

54
A87

СКОМ

АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

А.А.НИКОЛАЕВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ИЗ
ОСТАТКОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕНТРАЛЬ-
НОГО КАЗАХСТАНА
(072 - органическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических
наук

Караганда 1968

17

54
A87

Работа выполнена на кафедре химии Карагандинского
политехнического института.

Научные руководители: член-корреспондент АН Каз ССР,
доктор химических наук, профессор
АЗЕРБАЕВ И.Н.,

кандидат технических наук
ГУЦАЛИК Т.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
СОКОЛОВ Д.В.,
кандидат химических наук
ДЕМБЕЦКИЙ А.Д.

Ведущее предприятие - Карагандинский завод синтетическо-
го каучука.

Автореферат разослан " " _____ 196__ г.

Защита диссертации состоится " " _____ 196__ г.
на заседании Совета института химических наук АН Каз.ССР
г. Азна-Ата, Красина, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
СОВЕТА

КУШНИКОВ В.А.

КАРАГАНДИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
401000, КАЗАХСТАН, КАРГАНАУЛ

СК

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в стране резко возросла потребность в коантогенатах, так как их широко начали применять не только во флотационной промышленности, но и в ряде других отраслей промышленности, например, таких как резиновая, химическая, нефтехимическая. Поэтому поиски новых дешевых источников сырья для синтеза коантогенатов является актуальной проблемой. Реальными дешевым сырьём могут быть отходы дивинильного цеха и щелочной кубовой остаток системы винилирования завода СК.

В результате лабораторного исследования были синтезированы коантогенаты высших спиртов и коантогенаты на основе щелочной кубовой остатка системы винилирования бутилового спирта и этилен-гликоля, а также проведено испытание их в качестве собирателей при обогащении различных руд месторождений Казахстана.

Кроме того, щелочной кубовой остаток системы винилирования бутилового спирта и этилен-гликоля был использован в качестве вспенивателя. Испитания его в этом направлении показали, что он может заменить дорогостоящее соевое масло или ядовитые фенольные вспениватели при флотации полиметаллических руд.

Для получения новых флотовеществ были произведены синтезы собирателей на основе 2-(β -оксиптил)-пиридина. Для синтеза 2-(β -оксиптил)-пиридина был использован α -пиколин, выделенный из продуктов коксования каменного угля. Вопрос расширения путей использования продуктов коксования, в частности, пиридиновых оснований является актуальным.

Центральная научная
библиотека
Академии наук Казахской ССР

Использование фракции сероуглерода цеха ректификации для синтеза коантогенатов

Синтезы коантогената калия проводились с применением бензольных растворов сероуглерода (бензолонки) коксохимического производства Карагандинского металлургического завода. Фракция сероуглерода использовалась без какой-либо дополнительной обработки и имела следующий состав:

Таблица I

Состав сероуглеродной фракции цеха ректификации
кокохимического производства Карагандинского
металлургического завода

№: пи:	Состав	Содержание, %
1.	Сероуглерод	12,5 - 32,0
2.	Ненасыщенные соединения	5,9 - 6,5
3.	Насыщенные соединения	21 - 28,9
4.	Бензол	48,9 - 69,5

Синтезы проводили при разных условиях. При использовании водных растворов (40-50%-ных) щелочей выходы коантогенатов невелики и составляют 39,9-51%, в том числе до 20% в фильтрате. При получении бутильных коантогенатов в практически безводной среде с применением твердых щелочей выходы коантогенатов были выше и зависели от содержания сероуглерода в сероуглеродной фракции (таблица 2).

В приведенных условиях при 32%-ном содержании сероуглерода выходы составляют 70,0% в том числе до 5,8% в фильтрате, активность 75,5%. Уменьшение содержания сероуглерода в сероуглеродной фракции резко снижает выход коантогенатов. Так, при 12,5% содержании сероуглерода выход составляет 25%.

Таблица 2

Результаты синтеза коантогенатов при использовании сероуглеродной фракции с различным содержанием сероуглерода

№ п/п	Содержание сероуглерода в сероуглеродной фракции, %	Наименование продуктов	Содержание	Выход	Общий выход 100%
			сероуглерода, %	коантогената, %	
1.	32,0	Коантогенат после фильтрации	70,72	29,4	65,6
		Коантогенат после вакуум-упарки	72,60	36,2	
2.	32,0	Коантогенат после фильтрации	70,75	30,1	70,01
		Коантогенат после вакуум-упарки	75,5	34,1	
3.	28,55	Коантогенат после фильтрации	69,5	24,8	61,2
		Коантогенат после вакуум-упарки	72,8	36,4	
4.	12,5	Коантогенат после фильтрации	56,50	7,1	25,0
		Коантогенат после вакуум-упарки	75,50	17,9	

