57

Приведенные в табл. 5 данные ясно показывают, что путем плавления золы тквибульского угля без прибавления восстановителя и без особых процессов переработки можно получить высокоглиноземистую массу состава типа муллита (теоретический состав муллита 28,17% SiO<sub>2</sub> и 71,83% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Единственным крупным недостатком применения золы тквибульского угля в качестве сырья для получения муллита является большое содержание в ней окиси кремния, которая требует значительной добавки железа для превращения ее в ферросилиций. Так, для получения одного килограмма муллита вышеприведенного состава требуется приблизительно 1,91 кгр железных опилок; при этом получается примерно 2,4 кгр 10—15% ферросилиция.

Для уменьшения количества образующегося ферросилиция, при составлении шихты взамен железа нами был взят высокожелезистый тихвинский боксит, химический состав которого приведен в табл. 6.

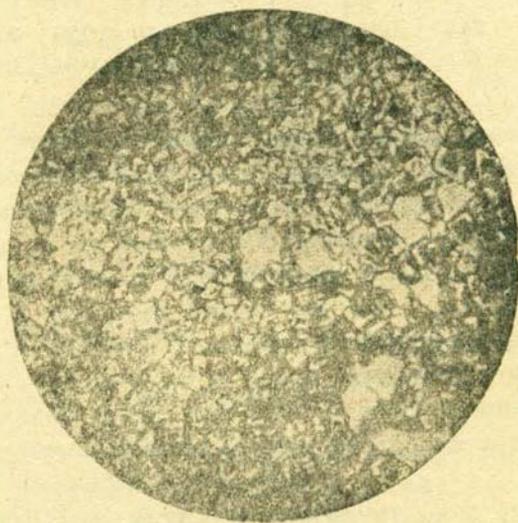
Таблица 6

Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Естествен.	10,15	1,50	54,85	19,25	1,25	0,35
Прокален.	11,62	1,71	62,40	22,98	1,43	0,41

Компоненты шихты, состоявшей из 258 гр золы, 250 гр боксита (прокаленного) и 2 гр кокса, были измельчены в отдельности и просеяны сквозь сита в 30 меш., затем смешаны и брикетированы при помощи калориметрического пресса в виде таблеток так же, как и в случаях шихты из одной золы. Опыты были проведены по вышеописанному методу. В табл. 7 приведен химический состав муллита, полученного плавлением шихты „зола-боксит“.



Кристаллы муллита Микрофото  
№ 1. Вертикальное сечение. Увелич. 80 раз.



Кристаллы муллита Микрофото  
№ 2. Горизонтальное сечение. Увелич. 80 раз.

Таблица 7

Цех	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Сумма
А	73,25	23,40	0,55	2,55	0,15	Не обн.	99,90
В	71,80	25,84	0,38	2,08	0,20	Не обн.	100,30

Как видно из этой таблицы, после плавления золы с высокожелезистыми бокситами при отношении 1:1 получается высокоглиноземистый синтетический огнеупор с малым содержанием вредных примесей. При получении одного кгр муллита вышеуказанного состава получается примерно 0,23 кгр 10–15%-го ферросилиция. Следовательно, по сравнению с ферросилицием, количество полученного муллита почти в 4,5 раза больше, что представляет большой промышленный интерес.

В табл. 8 приведен химический состав двух образцов производственных муллитов.

Таблица 8

Страны	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Сумма
СССР	74,60	20,70	0,90	3,10	0,10	0,20	0,40	100,00
США	73,43	20,53	0,97	3,37	0,10	0,24	1,44	100,08

При сравнении данных, приведенных в таблицах 5 и 7 с данными, приведенными в табл. 8 видим, что полученные нами как из чистой золы, так и из шихты „зола-боксит“ муллиты по своему составу почти соответствуют муллитам, получаемым на производствах.

Из вышеизложенного следует что вполне возможно получить муллитовый огнеупор как из чистой золы, так и из смеси золы и высокожелезистого боксита.

Необходимо добавить также и то, что золу приходится обрабатывать раствором соляной кислоты, если содержание окиси и сульфида кальция переходит предел допустимости для муллитового огнеупора.

Применение золы тквибульского угля в муллитовом производстве может иметь большое техническое значение: во-первых, зола является отбросом производства; во-вторых, она содержит около 15% углерода, который почти достаточен для восстановительных процессов в муллитоплавильных печах; в третьих—на-половину отпадают транспортировка боксита и всякие другие расходы, связанные с переработкой сырья.

### В ы в о д ы

1. Изучен состав золы тквибульского угля, получаемой в виде отброса на одном из заводов Еревана. Установлено, что она содер-

жит в себе достаточные количества окиси алюминия и восстановителя, необходимые для плавки высокоглиноземистого синтетического материала.

2. Установлено, что при обработке золы 2%-ым раствором соляной кислоты делается возможным получение материала, содержащего небольшой процент окиси кальция, вредно действующей на процесс кристаллизации муллитового плава. При малом содержании окиси кальция в золе обработка последней соляной кислотой не является необходимой.

Контрольными опытами установлено, что при обработке золы 2%-ым раствором соляной кислоты получается приемлемый в муллитовом производстве материал.

3. Предложена общая реакция образования муллита из каолинового ангидрида.

4. Установлено, что при применении золы на получение муллита не требуется кокса для восстановительных реакций во время плавки. При этом на килограмм муллита получается 2,40 кгг низкокачественного ферросилиция с уд. весом 6,70 и 7,00. Полученный плав по своему составу является высокоглиноземистым и подходит к теоретическому составу муллита.

5. Для уменьшения в процессе плавки количества образующегося ферросилиция была составлена шихта „зола-боксит“ с применением высокожелезистого боксита. При плавке шихты „зола-боксит“ в отношении 1:1 с незначительным прибавлением кокса получается плав, по своему составу почти соответствующий составу муллита, получаемого в муллитовых производствах из боксита.

## Մ. Գ. Մանվելյան

### ՍՈՒՆԻՏԻ ՍՏՄՈՒՄԸ ՏՂՎԻՐՈՒԼԻ ԲԱՐԱՄԻՒ ՍՈՒՐԻՑ

#### Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կատարված են մի շարք փորձեր Տղվիրուլիի ածխից առաջացած մոխրից մուլլիտի ստացման ուղղութեամբ: Տղվիրուլիի ածխի մոխիրը մեծ քանակութեամբ ստացվում է որպես թափթփուկ մեր դործարաններում. փորձերը ցույց են տվել, որ նա պարունակում է 30 %-ի չափ ալյումինիումի օքսիդ և մոտ 15% ածխածին, որը շատ կարևոր է հալման ընթացքում վերականգնման պրոցեսներ տանելու համար (աղյուսակ 1): Երբ մոխիրը պարունակում է մուլլիտի արտադրութեան համար վտանգավոր սահմանից ավելի կալցիումի օքսիդ, այդ դեպքում անհրաժեշտ է մոխիրը մշակել 20%-ոց աղաթթվի լուծույթով, որով կալցիումի օքսիդի պարունակութունն ստացված մատերիարում 80%-ով պակասում է (աղյուսակներ 2 և 3): Խառնելով մանրացրած մոխիրը երկաթի մանրույքի հաշված քանակի հետ կալորիմետրի ճնշիչի օգնութեամբ պատրաստվել են 2—3 խորանարդ սանաթիմարանոց բրիկետներ, որոնք էլեկտրական աղեղնային վառարանում

ենթարկվել են համան 40—70 V և 80 A հոսանքի տակ: Հավածքը դան-  
գաղ սառեցնելու նպատակով հոսանքի անջատումից հետո նա ծածկվել է  
մոխրի 10 սմ շերտով և այդ դրությամբ պահվել 24 ժամ, որից հետո հանվել  
և գատվել է ֆերրոսիլիցիումից ու հետագոտվել ինչպես միկրոսկոպիկ,  
նույնպես և մակրոսկոպիկ (միկրոֆոտո 1): Քիմիական բաղադրությունը բեր-  
ված է 5 աղյուսակում: Ստացված արդյունքները միանգամայն հաստատում  
են, որ Տղվիրուլիի ածխի մոխրի մշակմամբ կարելի է ստանալ ալյումինի-  
ումի օքսիդի բարձր պարունակությամբ մատերիալ, որը համարյա մոտե-  
նում է մուլլիտի տեսական պարունակությանը: Մաքուր մոխրի կիրառումն  
այն բացասական կողմն ունի, որ յուրաքանչյուր կիր մուլլիտի մասսայի  
ստացման հետ միասին ստացվում է մոտ 2,4 կիրո ցածրորակ ֆերրոսիլիցի:  
Որպեսզի ստացված մուլլիտի քանակը մի քանի անգամ գերակշռի ֆերրո-  
սիլիցիումին, պատրաստել ենք «մոխիր-բոքսիտ» շիխտա՝ կիրառելով մե-  
ծաքանակ հրկաթ պարունակող բոքսիտ (աղյուսակ № 6): Այս շիխտայի  
հալումից յուրաքանչյուր կիրո մուլլիտի մասսայի դիմաց ստացվել է 0,24  
կիրո ցածրորակ ֆերրոսիլիցի, այսինքն 10 անգամ ավելի քիչ, քան առաջին  
գեպքում: 7 աղյուսակում բերված է մեր ստացած մուլլիտի անալիզը:

ՍՍՌՄ-ում և ԱՄՆ-ում բոքսիտներից արտադրական եղանակներով ստաց-  
ված մուլլիտների անալիզները միանգամայն հաստատում են, որ Տղվիրուլիի  
ածխի մոխրից կարելի է ստանալ որակավոր մուլլիտ: (Աղյուսակ 8):

Տղվիրուլիի ածխի մոխրի կիրառումը մուլլիտի արտադրության հա-  
ճար ունի մեծ նշանակություն.

ա) նա հանդիսանում է արտադրության թափթփուկ և գտնվում է  
մուլլիտի գործարանի մոտ:

բ) Պարունակում է համան պրոցեսում անհրաժեշտ ածխածնի հա-  
մարյա բավարար քանակ:

գ) Կիսով չափ կրճատվում են փոխադրական և այլ ծախսեր:

Այս աշխատանքով առաջին անգամ մեր կողմից փորձեր է կատարված  
ածխի մոխրը կիրառելու մուլլիտի արտադրության ուղղությամբ:

M. G. Manvelian

## The Obtaining of Mullite from the Ash of the Tghvibouly Coal

### S u m m a r y

A series of experiments are carried out to obtain mullite through the application of Tghvibouly coal ash. The latter as offals of production is obtained in large amounts. The experiments have revealed that it contains nearly 30% aluminium oxide and approximately 15% carbon which is very important in smelting for the reduction process (see table 1). If the ash contains an excessive amount of calcium oxide—dangerous for the production of mullite—it is necessary to treat the ash with a 2% solution of hydrochloric acid. As a result, the content of calcium oxide in the substance formed is decreased by 80% (see tables 2 and 3). Mixing powder ash with a definite amount of iron dust and by the aid of calorimetric press we have prepared bricks, each 2—3

cubic centimetres, which undergo smelting in radial electric furnaces under 40—70 volts and an 80 amp. current. To freeze the smelting slowly we cover it, after cutting the current, with a 10 cm. layer of ash and keep it in this condition for 24 hours. Then we take it out, separate the ferrosilicate and examine it microscopically as well as macroscopically (see microphoto 1). Its chemical composition is shown in table 5. The results obtained reveal at the same time that by submitting Tghvibouly ash to a chemical treatment a substance rich in aluminum oxide can be yielded which is nearly equal to the theoretic composition of mullite. The application of pure ash has the disadvantage that nearly 2,4 kgs. of ferrosilicate of inferior quality are formed out of every kilogram of mullite mass.

By applying bauxite containing a great quantity of iron, we have prepared „ash-bauxite“ mixture so that the amount of mullite obtained in this way may outweigh ferrosilicate several times (table 6). From this smelting of the mixture, for every kilogram of mullite 2,4 kgs. of ferrosilicate of inferior quality are obtained, i. e. 10 times less than in the former case. Table 7 illustrates our analysis.

Comparing these results with the analyses of mullite manufactured by bauxite in USSR and USA respectively, the latter similarly confirm the possibility of obtaining qualitative mullite from Tghvibouly coal ash.

Of great importance is the application of Tghvibouly ash in the production of mullite, as

a) it is as an offol of the product and is found near by the mullite factory.

b) it contains an approximately sufficient amount of carbon, necessary for the smelting process.

c) thanks to it transportation and other expenses are halved.

The present work, performed by us, is the first in its kind to disclose the tests of the application of coal ash for the manufacture of mullite.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. Манвелян, Г. Т. Галфаян и А. Е. Канкянян

**Исследование некоторых огнеупорных материалов  
для футеровки печей хлорирования**

Нахождение хлоростойких футеровочных материалов для печей хлорирования имеет большое научное и практическое значение, т. к. от хлоростойкости футеровочного материала зависит срок службы хлорной печи.

Цель настоящей работы—установить сравнительную хлоростойкость некоторых огнеупорных материалов и этим установить возможности применения их в печах хлорирования в качестве футеровочного материала.

В качестве таких материалов нами были испытаны шесть образцов различных естественных и искусственных материалов: 1. тальк,\* 2. диносовый кирпич, 3. муллит, 4. естественный базальт, 5. шамотовый кирпич и 6. кирпич, приготовленный из туманянской (дсехской) глиноподобной породы.

Из этих материалов для опытов были приготовлены небольшие геометрические фигуры (в виде таблеток), вес и общая поверхность которых были определены в отдельности. Так как исследования велись при высоких температурах, по уменьшению веса образца при взаимодействии с хлором, сначала были определены потери при прокаливании, после чего в отдельности была определена их хлоростойкость. Образец помещался в середину кварцевой трубки, вставленной в трубчатую печь и спустя пять минут по достижении в ней желаемой температуры, начинался пуск хлора из стального баллона, со скоростью 10 л/ч.

Хлорирование материалов производилось как без шихты, так и в ее присутствии (образцы покрывались со всех сторон угольной золой, содержащей уголь) с целью примерного выяснения их степени хлорирования в заводских условиях.

Условия и результаты хлорирования приведены в таблице 2. В таблице 1 приведен химический состав испытанных нами трех материалов.

Самым хлоронеустойчивым оказался тальк, который при 1000° и без шихты в течение трех часов хлорировался на 9.81%, а в ших-

\* Исследован по предложению Армгоспроекта.

