

Լ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ԿԱՐԲԻԴԻ  
 Կ Ի Ր Ա Ռ Մ Ա Ն  
 ՆՈՐ ՅԵՂԱՆԱԿԸ

ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴԱՆՔԻ ՀԱՍԷ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ  
 ԻՆՍՏԻՏՈՒՏԻ ԳԻՏԱԷԽՆԱԳՈՏԱԿԱՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱԹԻ

Л. КАЗАРЯН

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ  
 КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

ПРЕДВОРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ  
 ЭРИВАНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
 ИНСТИТУТА

Կ Ա Ն Հ Ր Ա Տ Ա Ր Ա Կ Զ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1934

661

2-15

1 .06. 2017

661  
2-15

24 SEP 2010

№ 1 ՀՍԽՀ Պալիտեխնիկական ինստիտուտ № 1



Լ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

19/25

ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ԿԱՐԲԻԴԻ  
Կ Ի Ր Ա Ռ Մ Ա Ն  
ՆՈՐ ՅԵՂԱՆԱԿԸ

ՆԱԽՆԱԿՄՆ ՀԱՂՈՐԴԱՆՔԻ ՀՍԽՀ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ  
ԻՆՍՏԻՏՈՒՏԻ ԳԻՏԱՀԵՏԱԶՈՏԱԿԱՆ ԼԱՐՈՐԱՏՈՐԻԱՅԻ

ՊԵՏԱԿԱՆ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ  
ԵՐԵՎԱՆ 1934

Նվիր Հայաստանի Լեւոնեան Կոմիտիումիւրբյանը—  
նրա պայքարի ու հաղթանակների 15 ամյակի առթիվ:

Կոմիտիտական Լ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ



Կալցիում կարբիդը ծառայում է քիմիական ար-  
դյունաբերութեան մեջ իբրև լեւոնեութ՝ ացետիլեն  
ստանալու համար, վորն արդյունաբերութեան մեջ  
մեծ կիրառում է գտել: Լ. Ղազարյանի այս ուսումնա-  
սիրութեանը նվիրված է՝ կարբիդը սկզբունքորեն նոր  
լեզանակով սեակցիաների մեջ մտնելուն, մի յեղանակ,  
վորի հայտաբերողը Ղազարյանն է: Իր յեղանակը  
Լ. Ղազարյանը կիրառել է կետոնների վրա: Ինչպես  
յերևում է աշխատութեանից, այդ ասպարիզում նա  
ունեցել է մեծ հաջողութեան: Հավանական է, վոր  
նրան հաջողվի իր յեղանակը ընդլայնել, կարբիդի հետ  
սեակցիայի մեջ մտնելով, բացի կետոններից, նաև  
այլ շարքերի պատկանող նյութեր:

Լ. Ղազարյանի գյուտը կարելի չի գնահատել հե-  
տեյալ կերպ.—այդ միմիայն նոր մեթոդ չէ, այլև  
մի նոր սկզբունք, վորը կարող է սկիզբ տալ բազմա-  
թիվ նոր մեթոդների:

Պրոֆ. Ղամբարյան

Յերևան

29/3—34 թ.

Պատ. Սմբ. Ն. Սանջոյնի, Լեւոնեան Կոմիտիումի  
արբանյակի Վար. Հայրապետյան



Գլավր. № 8521, հրատ. № 2953, պատվ. № 672, միւրած 1000:  
Հանձնած է արտադրութեան 8 ասպարիզ 1934 թ  
Ստորագրված է տպագրութեան համար 17 ասպարիզ 1934 թ

38074-62

# ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՎԱՐԲԻԴԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՆՈՐ ՅԵՂԱՆԱԿԸ

Neue Methode Zur Einführung des Calciumcarbidis in Reaktion.

Նախնական հաղորդանք ՀՍԽՀ Պոլիտեխնիկական Ինստիտուտի գիտահետազոտական լաբորատորիայի:

Ձեկուցված է ԽՍՀՄ-ի Գիտությունների Գերատեսչության Պ. Ղամբարյանի և ՀՍԽՀ-ի Մարքսիզմի-Լենինիզմի Ինստիտուտի բնագիտական սեկցիայի հունվարի 20-ի նիստում, հեղինակի կողմից:

## ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Վորոշ նպատակների համար անհրաժեշտ է ստանալ մեթիլ-քլորոպրեն: Գրականությունից<sup>1</sup> հայտնի է, վոր մեթիլ-քլորոպրենը կարելի է ստանալ 3 մեթիլ-բուտինոլից՝ վերջինս դեհիդրատացնելով և նախաբերելով:

Ինչ վերաբերում է 3 մեթիլ-բուտինոլին և ընդհանրապես ալիֆատիկ ալկոհոլներին, վորոնք, բացի վերոհիշյալ նպատակից, գործ են ածվում նույնպես և այլ ասպարեզներում, որինակ՝ քնաբեր նյութեր պատաստելու համար, ինչպես՝ իզոպրոպենիլ-պրոպարգիլ իզոպրոպիլ բարբիտուրա թթու (J. G. Far-

benindustrie Akt—Ges.<sup>1</sup>), այդ նյութերն ստանալու ձևերը հայտնի չեն սկսած 1914 թվից (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer<sup>2</sup>):

Նույնպես պատենտներում և աշխատություններում նկարագրված բոլոր ձևերը կարելի է բաժանել չեղուկ հիմնական խմբի: 1-ին խմբին պատկանում է ալիֆատիկ ալկոհոլների ստացումը՝ մագնեզիումի ալիֆատիկ ալկոհոլների վրա ալդեհիդներով կամ կետոններով ազդելով (Jozitsch<sup>3</sup>):

Ինչ վերաբերում է 2-րդ խմբին պատկանող լիգանակներին, ապա վերջիններս նույնպես կարելի է բաժանել չեղուկ խմբի, վորոնցից 1-ին տիպին պատկանում են աշխատանքի այն ձևերը, յերբ նախորդ պատրաստվում է նատրիում կամ կալիում ալիֆատիկ չեղուկ, վորով ազդում են ալիֆատիկ վրա (K. Hess und H. Munderloh<sup>4</sup>):

Յերկրորդ ձևը առաջին ձևից տարբերվում է նրանով, վոր ալիֆատիկ չեղուկների փոխարեն վերցնում են ալիֆատիկ նատրիումի միացությունը և նրա վրա ազդում են ալիֆատիկ չեղուկ:

Սակայն գոյություն ունեցող բոլոր լիգանակներն էլ, առանց բացառության, շնորհիվ վատ լիգանակի, ինչպես յերևում է ներկա աշխատության մեջ նշված գրականությունից, նույնպես և վերջերս կատարված (Wallace Carothers. Donald Coffman) ուսումնասիրությունից, չհազեցած ալիֆատիկ ստացումը դարձնում են վոչ ձեռնատու:

<sup>1</sup>) Am. Soc. vol. 54 [1932] 4071

<sup>1</sup>) C. [1928] II 1823

<sup>2</sup>) C. [1914] II 1870

<sup>3</sup>) Bl. [3] 30 210 [1903]

<sup>4</sup>) B. 51. 377 (1918)

վերոհիշյալ հեղինակների աշխատանքից յերևում է, վոր գոյություն ունեցող լեղանակները հնարավորություն չեն տալիս չհագեցած ալկոհոլների լեղքը հասցնել վոչ ավելի քան տեսականի 36 0/0-ը: Ավելորդ չե մեջ բերել հիշյալ հեղինակների հայտնած այն միտքը, վոր այդ լեղանակներն ավելի ելեգանտ են, քան կերտները: Չնայած վոր 3 մեթիլ-բուտիլի հետագա մշակումը, ինչպես որինակ՝ դեհիդրատացիան, և ապա մեթիլ-քլորոպրեն ստանալը վոչ մի դժվարություն չեն ներկայացնում:

Իրան ավելացնենք և այն, վոր մինչև հիմա գոյություն ունեցող լեղանակներով աշխատելու դեպքում գործադրվում են այնպիսի նյութեր, ինչպես մագնեզիում-մետաղ-որդանական միացություններն են, նատրիում կամ կալիում ացետիլենիդները, ացետոնի նատրիումի միացությունը, վորը ստացվում է (5 ժամ անընդհատ եթերային լուծույթում նատրիում-ամիդի փոշին և ացետոնը—10 կամ—20 աստիճանում՝ իրար հետ թափանարելուց) նատրիում-ամիդից, իսկ նատրիում-ամիդ ստանալու գործը կապված ենու չնպես մեծ դժվարությունների հետ, վորոնք և բարձրացնում են 3 մեթիլ-բուտիլի ինքնարժեքը: Մի շարք այլ դեպքերում սեպտիկայի ընթացքում գոյացող ալկոհոլատները ապրալուծվում են քաղցրամթվով: 1 դրամ-մոլ (58 գ) ացետոնի փոխարեն վերցվում է 300—320 գ, նատրիում ամիդով աշխատելու դեպքում սեպտիկայի տեղում է 12 ժամ, ապարատորան բարդ է, տեղի չե ունենում ացետիլենի մեծ կորուստ, քանի վոր մեկ դրամ նատրիում-ամիդի դեպքում ացետիլենն անց է կացվում 7 ժամվա ընթացքում՝ մոտ կես մթնոլորտ