Из литературы известно, что при использовании синтетического сероуглерода в синтезах коантогенатов бутилового СК спирта выходы достигают до 88-90%, активность до 95%. С целью увеличения выхода были получены бутиловые коантогенаты в практической безводной среде с применением щелочно-спиртовой суспензии. В этих условиях выходы составляют 63,5% при 20%-ном содержании сероуглерода. Во всех синтезах брали эквимолекулярные количества реагирующих веществ. Изучалось влияние температуры пригото-

вления щелочной суспензии, а также время перемешивания реакционной массы на качество коантогенатов. В результате установлено, что процесс алкогелирования целесообразно проводить при 90-100°C, а перемешивание реакционной массы продолжать не более 40 минут.

При коантогенировании бутилового СК спирта с применением фракции сероуглерода расход сероуглерода, определенный балансными опытами, может быть представлен следующим образом: на образование коантогената 78,1%, на образование примесей 20,4%, свободный 1,5%. Полученные данные согласуются с имеющимися в литературе сведениями по расходу сероуглерода в синтезе коантогенатов целлюлозы. Аналогичных данных по синтезу коантогенатов алифатических спиртов в литературе не найдено. Содержащиеся в сероуглеродной фракции примеси, повидимому, могут реагировать в щелочной среде с сероуглеродом с образованием иных серосодержащих органических соединений, которые снижают качество коантогенатов. Данное предположение подтверждено путем термографического исследования коантогенатов. На термографической кривой неперекристаллизованного бутилкоантогената калия имеются три минимума в интервалах температур: 91-122°, 122-220° и 220-243°C, свидетельствующие о наличии примесей в данном коантогенате, тогда как чистый бутилкоантогенат имеет на термограмме только один минимум, соответствующий температуре плавления чистого коантогената.

Синтез коантогенатов на базе отходов завода СК

1. Получение коантогенатов на основе высших спиртов (пенореагента), побочного продукта дивинильного производства

Из литературы известно, что пенореагент представляет собой

смесь разнообразных соединений: спиртов, простых и сложных эфиров, фенолов, альдегидов, углеводов. Спирты, находящиеся в сложной смеси различных соединений, не получили промышленного применения из-за трудности выделения их. Наиболее чистым может быть выделен бутыловый спирт, который в настоящее время является товарным продуктом. В разное время предпринимались попытки отделить вышеперечисленные примеси, обеспечивающие высшие спирты.

Предлагался метод селективных комбинированных растворителей, метод выделения спиртов в виде алколюлятов, фталатов и боратов. Однако указанные методы не нашли промышленного применения. В связи с этим высшие спирты были использованы нами для синтеза коантогенатов без выделения их в индивидуальном виде.

Исследования были начаты с изучения состава высших спиртов. С этой целью были применены методы ректификации и хроматографического анализа. Для чего высшие спирты были разогнаны на узкие фракции обычными методами - на колонке, с водяным паром и елочным дефлегматором (таблица 3).

Низкокипящие фракции высших спиртов хроматографически анализировались на хроматографе ХЛ-4. В результате чего установлено, что во фракциях (120-140°) преобладают амиловые спирты, с повышением температуры кипения содержание амиловых спиртов уменьшается, а содержание гексильных возрастает (рис.1).

Для исследования коантогенатов были использованы наиболее богатые спиртами высококипящие фракции, отогнанные от смеси в пределах 120-134°С и 140-165°С.

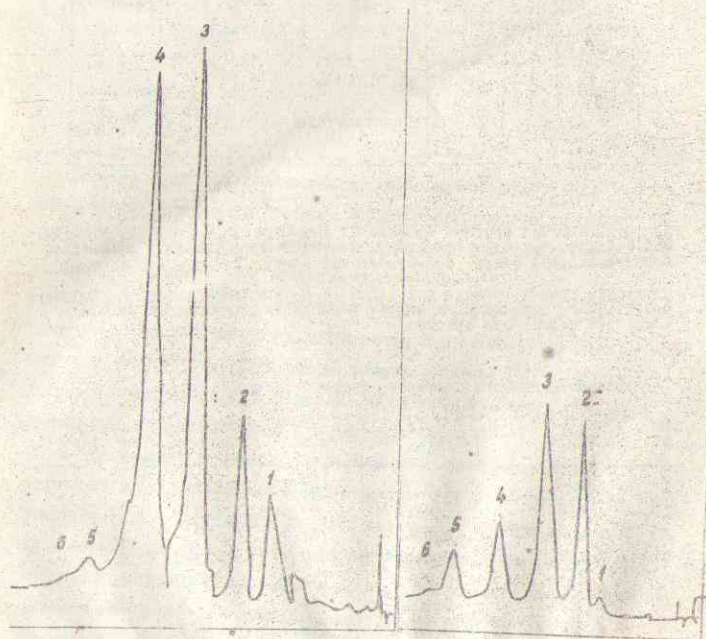
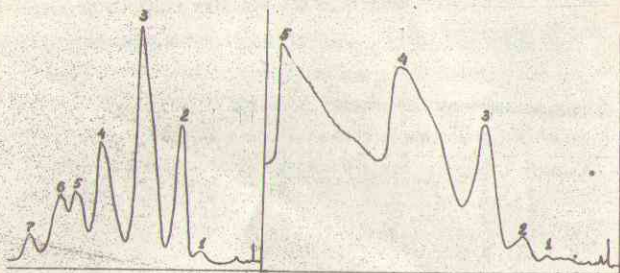