те—на 10.70%. Общие потери при шестичасовом хлорировании составляют 15.62% или 0,15 гр с 1 см.<sup>2</sup> После шестичасового хлорирования образец талька становится хрупким, рассыпающимся даже под слабым давлением пальца. Следовательно, тальк как футеровочный материал в печах хлорирования совершенно не пригоден.

Очень хлороупорным проявил себя муллит, который при шестичасовом хлорировании теряет в весе всего 0.03 гр, что составляет 0.44% или 0.0025 гр с 1 см.<sup>2</sup>

Следующим, после муллита, хлороупорным материалом является диновский кирпич, который при вышеуказанных условиях теряет в весе 0.09 гр или 0.0047 гр с 1 см.<sup>2</sup>. Хорошо выдерживал хлорирование также и образец естественного базальта, потеря в весе которого составляет 0.0063 гр с 1 см.<sup>2</sup> Шамотовый кирпич марки „А“ и кирпич, приготовленный из туманянской глиноподобной породы (см. анализ № 3), по сравнению с муллитом и диновским кирпичем, а также с базальтом, выявили в несколько раз меньшую хлороупорность (см. табл. 2). После хлорирования их механическая устойчивость в условиях опытов очень мало изменялась.

На основании полученных данных заключаем, что из указанных выше футеровочных материалов наилучшим в печах хлорирования являются муллит и диновский кирпич, а затем естественный базальт. Однако, муллит не является устойчивым при резких температурных изменениях. Исходя из этого, самым лучшим хлороупорным материалом для печей хлорирования можно считать диновский кирпич. Далее по хлороустойчивости идет тохмахангельский базальт.

Таблица 1.

Наименование образца	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	п.п.п.	Сумма
Муллитовый огнеупор	24,82	73,84	—	1,35	0,20	не обн.	не обн.	не обн.	—	100,21
Тохмахангельский (Ереван) естественный базальт.	48,08	19,26	0,51	13,25	10,90	2,45	5,62	—	—	99,56
Кирпич, приготовл. из туманянской глиноподобной породы (Арм. ССР).*	61,92	31,32	0,57	3,06	1,22	0,25	—	0,06	0,26	98,66

\* П. А. Антипов—Отчет по „Ленинканским огнеупорным кирпичам“. Научный Фонд АИСМ. 1942 г.

Таблица 2.

Условия и результаты испытания хлоростойкости нескольких огнеупорных материалов.

№	Наименование материала	Поверхность материала в см <sup>2</sup> .	Потери при прокаливании в %	Вес материала после прокалив. в граммах	Температура хлорирования °С	Прохлорировалось в %		Прохлорировалось в течение 6 часов в граммах	% хлорир. в течение 6 часов	Потери с 1 см <sup>2</sup> в течение 6 часов в граммах
						Без шихты 3 часа	С шихтой 3 часа			
1.	Мулитовый огнеупор	11,82	Не имеет	6,8400	1000	0,29	0,18	0,03	0,44	0,0025
2.	Динасовый кирпич	19,14	0,44	8,3100	1000	0,12	0,98	0,09	1,08	0,0047
3.	Естественный базальт (Тохмахангель, Ереван)	25,24	—	10,7500	1000	0,85	0,59	0,16	1,50	0,0068
4.	Шамотовый кирпич марки „А“	24,06	0,31	11,6500	1000	1,85	3,37	0,61	5,24	0,0258
5.	Кирпич из туманянской огнеупорной глины	39,12	—	15,8931	1000	—	1,56	0,2213 за 3 ч.	1,58 за 3 ч.	0,0057 за 3 часа.
					1200	8,12 7 час.	—	1,800 за 7 часов.	8,18 за 7 часов.	0,0333 за 7 час. без шихты.
6.	Гальк	22,60	23,65	14,8500	1000	9,81	10,70	2,92	15,62	0,1026

## Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Տ. Դավթայան եւ Ա. Գ. Կանկայան

ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ ԵՐԵՍԱՊԱՏՄԱՆ ՇԱՍԱՐ  
ՄԻ ՔԱՆԻ ՇՐԱԿԱՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՆՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Կատարված են մի շարք հրակայուն մատերիալների քլորատոկունություն փորձեր, նրանց քլորման վառարանների ներսապատի համաք կիրառելիությունը պարզելու նպատակով: Փորձերը կատարված են—1. մուլիտի, 2. դինասի աղյուսի, 3. բնական բազալտի, 4. շամոտի աղյուսի, 5. Թումանյանի (Իսեղի) հրակայուն կավից պատրաստած աղյուսի և 6. տալիի վրտ, էլեկտրական հորիզոնական վառարանում, 1000<sup>0</sup> և 1200<sup>0</sup>-ում, երեքական ժամ, ինչպես մաքուր վիճակում, նույնպես և շիտտայի ներկայությամբ: Քլորի հոսանքը բաց է թողնված երբ վառարանում հաստատվել է ցանկալի ջերմաստիճանը: Վառարանի ջերմաստիճանը չափված է Pt-P(Rh) թերմոդոյզի օգնությամբ. ուսումնասիրվելիք նմուշներն առանձին-առանձին տեղավորված են եղել հախճապակյա խողովակի մեջ և այդ դրությամբ տեղավորվել են խողովակավոր էլեկտրական վառարանում: Քլորի հոսանքը բաց է թողնվել երկօթյա բալոնից, մեկ ժամում 10 լիտր արագությամբ: Քլորումը վերջանալուն պես խողովակը դուրս է հանվել և սառեցվել սենյակի պայմաններում. ստեղծուց հետո կշռամբ որոշված է քլորման հետևանքով եղած կորուստը: Ստացված ավյալները բերված են 2 աղյուսակում, իսկ 1 աղյուսակում բերված են վերոհիշյալ մատերիալներից մի քանիսի քիմիական բաղադրություններ:

2 աղյուսակից երևում է, որ կատարված փորձերի պայմաններում ամենից վատ (քլորատոկունության տեսակետից) դուրս է եկել տալիը, իսկ ամենից լավ՝ մուլիտի նմուշը, հետո դինասի աղյուսը և բնական բազալտը. ինչ վերաբերում է շամոտի աղյուսին և Թումանյանի հրատոկուն աղյուսին, ապա նրանք, համեմատած վերոհիշյալ երեք մատերիալների հետ, բավականին հեշտ քայքայվում են քլորի ազդեցությամբ: Քլորի ազդեցությանը ենթարկվելուց հետո համարյա բոլոր նմուշները, բացի տալիից, պահպանում են իրենց մեխանիկական կայունությունը՝ մուլիտը, դինասը և բազալտը բավականին լավ, իսկ շամոտի և Թումանյանի կավի աղյուսները՝ բավարար:

Կատարված փորձերից եզրակացնում ենք—1. Որպես քլորատոկուն և հրատոկուն մատերիալ քլորման վառարաններում կարելի է կիրառել մուլիտ, դինասի աղյուս և բնական բազալտ: Բայց որովհետև մուլիտից աղյուսներ պատրաստելու տեխնիկան չի յուրացված և նա ջերմաստիճանների սուր փոփոխությունների պայմաններում կայուն չի, ապա որպես քլորման վառարանի ներսապատման նյութեր կարելի է կիրառել դինասի աղյուս և բնական բազալտ:

Manvelian M. G., Galfaian G. T., Kankanian A. G.

## A Study of Fire-Resisting Materials for the Inner Rendering of Chlorination Furnaces

## S u m m a r y

Some chlore-resisting experiments are performed with fire-resisting materials, with the object of applying them into the inner walls of chlorination furnaces. These experiments are made on 1. mullite, 2. dinas brick, 3. natural basalt, 4. chamotte brick, 5. the brick prepared by Thumanian (Dsegh) fire-resisting clay and 6. talc. They are carried out in horizontal electric furnaces, each experiment three hours, in pure state as well as in the presence of the schicht (1000° and 1200°).

When the desired temperatur is obtained the chlore current is let open. This temperature of the furnace is measured by means of Pt-PtRh thermocouple. The specimens to be investigated are separately placed in porcelain tubes and in this condition are transferred into the tubular electric furnace. The chlore current is let out of the iron cylinder at the rate of ten litres per hour. As soon as the chlorination is over, the tube is taken out and left to freeze under the prevailing conditions of the chamber. Later, the loss due to the chlorination is revealed by weighing the tube after the freezing-up. The data obtained in this way are shown in the first table, whilst in the second table are brought out the chemical compositions of some of the above-mentioned materials.

It appears from the second table that under the conditions in which these experiments are carried out, worst in chlore-resisting has come out talc, whilst best of all has been the specimen of mullite, next to it the dinas brick and the natural basalt. What refers to chamotte brick and to the fire-resisting brick of Thumanian, when compared these two with the above mentioned three materials, they are quite easily decomposed by water. Almost all the materials, except talc, when submitted to the effect of chlore keep their mechanical stability. In this respect, the results yielded by mullite, dinas and basalt are good enough, whereas those by chamotte and Thumantan brick are satisfactory.

From the above experiments we conclude that mullite, dinas brick and natural basalt are applicable as chlore- and fire-resisting materials to chlorination furnaces. But as mullite is unstable in extreme changes of temperature, it can be applied dinas brick and natural basalt as materials for the inner rendering of chlorination furnaces.

В. И. Исагулянц—действ. член АН Арм. ССР и Н. Г. Мушегян

### Синтез арилхлорбутенов

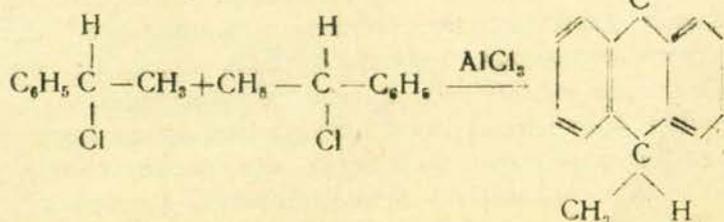
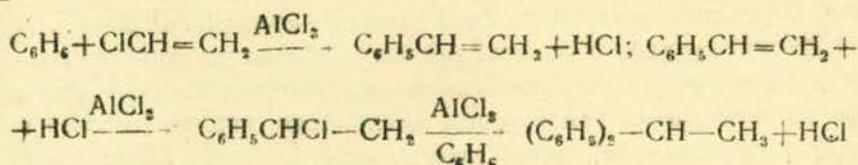
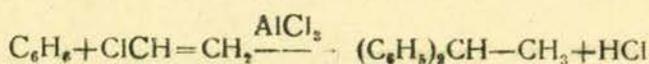
Соединения типа арил—CH<sub>2</sub>CH=CHX и арокси—CH<sub>2</sub>CH=CHX, т. е. арилированные галогенолефины, были получены впервые Бертом (1) при взаимодействии арилмагнийбромидов с хлораллилхлоридом. Таким путем Берт синтезировал: омега хлораллил-о- и п-метилбензолы, омега хлораллил п-бромбензол, омега хлораллил п-метокси бензол, омега хлораллил п-изопропил бензол по уравнению:



Берт изучил свойства полученных им арилхлорпропенов и показал, что они, будучи подвергнуты различным реакциям, могут быть превращены в соединения различных классов: спирты, эфиры, альдегиды, ацетиленовые углеводороды.

Первые исследования по алкилированию ароматических углеводородов ненасыщенными галоидалкилами в присутствии хлористого алюминия были сделаны Безекемом (2).

Из хлористого винила и бензола, в присутствии безводного хлористого алюминия, Безекем получил, вместо ожидаемого стирола, не симметричный дифенилэтан и малое количество 9,10-диметил-9,10-дигидрсантрацена.



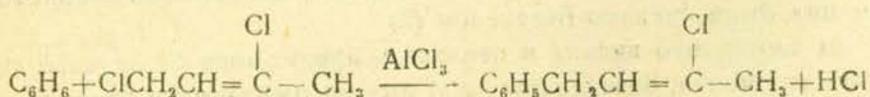
Такие же результаты были получены Аншютцом (3) при алкилировании бензола бромистым винилом в присутствии треххлористого алюминия. Приведенные данные показывают, что синтез арилированных галогенолефинов, в особенности для случаев, когда галоген стоит при двойной связи, изучен совершенно недостаточно.

Это обстоятельство побудило нас подвергнуть исследованию реакцию 1,3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами, фенолами и эфирами фенолов в присутствии хлористого алюминия.

Наличие в 1,3-дихлорбутене-2 трех функциональных групп: первичного хлора, двойной связи и хлора при двойной связи делает это соединение чрезвычайно интересным для всевозможных исследований. Однако, до 1942 года этому вопросу было посвящено лишь ограниченное количество исследований (4).

Только начиная с 1942 года 1,3-дихлорбутен-2 подвергся всестороннему исследованию, главным образом, в Химическом Институте Академии Наук Арм. ССР (5), и частично в Чехо-Словакии (6). Благодаря этим исследованиям изучен ряд интересных свойств 1,3-дихлорбутена-2 (7) и новых синтезов с ним.

При конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами в присутствии  $AlCl_3$  получены новые соединения—арилхлорбутены—по уравнению:



Конденсация 1,3-дихлорбутена-2 исследована пока с 4-мя ароматическими углеводородами: бензолом, толуолом, кумолом и нафталином. Выход арилхлорбутенов составляет 50—60% от теории.

Как видно из приведенного уравнения, 1,3-дихлорбутен-2 вступает в реакцию только за счет своего первичного хлора. Другие две функции—хлор при двойной связи и сама двойная связь—не принимают участия в реакции. Таким образом в данного типа соединении двойная связь теряет свою активность, видимо за счет присутствия при двойной связи атома галоида. Такое наблюдение в реакции Фридель-Крафтса сделано нами впервые.

Можно было бы допустить, что в присутствии  $AlCl_3$  молекула 1,3-дихлорбутена-2 может подвергнуться изомеризации за счет передвижения двойной связи. Однако, ближайшее исследование свойств синтезированных арилхлорбутенов показало, что никаких изменений в этом смысле при синтезе не произошло.

Строение полученных арилхлорбутенов было изучено при помощи следующих реакций. Окисление арилхлорбутенов перманганатом калия как в водном так и в ацетоновом растворах привело, в

основном, к соответствующим арилкарбоновым кислотам.\* При окислении толил хлорбутена и кумилхлорбутена были получены терефталевая или пара-алкилкарбоновые кислоты, чем было доказано положение хлоркrotилового остатка в бензольном ядре при алкилировании замещенных бензолов.