հնչման տակ: Չնայած այդ մեծ անհարմարություններին՝ 3 մեթիլ-բուտիլիդը Գերմանիայում արտադրվում է տեխնիկական մասշտաբով, վոր յերևում է կատարած (Scheibler)-ի <sup>1)</sup> աշխատանքի մեջ արված այն նշումից, վորի համաձայն իր վերջրած տեխնիկական 3 մեթիլ-բուտիլիդը պարունակում էր 20 0/0 քլոր-բենզոլ, վորը, ըստ վերույթին, լուծիչ է հանդիսանում 3 մեթիլ-բուտիլիդ ստանալու համար: Այգետիլենային ալկոհոլներ ստանալու այդ ձևերը մեկ համար միանգամայն ձեռնառու էլին. այդ իսկ պատճառով անհրաժեշտ էր զտնել 3 մեթիլ-բուտիլիդ ստանալու մի նոր լեղանակ, ապա նոր անցնել 3 մեթիլ-բուտիլիդից մեթիլ-քլորոպրեն ստանալուն:

Ինչպես վերևումս էլ հիշատակված է, ացետիլենային ալկոհոլների ստացման բոլոր լեղանակների դեպքում էլ գործադրվում էր ացետիլենը կամ իրրև ազատ ացետիլեն, կամ նրանից պատրաստված այս կամ այն ացետիլենիդը (Mg, K, Na):

Այն լեղանակը, վոր առաջարկում եմ յես՝ այդ այն է, վոր ացետոնի հետ սեպտիկայի մեջ է մտցվում վոչ ացետիլենը կամ նրանից ստացվող ացետիլենիդները, այլ ուղղակի կայրում-կարբիդը՝ առանց նրանից նախորդ ացետիլեն ստանալու:

Ինչպես պարզվեց, կայրում-կարբիդը, վորը իբրև մետաղ որդանական միացություն մինչև հիմա ակտիվ էր համարվում միայն ջրի նկատմամբ, կարելի է սեպտիկացնել՝ սառը միձակում խառնելով կայրում-կարբիդը նախորդ փոշիացրած կալիում կամ նատ-

1) B. 55. 2903 (1922)

բիում հիդրոքսիդի հետ (ուսումնասիրութլունը մյուս հիմքերի հետ շարունակվում է), վորի շնորհիվ և տեղի չե ունենում սեպտիկան ացետոնի հետ (ուսումնասիրութլունը մյուս կետոնների և ալդեհիդների հետ նույնպես շարունակվում է): Ռեակցիոն պրոդուկտի հիդրոլիտիկ տարրալուծումից, վորը կատարվում է միայն ջրով, ստացվում են ացետիլենային ալկոհոլներ, այն է՝ 3 մեթիլբուտինոլը և 2,5 դեմեթիլ-հեքսինդիոլ 2,5: Վերջին աշխատանքներիցս պարզվեց, վոր գործադրելով նույն սեպտիկաները, այն է՝ կալցիում-կարբիդը, կալիում-հիդրոքսիդը և ացետոնը, և փոփոխելով սեպտիկայի պայմանները—կարելի չե ստանալ կամ 3 մեթիլբուտինոլ՝ տեսականի 70 %-ի չեղքով, կամ 2,5 դեմեթիլ-հեքսինդիոլ 2,5—տեսականի 74% -ով:

(Վերջինս, նատրիում-ամիդով աշխատելու դեպքում 1 գմ. մոլի փոխարեն ստացվում է 2,5 գմ., այն է՝ 1,87 %):

Աշխատելու այս նոր չեղանակը, չեթե այդ համեմատելու լինենք գոյութլուն ունեցող մյուս չեղանակների հետ, հետևյալ առավելութլուններն ունի.

1. Ապարատուրան զգալի չափով պարզեցվում է, քանի վոր այս դեպքում հատուկ ապարատուրայի կարիք չի լինում, ինչպես և կարբիդից ացետիլեն ստանալու, նույնպես և ստացված ացետիլենը մաքրող լվացարանների և մաքրող խառնուրդների կարիք չի լինում:

2. Թանգարթեք նատրիում-ամիդը փոխարինվում է կալիում-հիդրոքսիդով, կամ նատրիում-հիդրոքսիդով:

3. Այս սեպտիկայի համար գործադրվում է կարգիում-կարբիդի փոշին, վորի կիրառումը սեխնիկայում վոչ միայն կապված է մեծ դժվարութլունների հետ, այլև շատ հաճախ անհնարին է լինում ոգտագործել այն՝ ացետիլեն ստանալու նպատակով:

4. Գործադրվող ացետոնի քանակը պակասեցվում է 5—6 անգամ, քանի վոր իմ չեղանակով վերցվում է ուղիղ 1 գրամ մոլ (58 գ)—300 գ-ի փոխարեն:

5. Ռեակցիայի տեղութլունը կրճատվում է դարձյալ 5—6 անգամ, 12 ժամի փոխարեն՝ 2 ժամ:

6. Յեվ, վերջապես, վոր ամենից կարևորն է, այդ այն է, վոր չեղքը բարձրանում է, մինչև հիմա չեղած 36 %-ի դեմաց ունենք տեսականի 70 %-ը:

Ավելորդ չի լինի նշել նոր չեղանակի մի շարք այլ առավելութլունները, ինչպես՝ սեպտիկան խառնուրդի 10-ից մինչև—20° սառեցման անհրաժեշտութլան վերացումը, եթերի մեծ անտեսումը, քանի վոր 2 լիտրի փոխարեն սեպտիկայի ընթացքում իմ առաջարկած չեղանակով վերցվում է միայն 200 գ և հիդրոլիդի համար գործադրվող 1 գմ.—մոլ քացախաթթվի փոխարեն վերցվում է ուղղակի ջուր:

## ՏԵՍԱԿԱՆ ՄԱՍ

Ինչպես վերևում ասացի, իմ չեղանակով ացետիլենային ալկոհոլներն ստացվում են կալցիում-կարբիդի և կալիումի կամ նատրիում-հիդրոքսիդի փոշիները խառնուրդին եթերային միջավայրում ացետոն ավելացնելուց և գոյացող միացութլան հիդրոլիտիկ ճեղքումից:

Այն պատճառը, վորն ինձ ստիպեց փորձել ռեակցիան կալցիում-կարբիդի հետ, բղխում եր չենթադրություններից, վորոնք դեռ փորձնական ստուգումների կարիք են զգում:

Անկախ այն բանից, թե ինչ չափով կճշտվեն հետադաշում այդ թեորեաթիկ չենթադրությունները, նրանք արդեն տվիլ են այն դորձնական արդյունքը, վոր նկարագրված է այս աշխատության մեջ, տալով պարզ, նոր չեղանակ՝ ացետիլենային ալկոհոլներ և, մասնավորապես, 3 մեթիլ-բուտինոլ և 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5 պատրաստելու համար:

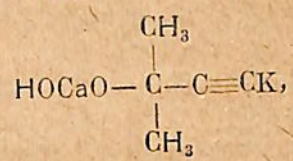
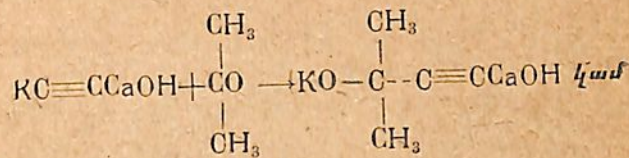
Ունենալով այն չենթադրությունը, վոր կալցիում-կարբիդի տարրալուծումը ջրով անցնում է աստիճանաբար և առաջին հերթին ռեակցիան կատարվում է հետևյալ ձևով՝



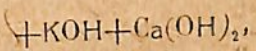
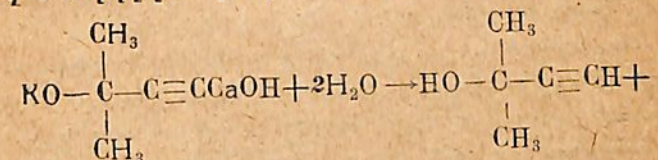
յես միաժամանակ ընդունում եմ, վոր կալցիում-հիդրոքսիդը ևս պետք է կարողանա կալցիում-կարբիդի հետ ռեակցիայի մեջ մտնել հետևյալ ձևով՝



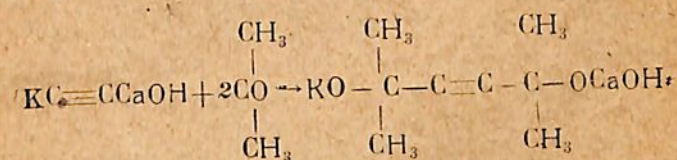
Քանի վոր մեկ մոլ կալցիում-կարբիդն ացետոնի հետ ռեակցիայի մեջ լրիվ մտցնելու համար բավականում է մեկ գրամ մոլ կալցիում-հիդրոքսիդ, հենց դրանով էլ բացատրվում է վերևում հիշվածը: Հետվաբար ամբողջ ռեակցիայի ընթացքը կալցիում-կարբիդի, կալիում հիդրոքսիդի և ացետոնի միջև, 3 մեթիլ-բուտինոլի գոյացման դեպքում ստանում է կամ առաջին, կամ յերկրորդ ձևը՝



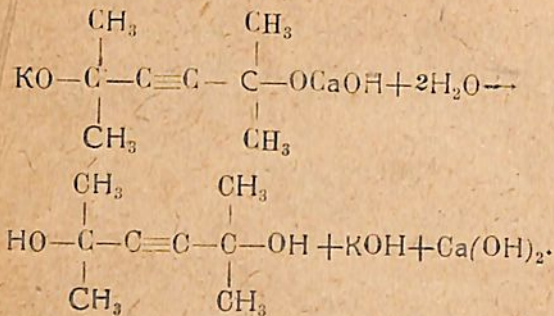
վորը ջրից տարրալուծվում է հետևյալ սխեմայով՝ տալով 3 մեթիլ բուտինոլ՝



իսկ դիոլի համար հետևյալ ձևով, քանի վոր առաջին մասը մնում է անփոփոխ.