Положение двойной связи в боковой цепочке было доказано озонированием на примере фенилхлорбутена, из которого, после разложения озонидов был получен фенилацетальдегид. Тем самым было доказано, что при конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с ароматическими углеводородами в присутствии  $AlCl_3$  изомеризация за счет передвижения двойной связи не имеет место.

Положение двойной связи в арилхлорбутенах было доказано еще и путем кислотного омыления арилхлорбутенов, из которых были получены соответствующие жирноароматические кетоны.\*\*

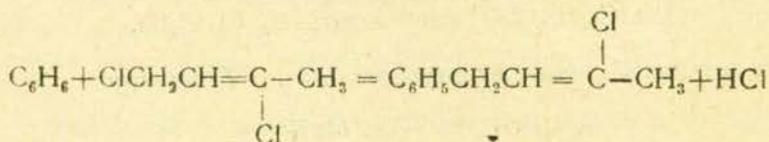
Арилхлорбутены не вступают в реакцию с цианистым калием, металлическим натрием, не реагируют с магнием по Гриньяру и с гриньяровскими соединениями; хлор при двойной связи в перечисленных случаях не проявляет активности.

Исследование продолжается в различных направлениях.

Пользуемся случаем выразить благодарность проф. И. Н. Назарову, в лаборатории которого (Институт Органической химии АН СССР) были проведены опыты озонирования арилхлорбутенов.

### Экспериментальная часть

#### *Получение 1-фенил-3-хлор-бутена-2*



В круглодонную колбу с тремя тубусами, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с отводом для хлористого водорода, наливалось 312 *г* (4 моля) бензола и 10 *г* безводного хлористого алюминия. Колба погружалась в ледяную баню. Смесь перемешивалась в течение часа, после чего из капельной воронки маленькими порциями прибавлялось 125 *г* 1,3-дихлорбутена-2 с т.к. 125°—126°. Реак-

\* В первом сообщении, сделанном нами в 1942 году (Изв. Арм. Филнала АН СССР № 9—10, стр. 47 1942) указывалось, что при окислении фенилхлорбутена перманганатом, в ацетоновом растворе, образуется фенилуксусная кислота, которая и была выделена в небольшом количестве. Однако, дальнейшее исследование реакции окисления фенилхлорбутена показало, что хотя и образуется фенилуксусная кислота, но она в процессе реакции подвергается разрушению и конечным продуктом окисления является бензойная кислота.

\*\* Эта реакция подробно описывается в следующем сообщении.

ция протекает очень бурно, с энергичным выделением хлористого водорода. Окраска реакционной смеси темнеет не сразу, а постепенно, до темно-фиолетовой. Продолжительность реакции 2—3 часа. После окончания реакции, т. е. когда выделение хлористого водорода сильно уменьшилось, реакционная смесь обрабатывалась водой при охлаждении. Верхний бензольный слой, по отделении от водного, обезвоживался над сульфатом натрия. Затем отгонялся бензол в количестве 220 гр. Остаток перегонялся в вакууме. Перегналось вещество с т. к. 91°—93° при 8—9 мм ост. давления, в количестве 86 гр, что составляет 51,8% теории (рассчитано на 1,3-дихлорбутен-2).

1-фенил-3-хлорбутен-2 обесцвечивает бромную воду и раствор марганцевокислого калия. Проба на галоид по Бельштейну-положительная. Обладает приятным запахом. При стоянии на свету темнеет и частично выделяет хлористый водород.

$$d_4^{20} = 1,057; \quad n_D^{20} = 1,5325; \quad MR_D 48,59$$

Для  $C_{10}H_{11}ClF_4$  вычислено  $MR_D 48,89$ .

Элементарный анализ полученного 1-фенил-3-хлорбутена-2: 0,1259 вещ.; 0,2703 гр  $CO_2$ , 0,072 гр  $H_2O$ .

Найдено: %C—71,91, H—6,85

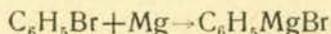
Для  $C_{10}H_{11}ClF_4$  вычислено: %C—72,23, H—6,71.

Определение хлора по Кариусу

Навеска 0,1186 гр. вещ.; 0,0985 гр.  $AgCl$ ; %Cl 21,28.

Для  $C_{10}H_{11}ClF_4$  вычислено: %Cl 21,35.

Получение 1-фенил-3-хлорбутена-2 по Гриньяру



С целью идентификации 1-фенил-3-хлорбутен-2 был получен также через Mg-органическое соединение (по Гриньяру).

В круглодонную колбу с двумя тубусами, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой (приспособленную для реакции Гриньяра) налито 100 см<sup>3</sup> абсолютного эфира, прибавлено 2,5 гр сухих магниевых стружек и два-три кристаллика иода. Затем из капельной воронки, по каплям, приливалось 33 гр бромбензола. По мере прибавления бромбензола Mg растворялся. К концу прибавления бромбензола все количество магния растворилось. К реактиву Гриньяра из той же капельной воронки приливалось 25 гр 1,3-дихлорбутена-2. Реакция протекала очень бурно, почему 1,3-дихлорбутен-2 прибавлялся весьма медленно, по каплям. Реакционная смесь превращалась постепенно, по прибавлении 1,3-дихлорбутена-2, в белую густую массу. К концу реакции реакционная смесь была нагрета в течение 1—2 часов до 30°—32°, после

чего смесь осторожно была вылита в воду (подкисленную соляной кислотой). Верхний маслянистый слой был отделен, промыт, высушен и подвергнут перегонке в вакууме. Полученный таким путем 1-фенил-3-хлорбутен-2 кипит при 91–93° (8–9 мм). Выход 7 гр, что составляет 20% от теории (рассчитано на 1,3-дихлорбутен-2). Имеет приятный запах и так же темнеет при стоянии.

$$d_4^{20} = 1,057; \quad n_D^{20} = 1,5325; \quad MR_D 48,59.$$

Для  $C_{10}H_{11}Cl$  вычислено  $MR_D 48,89$ .

Следовательно, полученный через Mg-органическое соединение 1-фенил-3-хлорбутен-2 идентичен 1-фенил-3-хлорбутену-2, полученному методом конденсации по Фриделю-Крафтсу.

*Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 марганцево-кислым калием в водной среде*

В круглодонную колбу налито 5 гр 1-фенил-3-хлорбутена-2, к которому постепенно, при постоянном помешивании, прибавлено 14 гр марганцевокислого калия в 140 гр воды. Раствор  $KMnO_4$  по прибавлении постепенно обесцвечивается. После прибавления всего количества марганцевокислого калия смесь нагрета 2–3 часа на водяной бане, после чего отфильтрована от  $MnO_2$ , фильтрат упарен до малого объема. По прибавлении соляной кислоты выпали белые кристаллы, которые были отсосаны и перекристаллизованы из горячей воды. Точка плавления кристаллов 121°. Смешанная проба с бензойной кислотой не дала депрессии. Окисление пошло полностью: вся боковая цепь окислилась до бензольного кольца.

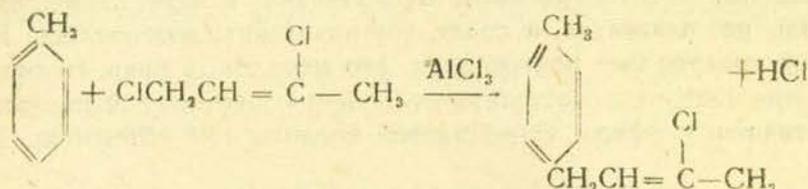
*Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 марганцево-кислым калием в ацетоновой среде*

В круглодонную колбу с обратным холодильником налито 70 гр сухого (чистого) ацетона и 3 гр 1-фенил-3-хлорбутена-2. К этой смеси постепенно, по очень маленьким порциям, прибавлялось 5 гр мелко-растертого марганцевокислого калия. Для предупреждения разогревания колба помещалась в баню с холодной водой. После прибавления всего количества марганцевокислого калия и после того, как жидкость совершенно обесцветилась, смесь отфильтрована от осадка. Осадок кипятился в течение 2–3 часов с 10% раствором соды. Раствор снова отфильтрован, фильтрат упарен до малого объема, нейтрализован соляной кислотой. После нейтрализации выпали кристаллы, которые для очистки были сублимированы. Точка плавления возогнанных кристаллов 121°. Смешанная проба с бензойной кислотой не дала депрессии.

Таким образом окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 в ацетоновой среде также дало бензойную кислоту.



Получение 1-пара-толил-3-хлорбутена-2  
(1-метил-4-хлоркротилбензол)



В круглодонную колбу со всеми приспособлениями, описанными для приготовления 1-фенил-3-хлорбутена-2, налито 368 *гр* (4 моля) толуола и внесено 8—10 *гр* безводного хлористого алюминия. Колба помещена в ледяную баню. Содержимое колбы размешивалось в течение получаса. Затем из капельной воронки понемногу прилито 125 *гр* свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена-2. Реакция протекает очень бурно; реакционная смесь изменяет окраску до темно-вишневого цвета. После прибавления всего количества 1,3-дихлорбутена-2, которое длится 3 часа, смесь была вылита в ледяную воду; при этом реакционная смесь полностью потеряла свою окраску. Верхний, всплывший слой отделен, высушен над сульфатом натрия. Сначала отогнан излишек толуола в количестве 250 *гр*. Оставшееся светлокориичное масло подвергнуто перегонке в вакууме. При  $t. \text{к.}_{8-9}$  104—105° перегналась светлая, с приятным запахом жидкость в количестве 100 *гр*, что составляет 50% от теории (рассчитано на 1,3-дихлорбутен-2). При стоянии она темнеет и выделяет хлористый водород, запах становится неприятным (острым). Проба на галоид по Бельштейну резко положительная. Сразу же обесцвечивает бромную воду и раствор марганцево-кислого калия.

Вещество это—1-пара-толил-3-хлорбутен-2, имеет следующие константы:

$$n_D^{25} = 1,5302; \quad d_4^{25} = 1,0283;$$

MR = 53,857. Для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClF}_4$  вычислено  $\text{MR}^D = 54,23$ .

Определение хлора по Кариусу

Навеска 0,0596 *гр*; 0,0464 *гр*. AgCl; % Cl 19,28.

Для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClF}_4$  вычислено % Cl 19,51.

*Окисление полученного 1-п-толил-3-хлорбутена-2  
марганцевокислым калием*

К 5 гр 1-п-толил-3-хлорбутена-2 прибавлено постепенно, при встряхивании, 26 гр марганцевокислого калия, растворенных в воде. Окисление проведено в условиях, описанных для фенолхлорбутена.

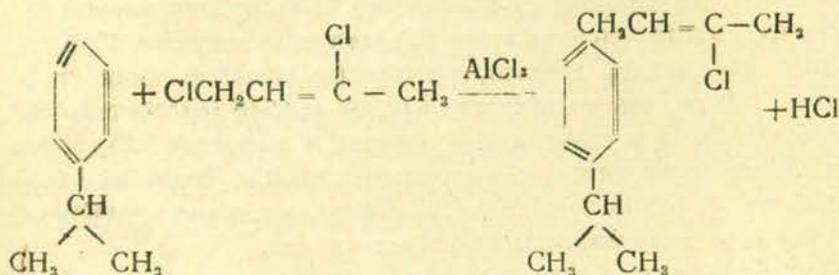
Кристаллы, выделенные после отсасывания и перекристаллизации из воды не плавилась, а сразу, без плавления, возгонялись. Из полученной кислоты был приготовлен его метиловый эфир, который плавился при 139°, что соответствует эфиру терефталевой кислоты. Т. пл. метилового эфира терефталевой кислоты 140°. (Beilstein. IX стр. 843).

*Окисление 1-п-толил-3-хлорбутена-2 марганцево-  
кислым калием в ацетоновой среде*

5 гр 1-п-толил-3-хлорбутена-2 растворено в 100 см<sup>3</sup> сухого ацетона и к смеси постепенно прибавлено 12 гр. растертого в порошок марганцевокислого калия. Окисление проведено в условиях, описанных для фенолхлорбутена.

Выделенные белые кристаллы перекристаллизованы из воды; точка плавления 179°. Пара-метилбензойная кислота плавится при температуре 177—178°. (Beilstein. IX. стр. 483).

*Получение 1-п-кумил-3-хлорбутена-2*



В круглодонную колбу, помещенную в ледяную баню, со всеми приспособлениями, описанными для получения 1-фенил-3-хлорбутена-2, налито 400 гр кумола (4 моля) и внесено 8—10 гр безводного хлористого алюминия. Через полчаса из капельной воронки постепенно, в течение 3 часов, приливалось 125 гр свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена-2.

Реакция шла с бурным выделением хлористого водорода и сопровождалась потемнением реакционной смеси. Когда все количество 1,3-дихлорбутена-2 было прибавлено и выделение хлористого водорода уменьшилось, смесь была обработана водой. Всплывший верхний слой высушен над сульфатом натрия. Излишек кумола отогнан в количестве 260 гр. Оставшаяся светло-коричневая вязкая жидкость

перегнана в вакууме. 1-п кумил-3-хлорбутен-2 перегнался при температуре 129—131° при 8 мм ост. давления, в количестве 120 гр, что составляет 57,5% от теории (рассчитано на 1,3 дихлорбутен-2).

Вещество это бесцветное, с приятным запахом масла, при стоянии темнеет и выделяет HCl.

Проба на галоид по Бейльштейну положительна. Сразу же обесцвечивает бромную воду и раствор марганцевокислого калия.

$$n_D^{17} = 1,5225; \quad d_4^{17} = 1,0120; \quad MR_D = 62,88$$

Для  $C_{12}H_{17}ClF_4$  вычислено:  $MR_D = 63,191$ .

#### Определение хлора по Кариусу

0,1520 гр вещества; 0,1046 гр AgCl; % Cl 17,04.

Для  $C_{12}H_{17}ClF_4$  вычислено % Cl 17,12.

#### Окисление 1-п-кумил-3-хлорбутена-2 марганцевокислым калием

К 5 гр 1-п-кумил-3-хлорбутена-2 постепенно прибавлено 30 гр марганцевокислого калия в водном растворе. Окисление проведено в условиях, описанных для фенолхлорбутена.

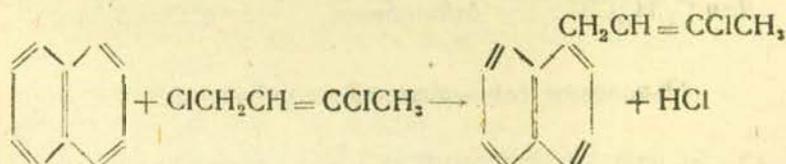
Выделенная после окисления кислота не плавилась.

Метилловый эфир, приготовленный из этой кислоты, плавится при 139°, что соответствует эфиру терефталевой кислоты.

#### Окисление 1-п-кумил-3-хлорбутена-2 марганцевокислым калием в ацетоновой среде

5 гр 1-п-кумил-3-хлорбутена-2 растворено в 100 см<sup>3</sup> сухого (чистого) ацетона. К этому раствору малыми порциями прибавлено 14 гр растертого в порошок марганцевокислого калия. Окисление проведено в условиях, описанных для фенолхлорбутена. Выделенные кристаллы кислоты после перекристаллизации из воды плавилась при 117°. Кристаллы хорошо возгоняются. Параизопропилбензойная кислота плавится при температуре 117—118°. (Beilstein. IX. стр. 546).

#### Получение 1-α-нафтил-3-хлорбутена-2



Первые опыты получения 1-α-нафтил-3-хлорбутена-2 проводились в среде сероуглерода, как растворителя.

В круглодонную колбу, снабженную всеми приспособлениями

описанными для получения 1-фенил-3-хлорбутена-2, взято 42 гр ( $\frac{1}{3}$  моля) нафталина, растворенного в 42 гр сероуглерода. К этому раствору прибавлено 42 гр ( $\frac{1}{3}$  моля) 1,3-дихлорбутена-2 и затем постепенно, в течение 4-х часов, прибавлено 4 гр безводного хлористого алюминия. Реакция протекала очень бурно, с сильным выделением хлористого водорода. К концу реакции реакционная смесь стала абсолютно черной. Реакционная смесь обработана водой, нижний слой отделен, отогнан сероуглерод. В остатке осталась тяжелая черная смола, которую подвергли перегонке водяным паром. Отогналось 20 гр нафталина. После того, как прекратилась отгонка нафталина, остаток был подвергнут перегонке в вакууме. При т. к.<sub>11</sub> 161—163° перегналось светлое масло. Выход 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутена-2 составляет 20—22% от теории (рассчитано на 1,3-дихлорбутен-2). В дальнейших опытах 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутен-2 был получен без применения сероуглерода, растворяя нафталин в 1,3-дихлорбутене-2.

В круглодонной колбе со всеми приспособлениями, описанными выше для получения 1-фенил-3-хлорбутена-2, с заменой капельной воронки на воронку для сыпучих тел, растворено 120 гр (1 моль) нафталина в 100 гр (0,85 моля) 1,3-дихлорбутена-2 и затем к раствору прибавлено постепенно 8 гр безводного хлористого алюминия. Реакция протекает в условиях, описанных выше. После обработки смеси водой, отделения нижнего слоя и обезвоживания его, слой этот подвергнут перегонке водяным паром. С водяным паром отогналось 51 гр нафталина. От остальной, очень густой массы отогнано в вакууме при 161—163° светлое маслоподобное вещество в количестве 30 гр, что составляет 18% от теории (рассчитано на взятый 1,3-дихлорбутен-2).

Полученный 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутен-2 имеет следующие константы:

$$n_D^{26} = 1,6069; \quad d_4^{26} = 1,108; \quad MR_D = 64,15.$$

Для  $C_{14}H_{13}ClF_6$  вычислено  $MR_D = 64,517$ .

#### Определение хлора по Кариусу

0,1172 гр вещества; 0,0806 гр AgCl; % Cl 17,00

Для  $C_{14}H_{13}ClF_6$  вычислено: % Cl 16,35

#### Окисление 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутена-2

К 5 гр 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутена-2 постепенно прибавлено 15 гр марганцевоокислого калия, растворенных в 150 см<sup>3</sup> воды.

Окисление проведено в условиях, описанных для фенилхлорбутена.

Выделенные кристаллы перекристаллизованы из водного спирта. Точка плавления их  $160^{\circ}$ , что соответствует  $\alpha$ -нафтойной кислоте.

*Окисление 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутена-2 марганцево-кислым калием в ацетоновой среде*

3 гр 1- $\alpha$ -нафтил-3-хлорбутена-2 растворено в 100 см<sup>3</sup> сухого чистого ацетона. К смеси постепенно прибавлено 8 гр растертого в порошок марганцевокислого калия. Выделенные кристаллы перекристаллизованы из водного спирта. Точка плавления их  $160^{\circ}$ . В ацетоновой среде окисление пошло также до конца и в результате была получена  $\alpha$ -нафтойная кислота.

### Выводы

1. На примере 1,3-дихлорбутена-2 впервые исследована реакция конденсации ненасыщенных дигалогенпроизводных с ароматическими углеводородами в присутствии  $AlCl_3$  по Фридель-Крафтсу.

2. Установлено, что двойная связь и галоид при ней не участвуют в реакции, проводимой в условиях Фридель-Крафтса.

3. Изучены строение и свойства полученных новых соединений арилхлорбутенов: фенилхлорбутена, толилхлорбутена, кумилхлорбутена и нафтилхлорбутена.

Химический Институт  
Академии Наук Арм. ССР

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Bert.—С. III. 1271 (1925) С. г., 180, 1504—6.
2. J. Bösesken—M. C. Bastet, Rec. trav. chim., 32, 184 (1913).
3. R. Anschütz—Ann. 35, 331—335 (1886).
4. Carothers and Collins—J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932); Чурбаков ЖОХ, X, 974 (1940); Carothers and Berchet—J. Am. Chem. Soc., 55, 1628.  
А. М. Клебанский и Чевычалова—Синтет. каучук, № 6,16 (1935).  
А. М. Клебанский и сотр.—ЖПХ, 1935 (1936).  
А. А. Петров—ЖОХ, X, 1418 (1940). Тищенко, ЖОХ, 1,658 (1937).  
А. М. Клебанский и Долгопольский—Ж. Резин. Пром., 1079 (1936).
5. В. И. Исагулянц и Н. Мушегян—Изв. Арм. ФАН СССР, № 9—10, 47 (1942).  
В. И. Исагулянц—Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 3—15 (1944).  
В. И. Исагулянц—ДАН. Арм. ССР, № 5, 13—18 (1944).  
Г. Т. Татевосян, М. О. Меллякн и М. Г. Тутерян—Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 30, (1944).  
Г. Т. Татевосян и сотр.—ДАН. Арм. ССР, II, № 1,9 (1945); III, № 1,15 (1945); III, № 3,75 (1945); III, № 5,135 (1945).
6. O. Wichterle—С. А. 1841 (1945); Chem. Listy, 37, 180—3 (1943).
7. В. И. Исагулянц и Г. Мкрян—Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 17 (1944).  
Г. В. Исагулянц—ЖПХ, XIX, № 1, 35—37 (1946).  
Г. Т. Татевосян и сотр.—ДАН Арм. ССР, IV, № 3, 71 (1946); IV, № 4, 97 (1946).

Վ. Իսագուլյանց—Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի իսկական անդամ և  
Ն. Մուսչեղյան

## ԱՐԻԼՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1,3-դիքլորբուտեն-2-ի օրինակի վրա առաջին անգամ հետազոտված է չհագեցած դիհալոգեն անսպիրտային և արոմատիկ ածխաջրածինների կոնգենսացիան ըստ Ֆրիդել-Կրաֆտսի,  $AlCl_3$ -ի ներկայությամբ:

2. Հաստատված է, որ կրկնակի կապը և հալոգենը նրա մոտ չեն մասնակցում Ֆրիդել-Կրաֆտսի պայմաններում տարվող սեպարացիայում:

3. Ուսումնասիրված են ստացված նոր միացությունները—արիլքլորբուտենների՝ ֆենիլքլորբուտենի, տոլիլքլորբուտենի, կումիլքլորբուտենի և նաֆթիլքլորբուտենի կառուցվածքը և հատկությունները:

V. Isagulyantz—Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR and  
N. Muscheghian

## The Synthesis of Arilchlorbutenes

S u m m a r y

1. On the example of 1,3-dichlorbutene-2 and in the presence of  $AlCl_3$  the reaction between unsaturated dihalogen derivatives and aromatic hydrocarbon concentration according to Friedel-Crafts is investigated.

2. It is confirmed that the double bond and the halogen do not take any part in the reaction carried on under Friedel-Crafts conditions.

3. The structure and properties the new compound derived from arilchlorbutenes, viz. phenylchlorbutene, tolylchlorbutene, cumylchlorbutene and naphthylchlorbutene are studied.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц—действ. член АН Арм. ССР

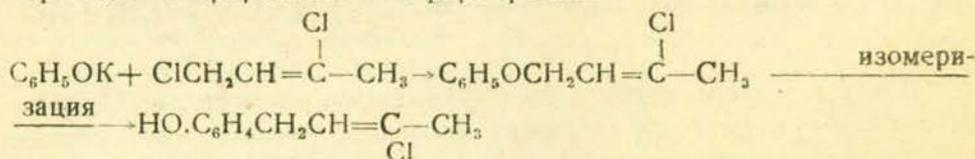
и Т. А. Азизян

**Синтез ароксихлорбутенов**

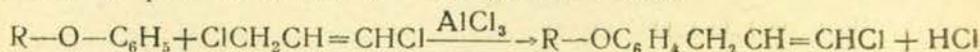
В работах, опубликованных ранее, одним из нас был описан синтез арилхлорбутенов<sup>1</sup>. В дальнейшем предложенный метод получения арилхлорбутенов мы распространили на другие объекты; в частности, в данном сообщении описывается метод получения некоторых ароксихлорбутенов и их простых эфиров.

Получению ароксигалогенолефинов в литературе посвящено весьма ограниченное количество работ.

А. А. Петров<sup>2</sup>, описывая синтез хлоркrotилового эфира фенола указывает, что в виде побочного продукта реакции им выделено небольшое количество вещества, которое, по его предположению является пара-хлоркrotилфенолом, образовавшимся вследствие изомеризации хлоркrotилового эфира фенола



Аналогичное указание имеется в патентной литературе<sup>3</sup>. L. Vertom<sup>4</sup> описан синтез эфиров ароксилрованных галогенолефинов путем конденсации эфиров фенолов с 1,3-дихлорпропеном в присутствии хлористого алюминия или цинковой пыли.



Указанными работами исчерпываются исследования по синтезу ароксигалогенолефинов.

Поэтому могут представлять интерес ароксихлорбутены, полученные из доступного сырья—1,3-дихлорбутена-2.

Путем взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с фенолом, фенетолом, мета-крезолом и этиловым эфиром мета-крезола, в присутствии хлористого алюминия, синтезированы хлоркrotилпроизводные их. При этом установлено, что в данных условиях реакции лучше протекает алкилирование эфиров фенолов по сравнению с алкилированием свободных фенолов.

Один из синтезированных нами ароксихлорбутенов, а именно пара-хлоркrotилфенол, был подвергнут дальнейшему исследованию с

целью получения из него т. наз. „100%-ых смол“, применяющихся в лако-красочной промышленности. Обычно такие смолы получают путем конденсации пара-третичного алкилфенола с формальдегидом. Они представляют собою прозрачные смолы, хорошо растворимые в растительных маслах. Лаки, приготовленные из таких смол, обладают высокими антикоррозийными свойствами. Принято считать, что „100%-ые смолы“ можно получать только из алкилфенолов с третичным углеродным атомом в алкильном радикале. Поскольку в радикале хлоркротилфенола содержится третичный углеродный атом, можно было бы предположить, что и из него можно получить разновидность „100%-ых смол“, что и подтвердилось на опыте.

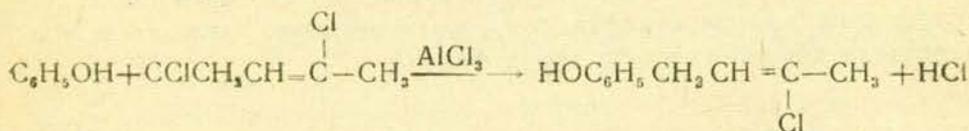
При конденсации пара-хлоркротилфенола с формальдегидом, в присутствии 0,5% КОН, была получена прозрачная смола, по внешнему виду напоминающая канифоль и обладающая свойствами „100%-ых смол“.

Исследование продолжается в различных направлениях.

### Экспериментальная часть

#### 1. Конденсация 1, 3-дихлорбутена-2 с фенолом

##### Получение парахлоркротил фенола



В круглодонную колбу с 3-мя тубулусами, емкостью в 0,5 литра, снабженную ртутным затвором, мешалкой, термометром и обратным холодильником, вносилось 188 гр фенола и 83,4 гр. 1,3-дихлорбутена-2. Смесь перемешивалась мешалкой в течение 10 минут, после чего при постоянном перемешивании в течение одного часа прибавлялся хлористый алюминий в порошке, в количестве 8,34 гр (10%, считая на 1,3-дихлорбутен-2).

Колба с реакционной смесью была погружена в ванну со льдом. Температура реакционной смеси поднималась не выше 10°. Наблюдалось изменение окраски реакционной смеси от светлосинего в бурый цвет.

После прибавления хлористого алюминия последовало сильное выделение HCl. Перемешивание реакционной смеси мешалкой продолжалось в течение 3,5 часов и температура реакционной смеси держалась в пределах плюс 3°—4°. В течение всего времени реакции продолжалось обильное выделение хлористого водорода. Затем в реакционную колбу были прибавлены кусочки льда и все было перенесено в делительную воронку. Нижний слой собран в отдельную колбу, промыт до нейтральной реакции, высушен над CaCl<sub>2</sub> и перегнан в вакууме.



## Ароксихлорбутены

Физико-химические свойства.

№ пп.	Название и формула	Брутто формула	Молек-вес	Физико-химические константы									
				Т. к.	Ост. давлен.	d	t	nd	t	MR <sub>D</sub> полу-чен.	MR <sub>D</sub> вы-числ.	Элем. анализ Найд. по Кариусу	Вы-числ. % Cl
1.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \quad \text{Cl} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$ Парахлоркротилфенол.	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$	182,5	129—30	8	1,1427	$\frac{26,5}{4}$	1,5611	26,5	51,52	50,7	19,68	19,45
2.	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} (1) \\ \text{---} \text{CH}_3 (3) \quad \text{Cl} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \text{---} \text{CH}_3 (4) \end{array}$ 4-хлоркротил-мета крезол.	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OCl}$	196,5	152—153	8	1,1322	$\frac{25}{4}$	1,5541	25	55,31	55,31	18,6	18,06
3.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$ 4-хлоркротилфенетол	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OCl}$	210,5	120—21	5	1,0649	$\frac{25}{4}$	1,5289	25	60,05	59,94	17,1	16,9
4.	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$ Этиловый эфир хлор-кротил метакрезола.	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OCl}$	224,5	135—38	6	1,52	$\frac{28}{4}$	1,5270	28	64,616	64,616	16	16,2

## Анализ хлора по Кариусу.

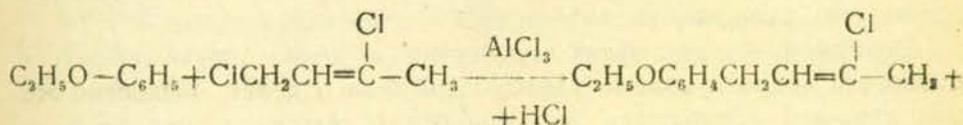
0,1544 *gr* вещества      0,1162 *gr* AgCl; % Cl 18,6.