Վերջինիս հիդրոլիզը կատարվում է ստորև գրված ձևով՝ տալով 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5,



Սույն աշխատությանս ընթացքում առանձին գիտական ցուցումները համար հայտնում եմ խորին շնորհակալությունս իմ սիրելի ուսուցիչ՝ պրոֆեսոր Սեֆիան Ղամբարյանին:

Ռեակցիայի հաջող ընթացքը կախված եր ընտրած պայմաններից, վորոնց փոքր փոփոխությունը, ինչպես՝ եթերի ավելցուկը, բարեխառնության փոփոխումը և այլն, զգալի կերպով իջեցնում ե յեղքը: Փորձնական մասում նկարագրված ալդ պայմանները ճշգրիտ ուսումնասիրելու գործում ինձ լայն օգնություն են ցույց տվել՝ Ս. Սապոնցյանը, Ս. Բաբայանը, Գ. Թադևիսյանը յեվ Ռուբեն Մելիքյանը, վորոնց նույնպես հայտնում յեմ իմ շնորհակալությունը:

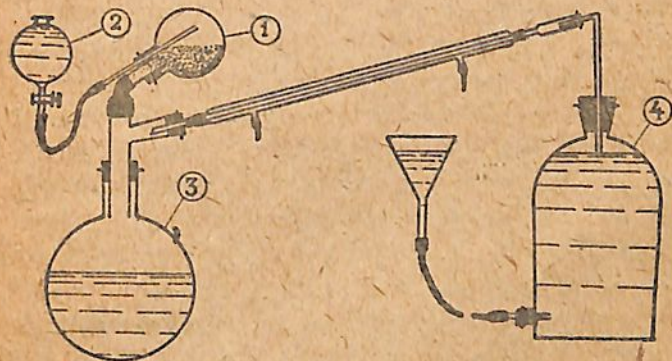
ԾԱՆՈԹ.—Մեր լաբորատորիայում ծագել և նաև այն յենթադրությունը, վոր ռեակցիայի ընթացքը բացառելի յի գտնում նաև հետևյալ ձևով կալիում-հիդրօքսիդը տալիս և վոչ թե ացետիլենի, այլ ացետոնի կալիումական միացությունը, և այդ ռեակցիան կատարվում և կալցիում կարբիդի չուր խլելու հատկության ազդեցության շնորհիվ: Դրանից գոյացող ացետիլենը կամ վերևում յենթադրված՝ կես չափով հիդրոլիզի յենթաբերված կարբիդը միանում և ացետոնի կալիումական միացության հետ և տալիս և վերևում նկարագրված նյութերը:

## ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

ՓՈՐՁ № 1



3. մերիլ-բուսիկայի յեվ 2,5 դրմեթիլ-հեֆսին-դիպի 2,5-ի միաժամանակ գոյացումն ացետոնի ավելցուկի դեպքում ապարատուրան, վորով յես ոգտվում ելի այս նպատակի համար, ցույց ե արված գաղտնի: Կազմված ե՝ № 1 կոլբից, վորի մեջ անդավորվում ե



1գրամ-մոլ ացետիլեն պարունակող կարբիդի և 1 գրամ-մոլ կալիում-հիդրօքսիդի փոշիների խառնուրդը: № 3 կոլբից, վորի մեջ գտնվում ե ացետոն, մոտավորապես 400 գ (ացետոնի ավելացուկը վերցնում եմ իբրև լուծիչ): № 2՝ կաթեցնող ձազարից, վոր



րի մեջ գտնվում է 300 գ ջուր, և № 4 գազոմետրից՝ Ացետոնը նախորոք պահեցվում է սառցաջրի մեջ, և № 1 կոլբից մեկ ժամվա ընթացքում փոքրիկ բաժիններով կալիում—հիդրոքսիդի և կալցիում կարբիդի խառնուրդը գցում ենք ացետոնի մեջ, վորը գաղնվում է № 3 կոլբում: Վերջինս փերեի մասով սառեցուցիչի միջոցով միացված է գազոմետրի հետ: Այդ արվում է այն նպատակով, վոր մի կողմից՝ սեակցիալե բուռն լինելու հետևանքով գոլորշիացող ացետոնը վերադառնա սեակցիոն կոլբի մեջ (սառեցուցիչն ավելորդ է դառնում, յեթե սեակցիոն կոլբը սեակցիալի սկզբից մինչև վերջը պահեցվում է սառցաջրով) և մյուս կողմից՝ հիդրոլիզի հետևանքով առաջացող ալցիտիլենի քանակը չափելու համար:

Ամբողջ փոշին ացետոնի մեջ սեղափոխելուց հետո, վորը, ինչպես ասացի, տեղում է մոտ մի ժամ, սեակցիան դեռ շարունակվելու հետևանքով, սեակցիոն խառնուրդն այդ վիճակում թողնում ենք ևս յերկու ժամ, վորից հետո № 2 կաթեցնող ձողարից սեակցիոն խառնուրդի վրա ավելացնում ենք 300 գ ջուր՝ ստացված նյութը և սեակցիալի մեջ չմտած կալցիում կարբիդը հիդրոլիզի յենթարկելու համար: Սակայն ջրով տարբարութելու ժամանակ անջատված ացետիլենի քանակն այնքան չնչին է, վոր կարելի չէ այն նկատի չառնել և համարել, վոր գործնականորեն ամբողջ կալցիում-կարբիդը մտնում է սեակցիալի մեջ:

Չուրն ավելացնելուց գոլանում է 3 շերտ՝ 1-ին—ացետոնի շերտ, վորի մեջ գտնվում է 3 մեթիլ-բուտիլոլը և 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլի 2,5-ը: 2-րդ ջրային շերտ, վորի մեջ շատ քիչ քանակությամբ

լուծված է լինում 1-ին շերտից, և 3-րդ—նստվածք հոլբի պարունակությունը քամում են նյութաչեյի միջոցով, նստվածքը լվանում են քիչ քանակությամբ ջրով և եթերով, վորից հետո ացետոնի շերտը բաժանվում է ջրային շերտից բաժանող ձողարի միջոցով:

Ացետոնի շերտը չորացնելուց հետո չենթարկում են թորման՝ մոտ 30 սմ չերկարություն ունեցող դեֆլեգմատորի միջոցով:

95-մինչև 100 աստիճան թորվող Փրակցիա ներկայացնում է 3 մեթիլ-բուտիլոլը, վոր ասացուցվում է նրա արծաթի աղի ստացումով: Այսպես, որինակ, 1,5 գ 3 մեթիլ-բուտիլոլից 3,44 գ արծաթի աղի փոխարեն ստացվում է 3,05 գ: Յիլքը հալասար է 51 գ-ի, վորը համապատասխանում է տեսականի 61,36<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-ին, իհարկե հարվի առնելով, վոր այդ 51 գ-ից վերցված նմուշից ստացել են 3,44 գ արծաթի միացության փոխարեն 3,05 գ:

Հաջորդ Փրակցիան թորվում է 198-ից մինչև 220 աստիճանում, վորը մի քիչ մնալուց կրիտալանում է: Անջատված կրիտալները մաքերուց հետո կշռում են 18,5 գ, հալման կետով (94°) համապատասխանում են 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5-ին: Հեքսին-դիոլը կրիտալանում է տոլուոլից, քսիլոլից, նուլինիակ հաջողվել է ստանալ 5,5 սմ յերկարության և 0,5 սմ լայնության կրիտալներ 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ-2,5-ի, յեթքը հաշված ացետիլենի վրա, վորը չի մտել 3 մեթիլ-բուտիլոլի ձևով, կաղմում է տեսականի 34,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-ը:

3 մեթիլ-բութինոլ ստանալը

Յերկու լիտր տարողություն և կլոր հատակ ունեցող կոլբի մեջ նախորոք լցվում և մեկ գ. մոլ ացետիլեն պարունակող կալցիում-կարբիդի (100գ) և 1 գ. մոլ (56 գ) կալիում-հիդրոքսիդի լավ մանրացրած խառնուրդը՝ 150 գ կալցիում քլորիդով չորացրած եթերի հետ միասին:

1,5 ժամվա ընթացքում այդ խառնուրդին մաս-մաս ավելացվում և 58 ացետոն: Ռեակցիոն խառնուրդը պահեցվում և սառցաջրով և միաժամանակ լինթարկվում և լավ թափահարման: Ացետոնն ավելացնելուց նկատվում և թե եթերային շերտի գունավորում և թե նստվածքի ամբարցում: Վերևում նշված ամբողջ ացետոնն ավելացնելուց հետո ռեակցիոն խառնուրդը վորոշ ընդ-միջումներով թափահարվում և ևս 2 ժամ, վորից հետո սառցաջրի մեջ առանց թափահարելու մնում և մինչև հաջորդ որր:

Հաջորդ որը սառցաջրով պակեցրած սեակցիոն խառնուրդը 150 սմ<sup>3</sup> սառցաջրով հիդրոլիզի չե չենթարկվում: Տարալուծումից պուցցած քիչ գունավոր եթերային շերտը բաժանվում և նստվածքից: Նստվածքը նուշեյից քամելուց հետո լվացվում և ջրով, ապա մի քանի անգամ եթերով: Ջրային ֆիլտրաաթը աղաթթվով չեղոքացնելուց հետո հագեցվում և սեղանի աղով, ապա եթերի հետ թափահարելուց հետո իբրև անպետք բան թափվում և:

Ինչպես վերջին, նույնպես և մինչ այդ ստացված եթերային լուծույթները կալցիում քլորիդով չորացնելուց հետո թորվում են չուղալին բաղնիսի միջոցով լավ դեֆեկգամտորով:

90°—98° թորվել և 60 գ 3 մեթիլ բութինոլ: Արժաթ նիտրատի ամոնիակային լուծույթը ստացված հեղուկը նստեցնում և իբրև 3 մեթիլ բութինոլի արժաթի աղ, վորը ինչպես հայտնի չե, պալթուցիկ և թորումից 110°—200° արգեն հավաքվել և ևս 2 գ նյութ, վորը դեռ չի ուսումնասիրված, իսկ 200°-ից բարձր հավաքվել և ևս 4 գ խեժ, վորը չի կրիստալանում:

Ստուգելու համար, վոր իրոք 90°—98° թորվող ֆրակցիան 3 մեթիլ-բութինոլ և, նրանից ստացված արժաթի աղի վորոշ քանակութունը, քլոր չպարունակող ազոտական թթվով տարրալուծելուց հետո, կշռված նյութի մեջ վորոշել եմ արժաթի քանակը արժաթ քլորիդի ձևով: Յձթե ընդունենք, վոր 3 մեթիլ բութինոլի մեկ մոլեկուլը սեակցիայի մեջ և մտնում մեկ մոլեկուլ արժաթ նիտրատի հետ, ապա վերցված 0,2770 գ 3 մեթիլ բութինոլի արժաթի աղի տարրալուծումից պետք և ստացվեր—0,20788 գ արգենտում քլորիդ—0,1564 արժաթ—100%, Ստացված և—0,2043 գ արգենտում քլորիդ—0,1537 արժաթ 98,27%:

2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5 ստանալը  
Դարձյալ 3 լիտր տարողություն և կլոր հատակ ունեցող կոլբի մեջ լցված 100 սմ<sup>3</sup> կալցիում քլորիդով



չորացված եթերի և մեկական գրամով լավ մանրացրած կալցիում-կարբիդի և կալիում-հիդրոքսիդի խառնուրդին մեկ ժամվա ընթացքում, փոքր բաժիններով, ավելացվել է 58 գ աջեոն:

Ռեակցիոն խառնուրդը լավ թափահարվել է, իսկ բարեխառնութունը ռեակցիայի սկզբից մինչև վերջը չեղել է ճ: Ռեակցիայի ընթացքում ռեակցիոն խառնուրդի ամբանալու հետևանքով, վորը գրկում եր թափահարելու հնարավորութունից, ավելացվել է ևս 70 սմ<sup>3</sup> եթեր: Ամբողջ աջեոնը ավելացնելուց հետո ռեակցիոն խառնուրդն ընդմիջումներով թափահարվել է ևս 3 ժամ: Ռեակցիոն խառնուրդը, վորի բարեխառնութունը չեղել է 13—15°, սկսեց քիչ կարմրել և ուռչել և ապա ամբողջովին պնդացավ, մի բան, վոր չեր նկատվում 3 մեթիլ բութինոլ ստանալու ժամանակ:

Հաջորդ որը ռեակցիոն խառնուրդը տարրալուծվել է 150 սմ<sup>3</sup> ջրով և 7°-ում:

Անջատված եթերային շերտը նստվածքից բաժանելուց հետո նստվածքը քամվել և լվացվել է ջրով, ապա եթերով: Ջրային ֆիլտրատի աղաթթվով չեղուքացնելուց և սեղանի աղով հազեցնելուց հետո, եթերով դուրս է բերվել նրա մեջ լուծված 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5-ը:

Ունեցած բոլոր եթերային լուծույթները կալցիում քլորիդով չորացնելուց հետո չուղային բաղնիսով լեռնաթարվել է թորման: 3 մեթիլ բութինոլ ստացվել է ընդամենը 3 գ: Չմաքրված, բայց կրիստալական 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլի 2,5 յեղը հալասար եր 52 գ տեսականի 74% -ը հաշված աջեոնի վրա: Մաքր-

ված 2,5 դիմեթիլ-հեքսին-դիոլ 2,5-ի հալման կետն է 94°: Հում պրոպուկար կարելի չե մաքրել սովորական բենզինով:

## РЕЗЮМЕ

В настоящей работе излагается новый, предложенный мною, способ получения ацетиленовых алкоголей, который от старых, изложенных в статье способов отличается тем, что тут впервые в реакцию с ацетоном вводится карбид кальция непосредственно, без промежуточного получения из него ацетилена. Преимущество нового способа, в сравнении с существующими до сих пор, заключается в упрощении аппаратуры, замене амидов щелочей их гидроокисями, сокращении продолжительности реакции и, наконец, значительном повышении выходов, как для 3. метил-бутин (1)-ол (3) а, так и для 2,5 диметил-гексин (3)-диол-2,5-а.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein neues verfahren Zur Darstellung der Acetylen alk hole und zwar 3—Methyl-butin (1)-ol-3 und des 2,5—Dimethyl-hexin (3)—diob-2,5 beschrieben, welches sich von allen übrigen verfahren dadurch unterscheidet, dass das Calciumcarbid als solches angewandt wird. ohne es vorher in Acetylen überzuführen. Die Reaktionsfähigkeit des Calciumcarbids gegenüber Aseton werd durch die Zumisc-

hung des pulverförmigen Kaliumhydraxyd erreicht. Die Vorzüge des neuen verfahrens bestehen in der vereinfachten Apparatur, in dem Ersatz des Natriumamids durch Kaliumhydroxyd, bedeutender verkürzung der Arbeitszeit, in der sparung am Ather als Lösungsmittel und schliesslich in der Erhöhung der Ausbente.

### ԼՐԱՅՈՒՄ

Ստուգելու համար արված է այն յենթադրութիւններ, վոր ացետոնի կալիում հիդրօքսիդի և կալցիում-կարբիդի միջև ռեակցիան տեղի յի ռեզնեում առաջին հերթին կարբիդի և կալիում-հիդրօքսիդի միջև, ացետոնի փոխարեն վերջված է յեղել բենզո-ֆենոն-ի բրն կետոն, վորն իր կարբոնիլին հարեան ամլածիւնների մոտ ջրածին չունենալու պատճառով չէր կարող տալ ենոլ ձև: Հետևապես բենզո-ֆենոնը կալիում հիդրօքսիդի հետ կալիումական միացութիւնն չէր կարող տալ:

Փորձերը ցուցց տվին, վոր ռեակցիան բենզո-ֆենոնի հետ աշնուամենայնիվ անցնում է ացետոնի նման՝ տալով իբրև ռեակցիոն պրոդուկտ՝ 1.1.4.4 տետրաֆենիլ բուտին 2 դիոլ 1. 4.  $(C_6H_5)_2.C(OH).C \equiv C.C(OH).(C_6H_5)_2$ :

Այսպիսով ապացուցված է, վոր կալիում հիդրօքսիդն առաջին հերթին միանում է կարբիդի հետ:

Կան և ուրիշ ապացույցներ, վոր կարբիդը սառը պայմաններում միանում է չոր կալիում հիդրօքսիդի հետ. այս ուղղութիւնը ուսումնասիրութիւնը շարունակվում է:

### ДОПОЛНЕНИЕ

В состоящей из ацетона, карбида кальция и гидроокиси калия, реакционной смеси, реакция в первую очередь происходит между гидроокисью калия и карбидом кальция. Для доказательства этого предположения, ацетон был заменен бензофеноном. В последнем, при непосредственно связанном с карбинольной группой, атоме углерода нет атомов водорода, благодаря чему энольная форма исключается. Бензофенон, следовательно, с гидроокисью калия не может дать калиевого соединения. Несмотря на это, реакция между бензофеноном, карбидом кальция и гидроокисью калия протекает совершенно аналогично реакции с ацетоном и дает в качестве продукта—1, 1, 4; 4—тетрафенил-бутин (2)-диол-1, 4  $(C_6H_5)_2.C(OH).C \equiv C.C(OH).(C_6H_5)_2$ .

Таким образом, доказано, что уже на холоду гидроокись калия дает продукт соединения с карбидом кальция. Помимо изложенного, имеются также и другие доказательства правильности данного механизма реакции, исследование которых пока не закончено.

### A N H A N G

Die Reaktion findet zunächst zwischen Kaliumhydraxyd und Calciumcarbid, und nicht etwa zwis-

chen Kaliumhydroxyd und Aceton statt. Zum Beweise wird Aceton durch Benzophenon ersetzt. Die der karbonylgruppe benachbarte kohlenstoffatome besitzen im Benzophenon keine Wasserstoffatome, wodurch die Enolform ausgeschlossen wird. Benzophenon kann folglich mit Kaliumhydroxyd keine Kaliumverbindung liefern. Die Reaktion zwischen Benzophenon Calciumcarbid und Kaliumhydroxyd verläuft trotzdem völlig analog der Reaktion mit Aceton und liefert 1, 1, 4, 4 Tetraphenyl—butin (2)-diol (1,4)  $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH) \cdot (C_6H_5)_2$ .

Dadurch ist es bewiesen, dass Kaliumhydroxyd tatsächlich bereits in der Kälte Anlagerungsprodukte an Calciumcarbid liefert. Dafür gibt es bereits auch andere Beweise, die noch weiter verfolgt werden.



«Ազգային գրադարան»



NL0292512

Уз 1  
80 1  
ՀԽՍՀ  
ЦЕНА 1 Р.

26.492



Л. КАЗАРЯН  
Новый способ применения  
Карбида кальция

Гиз ССР Армении. Эривань, 1934.