Для  $C_{11}H_{13}OClF_4$  вычислено . . . . . % Cl 18,06.

Выход вещества 18 *gr*, что составляет 28, 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> от теории.

## 3. Конденсация фенола с 1,3-дихлорбутеном-2

Получение 4-хлоркротилфенола.



122 *gr* фенола и 41,7 *gr* 1,3-дихлорбутена-2 были помещены в круглодонную, двухтубулусную колбу, снабженную механической мешалкой. К этой смеси, при перемешивании и охлаждении льдом, в течение 6 часов было прибавлено 4 *gr* хлористого алюминия. Наблюдалось очень слабое выделение HCl. После шестичасового перемешивания колба с реакционной смесью была подогрета на водяной бане до температуры 40°. При этой температуре наблюдалась энергичная реакция с выделением HCl. При этой температуре перемешивание продолжалось в течение 6 часов. Затем реакционная смесь была обработана льдом и перенесена в делительную воронку. Вещество было отделено от водного слоя, дважды промыто водой, высушено над хлористым кальцием и подвергнуто перегонке в вакууме. Основная фракция собрана при т. к. 120°—121°;

$$d_4^{25} = 1,0649; \quad n_D^{52} = 1,5289; \quad MR_D = 60,05.$$

Для  $C_{12}H_{15}OClF_4$  вычислено  $MR_D = 59,94$ .

## Анализа хлора по Кариусу

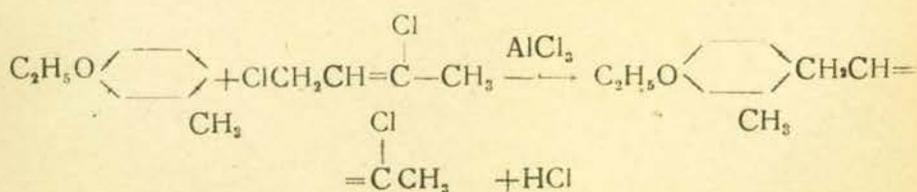
0,1216 *gr* вещества,      0,0840 *gr* AgCl; % Cl 17,1.

Для  $C_{12}H_{15}OClF_4$  вычислено . . . . . % Cl 16,9.

Выход 29,45 *gr*, что составляет 41,63<sup>0</sup>/<sub>0</sub> от теории.

## 4. Конденсация этилового эфира метакрезола с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия

Получение этилового эфира хлоркротил метакрезола



В круглодонную, двухтубулусную колбу емкостью в 250 см<sup>3</sup>, снабженную механической мешалкой, ртутным затвором и термометром, было налито 34 гр этилового эфира метакрезола и прибавлено 3,4 гр хлористого алюминия. После пятиминутного перемешивания колба была погружена в лед и при постоянном перемешивании приливался постепенно 31 гр 1,3-дихлорбутена-2. В этих условиях в течение 2-х часов не наблюдалось выделения HCl. Реакционная смесь была подогрета до 40°—50°. При этой температуре наблюдались заметное выделение HCl и энергичная реакция.

Реакционная смесь была перенесена в делительную воронку и обработана водой и льдом. Водный слой был отделен, вещество же было промыто, обезвожено над сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Основная фракция была собрана при т. к. 135°—138°;

$$d_4^{28} = 1,5200; \quad n_D^{28} = 1,5270; \quad MR_D \ 64,61.$$

Для C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>OClF<sub>4</sub> вычислено MR<sub>D</sub> 64,67.

#### Анализ хлора по Кариусу

0,1120 гр вещества; 0,0724 гр AgCl; % Cl 16,00.  
Для C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>OClF<sub>4</sub> вычислено % Cl 16,20.

#### В ы в о д ы

Синтезированы и описаны свойства неописанных в литературе: пара-хлоркротилфенола, 4-хлоркротилметакрезола, этилового эфира 4-хлоркротилфенола, 4-хлоркротилметакрезола.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мушегян—Изв. Арм. ФАН СССР, № 9—10 (47—51), (1942)  
В. И. Исагулянц—АН Арм. ССР, № 5, 13—18 (1944)
2. А. А. Петров, ЖОХ, Т. X, 1418 (1940)
3. Du Pont—J. G. Farbenindustrie—A. P. 1207975: С. II, 2597, 1937.
4. L. Bert—С. А., 4061 (1943)

Վ. Իսագուլյանց—Հայկական ՍՍՐ ԳԱ իսկական անդամ և Թ. Ա. Ազիզյան

## ԱՐՕՔՍԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Արօքսիքլորբուտենների սինթեզը հանդիսանում է ներկա աշխատության հեղինակներից մեկի առաջարկած 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և արոմատիկ ածխաջրածինների ունակցիայի հետագա զարգացումը: Հոդվածում բերվում են գրականության մեջ դեռևս չհայտնաբերված պարա-քլորկրոտիլֆենոլի, 4-քլորկրոտիլ մետակրեզոլի, 4-քլորկրոտիլֆենետոլի և 4-քլորկրոտիլմետակրեզոլի էտիլ էթերի ստացման մեթոդը և նրանց հատկությունները:

V. Isaguliantz—Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR,  
and T. A. Azizian

## The Synthesis of aroxychlorbutenes

### S u m m a r y

The synthesis of aroxychlorbutenes is the result of the further development of reaction of 1,3-dichlorbutene-2 and aromatic hydrocarbons as proposed by one of the authors of the present work.

The article deals with the method of deriving para-chlorocrotylphenol, 4-chlorocrotylmetacresol, 4-chlorocrotylphenetol and 4-chlorocrotylmetacresol ethyl ether as well as their properties which are not as yet described in literature.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян

Соединения ацетиленового ряда из 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение 1

Со времени получения 1,3-дихлорбутена-2 Карозерсом<sup>1</sup> многими химиками проявлен интерес к использованию этого соединения для синтеза ряда, главным образом, новых органических соединений, и в этой области сделано уже не мало работ. Этот сравнительно большой интерес объясняется не только характером этого соединения, но и тем, что оно является неизбежным побочным продуктом, получающимся в сравнительно больших количествах при производстве хлоропренового каучука<sup>2</sup>.

До настоящего времени 1,3-дихлорбутен-2 использован, в основном, в качестве хлоралкенилирующего средства—введения в органическую молекулу хлорбутенилового остатка и вообще для получения продуктов, связанных с заменой подвижного атома хлора в положении-1. Сравнительно мало обращено внимания на реакции, связанные с наличием двойной связи и атома хлора при ней, как у самого дихлорбутена, так и у полученных из него производных. К этим работам относится хлорирование 1,3-дихлорбутена-2<sup>3</sup>, изучение действия серной кислоты на дихлорбутен<sup>4</sup> и на продукты, получаемые из него, как-то: 3-хлорбутена-2-ол-1<sup>5</sup> и  $\delta$ -хлор- $\gamma$ , $\delta$ -гексеновую кислоту<sup>6</sup>, и окисление дихлорбутена по месту двойной углеродной связи<sup>7</sup>.

Реакция отщепления хлористого водорода от продуктов, получающихся из 1,3-дихлорбутена-2, и переход этим путем к соединениям ацетиленового ряда, пока не исследовались.

Задавшись этой целью, мы поставили себе задачей показать возможность использования 1,3-дихлорбутена-2 для получения ряда труднодоступных иным путем соединений ацетиленового ряда и в первую очередь бутин-2-ола-1.

Получение бутин-2-ола-1

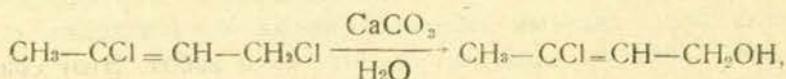
Данные по получению и изучению свойств второго представителя спиртов ацетиленового ряда—бутин-2-ола-1—весьма скудны, что можно объяснить отсутствием подходящего исходного продукта для его получения.

Впервые бутин-2-ол-1 был синтезирован в 1925 году Ивановом<sup>8</sup> через магниевые органические соединения, действием на труднодоступный углеводород пропин этил магниевым бромидом, а затем параформальдегидом. Выход бутанола при этом не превышал 25%.

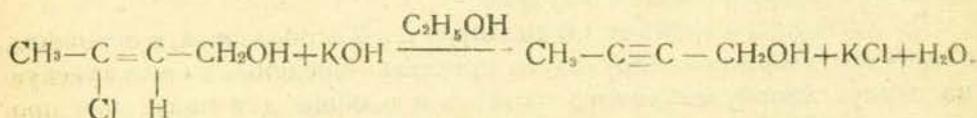
Карозерс и Берче<sup>9</sup> показали второй путь получения бутин-2-ола-1. Омылением 4-хлорбутадиена-1,2 ими был получен бутадиен-1,2-ол-4. При изучении свойств последнего выяснилось, что при нагревании с металлическим натрием он образует бутин-2-ол-1 вместе со смолоподобным продуктом полимеризации исходного диенового спирта. Естественно, что из-за нестойкости исходных продуктов этот путь не может являться практическим способом получения бутин-2-ола-1, а лишь представляет теоретический интерес.

Получение бутин-2-ола-1 нами осуществлено из 1,3-дихлорбутена-2 следующим путем:

омылением 1,3-дихлорбутена-2<sup>10</sup> получен спирт 3-хлорбутен-2-ол-1



а затем последний подвергнут действию концентрированного спиртового раствора щелочи:



Выход бутанола по 3-хлорбутен-2-олу-1 достигает 68,8% от теории. Испробовано также действие концентрированного водного раствора (40%-ного) едкого кали на 3-хлорбутен-2-ол-1. Хотя образование бутин-2-ола-1 и здесь имеет место, но проведение реакции таким путем нецелесообразно, так как при температуре кипения реакционной смеси идет расщепление образовавшегося бутин-2-ола-1, а при более низких температурах реакция затягивается, не доходит до конца и, кроме того, происходит также значительное осмоление.

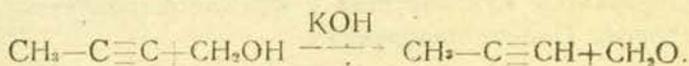
Отсутствие фракции, отвечающей бутадиен-1,2-олу-4 в продуктах, получаемых при действии водного едкого кали на 3-хлорбутен-2-ол-1, показывает, что при действии щелочи на 3-хлорбутен-2-ол-1 с хлором отщепляется водород из положения-2, а отщепление от метильной группы практически не имеет места.

Применение для синтезов бутен-2-ола-1, вследствие его малой доступности, до настоящего времени было весьма ограничено. Из него получены только эфир уксусной кислоты<sup>8</sup>, фениловый эфир<sup>11</sup> (через 1-хлорбутин-2) и через 1-бромбутин-2 получена изопропилбутинил-барбитуровая кислота<sup>12</sup>.

Разработав доступный способ получения бутин-2-ола-1, мы воспользовались этим для изучения некоторых его свойств, которые

также полностью установили тождественность полученного бутин-2-ола-1.

Так, выяснено, что при нагревании с водным или порошкообразным едким кали бутин-2-ола-1, как и следовало ожидать, расщепляется, выделяя пропиен, по схеме:



Взаимодействием хлорангидридов уксусной и бензойной кислот с бутин-2-олом-1 получены соответствующие сложные эфиры. Взаимодействием алкил галоидов, как-то: иодистого метила и бромистого изоамила с бутинолом, в присутствии едкого кали, получены соответственно метиловый и изоамиловый эфиры бутинола.

Сложный эфир бензойной кислоты, а также изоамиловый эфир бутин-2-ола-1 в литературе не описаны.

Сложные эфиры бутин-2-ола-1 имеют слабый, приятный, простые эфиры—довольно сильный запах. Метиловый эфир обладает чесночным запахом, изоамиловый эфир пахнет довольно приятно.

Получение простых эфиров бутин-2-ола-1 в настоящее время нами осуществляется отщеплением элементов хлористоводородной кислоты от эфиров 3-хлорбутен-2-ола-1, получаемых легко из 1,3-дихлорбутена-2.

Таким образом, 1,3-дихлорбутен-2 аналогично 2,3-дибромпропену-1, являющемуся исходным веществом для получения пропаргилового спирта и его эфиров, может служить для получения бутин-2-ола-1 и его производных, с некоторым преимуществом в смысле его доступности.

## Экспериментальная часть

### Получение бутин-2-ола-1

*А. Действием спиртового едкого кали на 3-хлорбутен-2-ола-1.* Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой с ртутным завтором. 3-хлорбутен-2-ола-1 получен омылением 1,3-дихлорбутена-2 способом, указанным Тищенко<sup>10</sup>, и охарактеризован следующими константами: Т. кип. 67—67,5° при 12 мм, 158—158,5° при 680 мм;  $d_4^{20}$  1,1139,  $n_D^{20}$  1,4682.

К 40 гр порошкообразного едкого кали и 50 гр абсолютного этилового спирта, после охлаждения до комнатной температуры, при энергичном перемешивании в течение 10—15 минут, через обратный холодильник прибавлялось 50 гр 3-хлорбутен-2-ола-1, а затем содержимое колбы медленно нагревалось на водяной бане до кипения. Наблюдалось обильное выделение хлористого калия. После кипячения в течение 4—5 часов и по охлаждении реакционной смеси избыток едкого кали нейтрализовался пропусканьем  $\text{CO}_2$ . Реакционная

смесь подвергалась разгонке на масляной бане. После отгонки растворителя и части образовавшейся воды температура перегоняющейся жидкости быстро поднималась до  $132^{\circ}$  и затем медленно до  $160-162^{\circ}$ . Разгонка велась досуха. Фракция, перегоняющаяся в температурном интервале  $100-145^{\circ}$  (при  $680 \text{ мм}$ ), в количестве  $32,5 \text{ гр}$  собиралась отдельно, сушилась над поташем и фракционировалась из колбы с дефлегматором. Получены фракции:

- I до  $135^{\circ}$  —  $0,15 \text{ гр}$ ,
- II  $135-141^{\circ}$  —  $24,7 \text{ гр}$ ,
- III  $141-162^{\circ}$  —  $4,5 \text{ гр}$ ,

В колбе оставалось  $1,6 \text{ гр}$  масла, разлагающегося при дальнейшем нагревании.

При вторичной перегонке II фракции выделено  $22,6$  бутин-2-ола-1, кипящего при температуре  $136-137^{\circ}$  при  $680 \text{ мм}$ , которое характеризовалось следующими константами:

T. кип.  $136-137^{\circ}$  при  $680 \text{ мм}$ ,  $d_{40}^{20} 0,9483$ ,  $n_D^{20} 1,4551$ .

$MR_D$  найдено:  $20,05$ ,  
для  $C_4H_8O \equiv$ .  $MR_D$  вычислено:  $20,19$ .

#### А н а л и з.

$0,1180 \text{ гр}$  вещ.,  $0,2954 \text{ гр}$   $CO_2$ ,  $0,0952 \text{ гр}$   $H_2O$ .

Найдено: % C  $68,22$  % H  $8,89$ .

Для  $C_4H_8O$  вычислено % C  $68,57$ . % H  $8,57$ .

Выход бутин-2-ола-1 составляет  $68,8\%$  от теории, считая на взятый 3-хлорбутен-2-ол-1.

Из высших фракций, указанных трех перегонок, удалось выделить  $5,45 \text{ гр}$  вещества, кипящего при  $157-159^{\circ}$  (при  $680 \text{ мм}$ ), представляющего исходный 3-хлорбутен-2-ол-1. Таким образом, выход бутинола, рассчитанный на вошедший в реакцию хлороспирт, составляет  $77,2\%$ .

*Б. Действием водного едкого кали на 3-хлорбутен-2-ол-1.* Реакция проводилась в указанном выше аппарате. К охлажденному до комнатной температуры раствору, состоящему из  $20 \text{ гр}$  едкого кали и  $7 \text{ мл}$  воды, при энергичном перемешивании прибавлялось  $25 \text{ гр}$  свежепергнанного 3-хлорбутен-2-ола-1. Наблюдалось слабое разогревание. Реакция шла медленно, что можно было наблюдать по выделяющемуся хлористому калию. После нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 10 часов образовавшийся хлористый калий растворялся в воде до получения насыщенного раствора и маслянистый слой отделялся от водного. Водный слой обрабатывался эфиром, эфирная вытяжка присоединялась к маслянистому слою, высушивалась над поташем и фракционировалась в колбе с де-

флегматором. После отгонки эфира получены следующие фракции (при 670 мм):

- I 100—136°—0,1 гр,
- II 136—138°—6,1 гр,
- III 138—156°—1,5 гр,
- IV 156—161°—8,7 гр,

остаток в колбе—около 2 гр смолы.

При отгонке I фракции нет остановки на температуре 122—124°, отвечающей температуре кипения бутадиена-1,2-ола-4. II фракция представляет бутун-2-ол-1, выход которого составляет 37,1% от теории, считая на взятый 3-хлорбутен-2-ол-1. IV фракция представляет собой не вошедший в реакцию 3-хлорбутен-2-ол-1.

При попытке провести реакцию кипячением реакционной смеси, с целью ускорения и доведения реакции до конца, поставлен повторный опыт, который показал, что в этих условиях имеет место сильное выделение пропина (см. ниже) и происходит более сильное осмоление.

#### Расщепление бутин-2-ола-1 действием едкого кали

Некоторое количество полученного бутин-2-ола-1 кипятилось в колбе с обратным холодильником в присутствии как твердого, так и 50—75% водного раствора едкого кали. В обоих случаях наблюдалось сильное (в зависимости от нагревания) выделение газа, который при пропускании в аммиачный раствор полухлористой меди образует характерное для ацетиленового углеводорода—пропина чижего-зеленый, а с аммиачным раствором азотнокислого серебра—белый осадок. Как медное, так и особенно серебряное соединения вспыхивают при нагревании.

Для выяснения количественной стороны реакции поставлен следующий опыт: в круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещался раствор из 3 гр едкого кали и 1 мл воды. При нагревании колбы на масляной бане из капельной воронки по каплям прибавлялся бутин-2-ол-1. Выделяющийся газ поглощался раствором брома в хлороформе. Для связывания 13 гр взятого брома расходовалось 3,6 гр бутин-2-ола-1 (выход пропина 78,8% от теории). В колбе оставалось 1—2 гр смолистого вещества. Формальдегид, ожидаемый при реакции, не выделяется в свободном виде, т. к. в условиях проведения реакции он полимеризуется. От полученного раствора тетрабромпропана в хлороформе отогнан хлороформ на водяной бане, а оставшаяся часть, в количестве 16,2 гр, разогнана в вакууме. Получено 12,9 гр вещества, отвечающего 1, 1, 2, 2—тетрабромпропану (т. кип. 110—112° при 14 мм).

#### Получение простых эфиров бутин-2-ола-1

1. *Получение метилового эфира.* В колбе с обратным холодильником, при охлаждении водой, к 7 гр едкого кали прибавлялось 7 гр

бутин-2-ола-1, а затем 15 гр иодистого метила. Наблюдалось разогревание реакционной смеси, доходящее до кипения. Кипение поддерживалось при помощи водяной бани еще в течение 2 часов. Продукт реакции перегонялся с водяным паром. Выделено 6,7 гр масла. Последнее сушилось сульфатом натрия и фракционировалось в колбе с дефлегматором. Почти весь продукт перегонялся при 95,5—96,5° при 680 мм и охарактеризован следующими константами: т. кип. 95,5—96,5 при 680 мм,  $d_4^{20}$  0,8545,  $n_D^{20}$  1,4224, вполне совпадающие с приведенными в литературе данными<sup>8</sup> для метилового эфира бутин-2-ола-1.

Выход—5,1 гр (60,7% от теории).

2. *Получение изоамилового эфира.* К 17 гр порошкообразного едкого кали и 15 гр бутин-2-ола-1 через обратный холодильник прибавлялось 40 гр бромистого изоамила. Учитывая возможность побочного образования изоамилена, бромистый изоамил брался с 25% избытком, а едкое кали с 15% избытком, считая на взятый бромистый изоамил. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Смесь подвергалась перегонке с водяным паром, маслянистый слой отделялся от водного, высушивался и фракционировался в колбе с дефлегматором. При вторичной перегонке фракции 169—173° (при 680 мм) отгонялось вещество, кипящее при температуре 170—171° (16,2 гр), довольно приятного запаха. Значение молекулярной рефракции и данные элементарного анализа подтвердили идентичность полученного изоамилового эфира бутин-2-ола-1.

Т. кип. 170—171° при 680 мм,  $d_4^{20}$  0,8397,  $n_D^{20}$  1,4334.

Найдено:  $MR_D$  43,34.

Для  $C_9H_{16}O$ . вычислено:  $MR_D$  43,40.

#### А н а л и з.

0,1058 гр вещ. 0,2980 гр  $CO_2$ . 0,1088 гр  $H_2O$ .

Найдено % С 76,81. % Н 11,41.

Для  $C_9H_{16}O$  вычислено: % С 77,14, % Н 11,43.

Выход 54% от теории, считая на взятый бутинол.

#### Получение сложных эфиров бутин-2-ола-1

1. *Получение бутинилового эфира уксусной кислоты.* В круглодонной колбе с тубусом, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 10 гр бутин-2-ола-1, к которому из капельной воронки медленно прибавлялось 13 гр хлорангидрида уксусной кислоты. Наблюдалась бурная реакция. Во избежание этого реакционная колба охлаждалась водой, а затем, когда выделение хлористого водорода начинало ослабевать, смесь нагревалась на водяной бане (темп. бани 50—60°) до прекращения выделения хлористого водорода. Затем продукт реакции подвергался перегонке

в колбе с дефлегматором. После удаления взятого избытка хлорангидрида уксусной кислоты температура перегонявшейся жидкости быстро поднималась до  $150^{\circ}$  и почти весь продукт перегонялся при  $150\text{--}152^{\circ}$  (перегонка велась досуха).

Выход  $15,1$  гр ( $94,2\%$  от теории).

Уксуснобутиниловый эфир—бесцветная подвижная жидкость со слабым, напоминающим уксусноизоамиловый эфир запахом. Растворяет целлулоид. Характеризуется следующими константами:

Т. кип.  $150\text{--}152^{\circ}$  при  $680$  мм,  $d_4^{20}$   $0,9926$ ,  $n_D^{20}$   $1,4378$ .

2. *Получение бутинилового эфира бензойной кислоты.* Аппаратура та же. К  $10$  гр бутин-2-ола-1 прибавлялось  $24$  гр хлорангидрида бензойной кислоты. При этом выделение хлористого водорода не наблюдалось. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане, температура которой постепенно поднималась (реакция начинается при температуре бани  $60\text{--}70^{\circ}$ ) и продолжалась затем на кипящей водяной бане до практического прекращения выделения хлористого водорода.

Продукт реакции подвергался перегонке в вакууме при  $5$  мм. Выделено  $20,4$  гр вещества ( $82,1\%$  от теории), кипящего при  $122\text{--}123^{\circ}$ , имеющего приятный фруктовый запах, и представляющего бутиниловый эфир бензойной кислоты, характеризующегося следующими константами:

т. кип.  $122\text{--}123^{\circ}$  при  $5$  мм,  $d_4^{20}$   $1,1032$ ,  $n_D^{20}$   $1,5358$ .

Найдено:  $MR_D$   $49,18$ .

Для  $C_{11}H_{10}O_3$  [E. F. Вычислено:  $MR_D$   $49,05$

#### Анализ

$0,1464$  вещ.,  $0,4033$  гр  $CO_2$ ,  $0,0792$  гр  $H_2O$ .

Найдено: % С  $75,13$ , %Н  $6,01$ .

Для  $C_{11}H_{10}O_3$  вычислено: % С  $75,82$ , % Н  $5,79$ .

#### Выводы

1. На примере бутин-2-ола-1 впервые показана возможность использования 1,3-дихлорбутена-2 для получения соединений ацетиленового ряда.

Переход от 1,3-дихлорбутена-2 к бутинолу осуществлен двумя простыми операциями: его омылением в 3-хлорбутен-2-ол-1, и действием на него концентрированного спиртового раствора едкого кали. Выход бутинола составляет  $68,8\%$ , считая на 3-хлорбутен-2ол-1.

2. Показано, что образование бутин-2-ола-1 имеет место и при действии водного едкого кали. Однако, при проведении реакции кипячением реакционной смеси, идет расщепление образовавшегося бутинола, а при более низких температурах реакция затягивается, не доходит до конца и приводит к значительному осмолению.

3. Установлено, что действие щелочи на 3-хлорбутен-2-ол-1 приводит исключительно к ацетиленовому спирту (бутин-2-ол-1); образование диенового спирта (бутадиен-1,2-ол-4) практически не имеет места.

4. Отдельными опытами показано, что при кипячении с водными растворами едкого кали бутин-2-ол-1 расщепляется на пропиин (с выходом 78,8%) и формальдегид.

5. Взаимодействием хлорангидридов уксусной и бензойной кислот и бутин-2-ола-1 получены соответствующие сложные эфиры. Взаимодействием алкилгаллоидов с бутинолом, в присутствии едкого кали, получены метиловый и изоамиловый эфиры бутинола. Впервые получены и охарактеризованы изоамиловый эфир и сложный эфир бензойной кислоты.

Химический Институт  
Академии Наук Арм. ССР

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers и сотрудники—*J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4205 (1931); **54**, 4066 (1932).
2. E. I. Du Pont de Nemours & Co.—Фр. патент, 721532, Zbl. **1932** II, 2107; А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова—Синт. каучук, **4**, № 6, 16 (1935).
3. W. H. Carothers, G. I. Berchet,—*J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1628 (1933).
4. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова—Отчет **140**, 27. XII (1939).
5. А. Н. Чурбаков—ЖОХ, **10**, 977 (1940).
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян—Изв. АН. Арм. ССР № 5—6, 37 (1944).
7. В. И. Исагулянц, Г. М. Мкрян—там же, № 5—6, 17 (1944).
8. Yvon C. r., **180**, 748 (1925); Zbl., **1925**, II, 16.
9. W. H. Carothers, G. I. Berchet—Ам. патент 2136178. Chem. Abst. **1939**, (33)-1345.
10. Д. В. Тищенко—ЖОХ **7**, 658 (1937).
11. Ch. D. Hurd, F. L. Cohen—*J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1068 (1931).
12. I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.—Англ. пат. 285598. Zbl., **1928** II, 1823.

Գ. Մ. Մկրյան

### ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

#### 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ԻՑ

Հաղորդում I

Բուտին-2-ոլ—1-ի ստացումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մինչև այժմ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը օգտագործված է դիսպիրապես այնպիսի նյութերի ստացման համար, որոնց գոյացումը կապված է I առ-դում գտնվող շարժունակ քլորի ատոմի փոխարինման հետ: Համեմատա-

բար քիչ առաջընթացուն է դարձրված այն սեպտիկաների վրա, որոնք պայմանավորված են դիքլորբուտենի ում և նրանից ստացվող արտածյալներում կրկնակի կապի և նրա մոտ գտնվող քլորի ատոմի գոյության հետ: Հատկապես դիքլորբուտենից ստացվող նյութերից քլոր ջրածնի պոկման և այդպիսով ացետիլենային շարքի միացություններին անցնելու խնդիրը դրականության մեջ չի հիշատակվում:

Այդ նպատակը հետապնդելով մենք խնդիր դրեցինք ցույց տալ միանգամայն մատչելի պրոդուկտ դիքլորբուտենի օդադործման հնարավորությունը՝ ստանալու համար ացետիլենային շարքի միացություններ, որոնց ստացումն այլ ճանապարհներով կապված է որոշ դժվարություններին հետ:

1,3-դիքլորբուտեն-2-ից բուտին-2-օլ-1-ին անցումը իրադրված է երկու պարզ օպերացիաների միջոցով՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի սպինացումով ստացված է 3-քլորբուտեն-2-օլ-1, իսկ վերջինս կոմպակտ է կծու կալիումի սպիրտային խիտ լուծույթի ազդեցությանը: Բուտինոլի էլը կազմում է տեսականի 68,80/0-ը, հաշված 3-քլորբուտեն-2-օլ-1-ի վրա: Բուտին-2-օլ-1-ի գոյացում տեղի ունի նաև ջրային կծու կալիումի ներգործության դեպքում, սակայն պարզված է, որ երբ սեպտիկան կատարվում է խառնուրդի եռման պայմաններում, ապա տեղի է ունենում գոյացած բուտինոլի ճեղքում, իսկ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում սեպտիկան ձգձգվում է և չի գնում մինչև վերջ: Բացի այդ տեղի է ունենում զգալի խեղացում:

Ցույց է տրված, որ 3-քլորբուտեն-2-օլ-1-ի վրա հիմքերի ազդեցության դեպքում քլորջրածնի պոկումը բերում է բացառապես ացետիլենային սպիրտի (բուտին-2-օլ-1-ի) գոյացմանը, իսկ դիենային սպիրտի (բուտադեն-1,2-օլ-4-ի) գոյացում, զործնականորեն տեղի չի ունենում:

Առանձին փորձերով ցույց է տրված, որ բուտին-2-օլ-1-ը կծու կալիումի ջրային լուծույթների հետ տաքացնելիս ճեղքվում է պրոպիլի և ֆորմալդեհիդի:

Քացախական և բենզոլային թթուների—քլորանհիդրիդների և բուտին-2-օլ-1-ի փոխազդեցությամբ ստացված են համապատասխան էսթերները: Այլիլ հալոիդների և բուտինոլի փոխազդեցությամբ, կծու կալիումի ներկայությամբ, ստացված են բուտինոլի մեթիլ և էթիլամիլ էթերները, ըստ որում էթիլամիլ էթերը և բենզոլային թթվի էթերն ստացված են առաջին անգամ:

G. M. Mkrian

## Compounds of the Acetylenic Series

From 1,3-dichlorobutene-2

Information I

Obtaining of Butin-2-ol-1

S u m m a r y

Up to day 1,3-dichlorobuten-2 has been generally used to obtain compounds the formation of which is connected with the substitution of a movable chlorine atom in the position-1.

Comparable little attention has been paid to reactions based on the obtaining of a double joint with a chlorine atom at it, at dichlorobuten as well as at derivatives obtained from it.

In particular the reaction of spitting up chloric hydrogen from the products obtained from 1,3-dichlorobuten-2 and the transition in this way to the compounds of the acetylenic series has not been investigated up to day.

Having this in view we set the problem to show the possibility of using a very available product-dichlorobuten to obtain a series of compounds of the acetylenic series difficult to obtain otherwise.

The transition from 1,3-dichlorobuten-2 to butinol is carried out by two common operations: by saponification of 1,3-dichlorobuten-2 an alcohol 3-chlorobuten-2-ol-1 is obtained. The latter is then subjected to the action of a concentrated alcoholic potassium hydroxide solution.

The yield of butinol is 68,8% relative to 3-dichlorobuten-2-ol-1. The formation of buten-2-ol-1 takes place also under the action of aqueous potassium hydroxide. However it has been stated that carrying out the reaction by boiling the reaction mixture, splitting of the formed butinol takes place and at lower temperatures the reaction is delayed, does not reach the end and leads to an important resinification.

It has been stated that the action of alkali on 1,3-dichlorobuten-2-ol-1 gives only acetylenic alcohol (buten-2-ol-1), while the formation of dienic alcohol (butadien-1,2-ol-4) practically does not take place.

It has been shown by special experiments that by boiling with aqueous solutions of potassium hydroxide buten-2-ol-1 is splitted up into hydrocarbon, propine (with a yield of 78,8%) and formaldehyde.

By the interaction of chloroanhydride, acetic and benzoic acids and butin-2-ol-1 the corresponding esters are obtained. By the interaction of alkylhaloids with butinol in the presence of potassium hydroxide methyl and isoamylic ethers of butinol are obtained, isoamylic ether as well as ester of benzoic acid being obtained for the first time.

Г. Х. Бунятыян — Действ. член АН Арм. ССР и В. Г. Мхитарян

## К вопросу об участии оксипуринов в обмене адреналина

### С о о б щ е н и е I

#### Действие мочевой кислоты на окисление пирокатехина

Как показали наши исследования, оксипурины: гипоксантин, ксантин и мочевая кислота, в присутствии меди на воде, на растворе Рингера, на фосфатном буфере при различных рН<sup>1,2</sup>, а также при наличии тканевых срезов<sup>3</sup> значительно тормозят окисление аскорбиновой кислоты. Дальнейшие исследования показали<sup>4</sup>, что оксипурины при наличии железа на фосфатном буфере задерживают окисление аскорбиновой кислоты, в то время как на растворе Рингера, наоборот, ускоряют его. Было также обнаружено, что при наличии тканевых срезов мочевая кислота как сама по себе, так и в присутствии железа тормозит окисление аскорбиновой кислоты. Результаты наших исследований были доложены на Всесоюзной Конференции по Витаминам в 1939 году и опубликованы в печати в 1940—1941 годах.

Полученные нами результаты в дальнейшем были подтверждены Giri и Krishnamurthy<sup>5</sup>. В 1944 году Bonoldi и др.<sup>6</sup> показали, что в присутствии иона меди ксантин также значительно тормозит окисление аскорбиновой кислоты.

Известно, что адреналин и аскорбиновая кислота, являясь нестойкими, легко окисляющимися веществами, хорошо сохраняются в условиях организма. Как показали многочисленные исследования, окисление обоих веществ значительно тормозится при наличии тканевых срезов, перфузатов тканей, крови и тканевых жидкостей. Стабилизация адреналина и аскорбиновой кислоты приписывается действию сульфгидрильных соединений (цистеин, глутатион). В литературе имеются указания, что адреналин стабилизируется аскорбиновой кислотой<sup>7</sup>. Однако известно, что в определенных условиях и адреналин подавляет окисление аскорбиновой кислоты<sup>8</sup>.

Аскорбиновая кислота в адреналин имеют много общего и с другой стороны. Исследования Edlbacher'a и Kraus'a показали, что глицин, при наличии кислорода, дезаминируется адреналином и пирокатехином<sup>9</sup>; такие же результаты получил Blüx<sup>10</sup>, показав дезаминирующее действие адреналина на глицин, аланин, валин и лейцин.

Многочисленные исследования Kisch-а выяснили, что адреналин и ряд дифенолов, окисляясь и переходя в соответствующие хиноны, ускоряют дезаминирование аминокислот и дипептидов<sup>11,12</sup>. Оказалось, что и аскорбиновая кислота способствует дезаминированию аминокислот<sup>13</sup>.

В свою очередь, аминокислоты могут тормозить окисление адреналина<sup>14,7</sup> и аскорбиновой кислоты<sup>15</sup>. Аскорбиновой кислоте приписывается роль переносчика водорода, в особенности в растительном организме. Как показали опыты Green-а и сотр., адреналин также выступает в роли переносчика водорода при окислении яблочной и молочной кислот<sup>16,17,18</sup>. Интересно отметить, что адреналин не всегда ускоряет окислительный процесс; так, например, в опытах Ahlgren-а<sup>19</sup> адреналин задерживал поглощение кислорода изолированной мышцей лягушки в концентрациях выше  $10^{-7}$ ; такое же действие он проявлял на переживающие клетки печени<sup>20</sup>. В наших опытах аскорбиновая кислота задерживала окисление жиров и витамина А даже в присутствии меди<sup>21</sup>. Антиоксидантные свойства аскорбиновой кислоты были выявлены впоследствии и другими исследователями.

Таким образом, между аскорбиновой кислотой и адреналином имеется много общего, и это не странно, поскольку пирокатехиновая группа в адреналине и аскорбиновая кислота, имея орто-дифенольное строение, выявляют одинаковые свойства в процессах аутооксидации<sup>22</sup>.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных адреналину, многие его превращения в организме, а также их механизм все еще остается невыясненным. Значительный интерес представляет вопрос окисления и стабилизации адреналина в организме, ибо эти процессы имеют большое значение в физиологическом действии адреналина и в его участии в обмене веществ<sup>23,24</sup>.

Мы указали на некоторые общие черты в поведении адреналина и аскорбиновой кислоты. При окислении последней, как показал ряд наших исследований, оксипурины проявляют значительное антиоксидантное действие. Имея в виду вышесказанное, мы задались целью изучить действие оксипуринов при окислении адреналина и, тем самым, выяснить их возможное участие в обмене адреналина.

Полученные результаты могли бы представить интерес и в отношении стабилизации растворов адреналина. Первые опыты нами были поставлены с пирокатехином, так как в адреналине в первую очередь подвергается окислению пирокатехиновая группа.

### Экспериментальная часть

Опыты ставились с дважды перекристаллизованным пирокатехином на фосфатном буфере при различных рН, а также на растворе Рингера. Медь прибавлялась на 3,3 мл жидкости по 0,03 мг в виде  $\text{CuSO}_4$ , а железо по 0,3 мг в виде  $\text{FeSO}_4$ .

Процесс окисления пирокатехина учитывался по количеству поглощенного кислорода в аппарате Варбурга при 40°.

Основная методика заключалась в следующем. Брался 1,4 мл 0,5% раствора пирокатехина на фосфатном буфере. рН 6,5 и 7,4 и, как правило, вливался в отросток сосудика. В сосудик же помещалась мочева кислота, растворенная на фосфатном буфере рН 6,5 и 7,4. Затем брался 1,7 мл раствора, содержащего 3 мг мочева кислоты. Во внутреннее отделение сосудика наливался 0,2 мл раствора едкого кали (30%).

Таким образом, общее количество жидкости в сосудике Варбурга каждый раз составляло 3,3 мл.

Что же касается опытов на растворе Рингера, то, ввиду нерастворимости в нем мочева кислоты, последняя бралась в виде навески по 3 мг.

Перед погружением сосудиков в термостат в них пропускался кислород в течение трех минут.

Отрегулировав обычным способом в термостате давление внутри сосудика, манометр с сосудиком вынимался из термостата, содержащее отростка (раствор пирокатехина) быстро переливался в сосудик и снова погружался в термостат. Затем, повторно отрегулировав давление в сосудике, через определенные промежутки времени (15 мин.) производился отсчет поглощаемого кислорода. По истечении 60 мин. опыт прерывался и выводились средние величины поглощенного кислорода.

Опыты ставились с каждым веществом одновременно в четырех или пяти сосудиках и, как правило, повторялись 2 или 3 раза.

Первые опыты с пирокатехином были поставлены на фосфатном буфере—рН 7,4. Опыты показали (табл. 1), что пирокатехин на фосфатном буфере—рН 7,4 в присутствии железа поглощает значительно больше кислорода, чем без него.

Таблица 1

## Фосфатный буфер рН—7,4

Вещества	Время в минутах			
	15	30	45	60
	Колич-во поглощенного кислорода в мл			
Пирокатехин	59,77	114,82	166,95	212,94
Пирокатехин+3 мг мочева кислоты	20,89	58,41	93,56	135,33
Пирокатехин+0,3 мг Fe	107,31	240,45	352,14	448,08
Пирокатехин+3 мг мочева кислоты+0,3 мг Fe	57,56	138,96	216,69	298,63
Пирокатехин+0,03 мг Cu	57,72	112,60	169,75	216,91
Пирокатехин+3 мг мочева кислоты+0,03 мг Cu	41,81	91,21	134,92	184,28

Как видно из таблицы, медь не ускоряет окисления пирокатехина. Объясняется это тем, что железо с пирокатехином образует комплексное соединение, которое значительно быстрее окисляется, нежели сам пирокатехин.

Представляют интерес результаты, полученные в опытах с мочевой кислотой. Из таблицы легко видеть, что мочевая кислота во всех случаях значительно тормозила окислительный процесс.

Были поставлены опыты также на фосфатном буфере—рН—6,5. Результаты, приведенные в таблице 2, ясно показывают, что как один пирокатехин, так и пирокатехин при наличии железа или меди поглощает кислорода значительно меньше, чем при рН—7,4. Мочевая кислота и в этом случае оказывает антиоксидантное действие

Таблица 2

Фосфатный буфер рН—6,54.

Вещества	Время в минутах			
	15	30	45	60
	Колич-во поглощенного кислорода в мл			
Пирокатехин	3,63	14,63	22,63	33,41
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты	2,35	4,74	7,64	13,79
Пирокатехин+0,3 мг Fe	17,34	38,07	62,02	74,67
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты+0,3 мг Fe	12,37	24,78	38,13	49,57
Пирокатехин+0,03 мг Cu	29,28	64,15	95,01	123,64
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты+0,03 мг Cu	11,48	23,28	32,32	49,40

не только на один пирокатехин, но и на пирокатехин с медью или пирокатехин с железом. Интересно отметить, что если на фосфатном буфере при рН—7,4 более сильным окислительным действием обладает железо, то на фосфатном буфере при рН 6,5 сильнее действует медь; при этом мочевая кислота значительно сильнее тормозит окисление комплекса пирокатехина с медью, чем пирокатехина с железом.

Дальнейшие опыты велись на растворе Рингера. Результаты опытов, приведенные в таблице 3, показывают, что пирокатехин на растворе Рингера окисляется быстрее, чем на фосфатном буфере при рН 7,4; при этом мочевая кислота оказывает более сильное антиоксидантное действие, чем на фосфатном буфере. Так, например, если на фосфатном буфере по истечении 60 минут пирокатехином было поглощено 212,96 мл кислорода, то на растворе Рингера было поглощено

283,96 мл, причем мочевая кислота на растворе Рингера значительно сильнее тормозит процесс окисления (63,99 мл), чем на фосфатном буфере (135,33 мл).

Раствор Рингера

Таблица 3

Вещества	Время в минутах			
	15	30	45	60
	Кол-во поглощенного кислорода в мл			
Пирокатехин	91,46	176,00	232,47	283,96
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты	26,40	46,76	58,88	63,99
Пирокатехин+0,3 мг Fe	84,96	117,43	139,19	152,02
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты+0,3 мг Fe	65,56	82,40	100,44	103,22
Пирокатехин+0,03 мг Cu	84,26	160,19	219,94	277,66
Пирокатехин+3 мг мочевой кислоты+0,03 мг Cu	26,34	48,61	57,10	61,70

Действие ионов меди и железа на рингеровский раствор пирокатехина отличается от действия тех же ионов на пирокатехин на фосфатном буфере. Интересно, что железо в первом случае не только не ускоряет окисление пирокатехина, а, наоборот, оказывает антиоксидантное действие (см. табл. 3). Что касается меди, то она и здесь не оказывает почти никакого действия на окисление пирокатехина. При наличии железа мочевая кислота на растворе Рингера слабо тормозит окисление пирокатехина; при тех же условиях на фосфатном буфере она оказывает сильное тормозящее действие.

Для выяснения механизма действия мочевой кислоты и ионов тяжелых металлов на окисление пирокатехина были поставлены дополнительные опыты как с одной мочевой кислотой, так и с мочевой кислотой при наличии меди и железа.

Опыты ставились на фосфатном буфере при различных рН и на растворе Рингера. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Раствор Рингера

Таблица 4

Вещества	Время в минутах			
	15	30	45	60
	Кол-во поглощенного кислорода в мл			
Мочевая кислота	39,16	48,13	48,13	49,47
Мочевая кислота+Fe	30,99	42,01	41,32	47,74
Мочевая кислота+Cu	45,87	49,67	51,53	52,17
Железо	37,23	47,28	47,72	45,96
Медь	поглощения нет.			

Таблица 4 показывает, что мочева́я кислота на растворе Рингера как сама по себе, так и при наличии железа и меди поглощает почти одинаковое количество кислорода. Следовательно, железо и медь не оказывают каталитического действия на окисление мочево́й кислоты. Что же касается фосфатного раствора мочево́й кислоты, то ни в одном случае не было отмечено поглощения кислорода.

Такие же результаты были получены с железом и медью. На фосфатном буфере как железо, так и медь не поглощали кислорода. Кислород поглощался только железом на растворе Рингера.

Опыты с различными окислительными ферментами и по выяснению антиоксидантного действия оксипуринов в процессе разработки.

### В ы в о д ы

1. Скорость окисления пирокатехина неодинакова и зависит от среды и рН. Значительно быстрее окисляется он на растворе Рингера, затем на фосфатном буфере при рН—7,4 и медленнее на фосфатном буфере при рН—6,5.

2. Мочева́я кислота как сама по себе, так и при наличии железа и меди на фосфатном буфере при различных рН, так и на рингеровском растворе оказывает тормозящее действие на окисление пирокатехина, причем более сильный тормозящий эффект наблюдается на растворе Рингера.

3. Действие железа на окисление пирокатехина различное. Если на фосфатном буфере при различных рН он способствует окислению пирокатехина, то на Рингере железо тормозит окисление пирокатехина.

4. Медь оказывает окислительное действие на окисление пирокатехина только на фосфатном буфере при рН—6,5. На растворе Рингера и на фосфатном буфере при рН—7,4 она никакого действия на окислительный процесс не производит.

5. На фосфатном буфере при рН—7,4 железо ускоряет поглощение кислорода пирокатехином; медь при этих условиях почти никакого действия не оказывает; на фосфатном же буфере при рН—6,5 она, по сравнению с железом, сильнее ускоряет окисление пирокатехина.

6. Мочева́я кислота сама по себе на фосфатном буфере при различных рН не поглощает кислорода. На растворе Рингера идет небольшое поглощение кислорода мочево́й кислотой. При добавлении железа или меди поглощаемость кислорода не меняется.

7. Железо само по себе на фосфатном буфере при рН 7,4 и 6,5 не поглощает кислорода. Небольшое поглощение кислорода железом наблюдается на растворе Рингера.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бунятян Г. Х.—Тр. Всесоюз. Конф. по Витаминам, стр. 68. 1940. Москва, Ленинград.
2. Бунятян Г. Х. и Мхитарян В. Г.—Изв. АрмФАН СССР. № 4—5, 251, 1940.
3. Бунятян Г. Х.—Биохимия, **6**, 155, 1941.
4. Бунятян Г. Х.—Изв. АрмФАН СССР, № 1—2, 77, 1942.
5. Giri K. V. a. Krishnamurthy P. V.—Nature, **147**, 59, 1941.
6. Bonoldi V. Ribeiro R. F. a. Ribeiro O. F.—C. A., **39**, 2778, 1945.
7. Neard R. D. H. a. Welch A. Дем.—Bioch. J., **29**, 998, 1935.
8. Yamamoto M.—Z. physiol. Chem., **248**, 266, 1936.
9. Edlbacher S. и Kraus J.—Z. physiol. Chem., **178**, 239, 1928.
10. Blix G.—Skand. Arch. Physiol., **56**, 131, 1929.
11. Kisch B.—Bioch. Z., **220**, 92, 1930, **236**, 380, 1931. **242**, 1., 1931, **244**, 441, 1932, **267**, 69, 1933.
12. Kisch и Leibawitz J.—Bioch. Z. **220**, 370, 1930.
13. Abderhalden E.—C. A., **32**, 3339, 3431, 3443, 2178, 1938.
14. Wiltshire.—J. Physiol., **72**, 88, 1931.
15. Бунятян Г. Х. и Мхитарян В. Г.—Сб. науч. тр. Ереванского Мед. Ин-та, вып. 1, 18, 1940.
16. Green D. E.—Bioch. J., **30**, 2096, 1936.
17. Green D. E. a. Brosteaux J.—Bioch. J., **30**, 1489, 1936.
18. Green D. E. a. Riditer D.—Bioch. J. **31**, 596, 1937.
19. Ahlgren J.—Skand. Arch. Physiol. **47**, 271, 1926.
20. Reinwein H. и Singer N.—Bioch. Z., **197**, 52, 1928.
21. Бунятян Г. Х.—Сб. Тр. Хим. Ин-та АрмФАН СССР, вып. 1, 49, 1938.
22. Сцент-Гауорги А.—Усп. Современ. биологии **9**, вып. 3, 374, 1938.
23. Утевский А. М.—Биохимия адреналина, 1939.
24. Он-же, Усп. Современ. биологии, **18**, 145, 1944.

Հ. Ք. ԲՈՆՈԼԴԻԱՆ—Հայկական ՍՍԻՒ Գիտ. Ակադ. իսկական անդամ  
և Վ. Գ. ՄԻՔԻԱՐՅԱՆ

ԱԴՐԵՆԱԼԻՆԻ ՓՈՒԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ ՕՔՍԻՊՈՒՐԻՆՆԵՐԻ  
ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ս Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Ս

Մեր հետազոտությունները ցույց են տվել, որ օքսիպուրինները, հիպոքսանտինը, քսանտինը և միզաթթուն ինչպես ֆոսֆատային բուֆերում և սինգերում, այնպես էլ հյուսվածքների և պղնձի ներկայութեամբ զգալի կերպով ճնշում են ասկորբինաթթվի օքսիդացումը:

Հետազոտում Giri-ի ու Krishnamurthy-ի, Bonoldi-ի և ուրիշների հետազոտությունները հաստատեցին մեր տվյալները:

Նկատի առնելով ասկորբինաթթվի և ադրենալինի մի շարք ընդհանուր հատկությունները, այլև այն, որ երկուսն էլ ըստ կառուցվածքի հանդիսանում են օրթո-դիօքսի միացություններ, մենք նպատակ դրինք հետազոտելու օքսիպուրինների ազդեցությունը ադրենալինի օքսիդացման վրա և պարզելու նրանց մասնակցությունը վերջինիս փոխանակության մեջ: Քանի որ ադրենալինի մեջ առաջին հերթին օքսիդանում է պիրոկատեխինային

խումբը, մենք դրեցինք մի շարք մոդելային փորձեր մաքուր պիրոկատեխինի հետ: Իրված փորձերը ցույց են տալիս, որ միզաթթուն, առանձին վերցրած, ֆոսֆատային բուֆերում (pH-ի տարրեր սահմաններում), ինչպես և ռինգերում, պիրոկատեխինի օքսիդացման պրոցեսում հանդես է գալիս որպես հակաօքսիդանտ. այդ նույն հետևանքը ստացվում է նաև երկաթի և պղնձի յոների ներկայությամբ՝ ընդ որում միզաթթվի հակաօքսիդանտային ազդեցությունը պիրոկատեխինի օքսիդացման պրոցեսի վրա ավելի ուժեղ արտահայտվում է ռինգերում, քան ֆոսֆատային բուֆերում:

Ստացված արդյունքները հիմք են տալիս մեզ ենթադրելու, որ ազրենալինի պահպանման մեջ օքսիպուրինները կարող են ունենալ որոշ դեր: Թե որքան ճիշտ են մեր ենթադրությունները, ցույց կտան մեր մոտակա հետազոտությունները մաքուր ազրենալինի հետ:

H. Ch. Bunatian—Member of the Academy of Sciences of the Arm. SSR and  
V. G. Mkhitarian

## On the Importance of Oxypurines in Adrenaline Metabolism

### I. Effect of Uric Acid On Oxidation of Pyrocatechin

#### S u m m a r y

Our previous researches have shown that the oxypurines hypoxanthine, xanthine and uric acid noticeably prevent the oxidation of ascorbic acid, not only in phosphate buffer solutions and Ringer's solution but also in the presence of tissue slices and copper.

Later the researches of Giri and Krishnamurthy, Bonoldi and others confirmed our findings.

Having in mind a number of the general properties of ascorbic acid and adrenaline and the fact that both are ortho dioxycompounds, we decided to find out the influence of oxypurines on the oxidation of adrenaline and to make clear their part in its metabolism.

As pyrocatechin is the group to oxidize first in adrenaline, we carried out some experiments on pure pyrocatechin. These experiments showed the fact that uric acid, taken separately in phosphate buffer solutions—of different pH's—and in Ringer's solution behaves as an antioxidant in the oxidation process of pyrocatechin.

This property of uric acid is also obvious in the presence of Fe and Cu ions. The antioxidant property of uric acid is brought out better in Ringer's solution than in phosphate buffer solutions.

These results make us suppose that the oxypurines may play a certain part in the stabilization of adrenaline.

As to how true our suppositions are will be shown in our further experiments. Tests with various oxidizing enzymes and also experiments to clarify the inhibiting action of oxypurines are in progress.

From the Biochemical laboratory of the  
Physiology Department of the Armenian  
Academy of Sciences, Erevan.

# Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

## Անօրգանական քիմիա

Մ. Վ. Կարբիճյան—Սերպենտինի վերամշակման մեթոդների փնտրումը Հաղորդում II. Սեանի սերպենտինի քլորացումը . . . . .	3
Ա. Գ. Քաննանյան—Մաղնեղիում-վրամուս միանալույթի քայքայումը ջրով: Հաղորդում I . . . . .	25
Ա. Գ. Քաննանյան—Մաղնեղիում-կապար միանալույթի քայքայումը ջրով: Հաղորդում III . . . . .	31
Ա. Գ. Քաննանյան—Մաղնեղիում-անաղ միանալույթի քայքայումը ջրով: Հաղորդում I . . . . .	37
Մ. Գ. Մանվելյան—Մուլլերի ստացումը Տղիբուլիի քարածխի մոխրից . . . . .	43
Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Տ. Գալֆայան և Ա. Գ. Քաննանյան—Քլորացման վառարանների ներքին երեսապատման համար մի քանի հրակայուն նյութերի ուսումնասիրությունը . . . . .	53

## Օրգանական քիմիա

Վ. Ի. Իսազուլյանց—ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ և Ն. Գ. Մուսեղյան—Արիլքլորբուտանների սինթեզը . . . . .	59
Վ. Ի. Իսազուլյանց—ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ ել Թ. Ա. Ազիզյան—Արօքսիլքլորբուտանների սինթեզը . . . . .	71
Գ. Մ. Սլյրյան—Ացեալիլենային շաքրի միացությունների 1,3-գիքլորբուտան-2-ից: Հաղորդում I . . . . .	79

## Քիմիական քիմիա

Հ. Ք. Բունիսթյան—ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ և Վ. Գ. Սիլիսթրյան—Ազրենային փոխանակության մեջ օքսիպուրինների մասնակցության հարցի շուրջը . . . . .	89
---	----

# С о д е р ж а н и е

## Неорганическая химия

М. В. Дарбинян—Изыскание методов переработки серпентина. Сообщение II. Хлорирование севанского серпентина . . . . .	3
А. Г. Канкян—Разложение сплава магний-висмут водой. Сообщение I . . . . .	25
А. Г. Канкян—Разложение сплава магний-свинец водой. Сообщение III. . . . .	31
А. Г. Канкян—Разложение сплава магний-олово водой. Сообщение I . . . . .	37
М. Г. Манвелян—Получение муллита из золы тквибульского угля . . . . .	43
М. Г. Манвелян, Г. Т. Галфаян и А. Г. Канкян—Исследование некоторых огнеупорных материалов для футеровки печей хлорирования . . . . .	53

## Органическая химия

В. И. Исагулянц—действ. член АН Арм. ССР и Н. Г. Мушегян—Синтез арилхлорбутенов . . . . .	59
В. И. Исагулянц—действ. член АН Арм. ССР и Т. А. Азизян—Синтез ароксенхлорбутенов . . . . .	71

Биохимия

C o n t e n t s

Inorganic Chemistry

M. V. Darbinian—Investigations on the Treatment Methods of Serpentine. Second Information. Chlorination of Seven Serpentine . . . . .	2
A. G. Kankanian—Decomposition of Magnesium-Bismuth Alloys by Water. First Information . . . . .	25
A. G. Kankanian—Decomposition of Magnesium-Lead Alloy by Water. Third Information. . . . .	31
A. G. Kankanian—Decomposition of Magnesium-Tin Alloy by Water. First Information. . . . .	37
M. G. Manvelian—The Obtaining of Mullit from the Ash of the Tghvibouly Coal. . . . .	43
M. G. Manvelian, G. T. Galfaian and A. G. Kankanian—A Study of Fire-Resisting Materials for the Inner Rendering of Chlorination Furnaces. . . . .	53

Organic Chemistry

V. I. Isaguliantz, Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR and N. G. Muscheghian—The Synthesis of Arylchlorobutenes. . . . .	59
V. I. Isaguliantz, Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR and T. A. Azizian—The Synthesis of Aroxychlorobutenes . . . . .	71
M. G. Mkrjan—Compounds of the Acetylenic Series from the 1,3-Dichlorobuten—2. First Information. . . . .	79

Biological Chemistry

H. Ch. Bunatian—Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR and V. G. Mkhitarian—On the Importance of Oxypurines in Adrenaline Metabolism. . . . .	89
--	----

Сдано в производство 30/IV 1947 г., подписано к печати 29/VII 1947 г.  
Объем 61/8 п/л. в 1 п/л. 53500 печ. зн. Тираж 750. ВФ 02710.  
Зак. № 382. Изд. № 416.