Рис.1. а) хроматограмма фракция 120-125°С: 1-н-бутыловый спирт, 2-изопропиловый спирт, 3-н-амиловый спирт, 4-неидентифицированный компонент, 5-изогексилловый спирт, 6-н-гексилловый спирт;
 б) хроматограмма фракция 125-130°С: 1-н-бутыловый спирт, 2-изопропиловый спирт, 3-неидентифицированный компонент, 4-изогексилловый спирт, 5-н-гексилловый спирт



в) хроматограмма фракции 130-135°C: 1-н-бутиловый спирт, 2-изоамиловый спирт, 3-н-амиловый спирт, 4-неидентифицированный компонент, 5-изогекиловый спирт, 6-н-гекиловый спирт, 7-с-спирты;

г) хроматограмма фракции 135-145°C: 1-н-бутиловый спирт, 2-изоамиловый спирт, 3-н-амиловый спирт, 4-неидентифицированный компонент, 5-изо (н) гекиловые спирты.

Таблица 3

Физико-химические свойства фракций высших спиртов

№ пп	n_D^{17}	d_4^{17}	м. вес	Гидроксильное число	Содержание спиртов, %
1	1,4158	0,8311	83,0	529	83
2	1,4188	0,8315	87,0	469	73
3	1,4229	0,8349	91,5	437	68
4	1,4310	0,8468	97,8	415	65
5	1,4390	0,8536	112,3	250,2	45
6	1,5024	0,9040	148,3	177,2	32
7	1,5000	0,9035	158,7	58,9	14
8	1,5129	0,9102	167,7	34,6	9
9	1,5190	0,9324	183,6	27,7	6,3
10	1,5191	0,9405	-	28,2	6,5

Низкокипящие фракции высших спиртов

Таблица 4

№ пп	Т. кипения °C	Выход от общей смеси, %	n_D^{17}	d_4^{17}	Гидроксильное число	Содержание спиртов, %
1.	120-140 (амиловая)	20,3	1,4160	0,8285	521	82
2.	140-165 (гекиловая)	14,3	1,4415	0,8902	332	63

Процесс получения коантогенатов осуществляли при разных соотношениях реагирующих веществ. Прежде всего реакция коантогенирования проводили при эквимолекулярных количествах спирта и щелочи, но с переменным расходом сероуглерода. В данных опытах изучалось влияние избытка сероуглерода на качество и выход коантогенатов. Сероуглерод использовался синтетический с 95%-ным содержанием CS_2 . Температура алкогелирования 100°C, процесс коантогенирования проводили при 30-40°C, т.е. в обычных условиях. Данные исследования сведены в таблицу 5.

С увеличением расхода сероуглерода выше эквимолекулярных количеств активность коантогенатов уменьшается и соответственно уменьшается и их выход. Коантогенат получается лучшего качества, если берется эквимолекулярное количество сероуглерода или небольшой избыток его (0,05 моля). В другом случае реакции коантогенирования проводили при переменном расходе спирта. Сероуглерод брали с избытком 0,05 моля. Данные приводятся в таблице 6.

Для амиловой фракции, содержащей 82% спирта, лучшие выходы до 74% получаются при соотношении спирта к щелочи 1,5 : 1.

Таблица 5

Результаты синтеза амиловых и гексиловых ксантогенатов с переменным расходом сероуглерода

№:Исполь: пл:зуемая: фрак-ция	К-во: моль: углеро- да на 1 моль: щелочи	Наименование продуктов	Характеристика продуктов		Выход 100%	
			Содержание, % Ксан-то- гена- тата	Влаги, % КОН	ксанто- гената по ще- лочн, %	ксанто- гената по щелочи, %
1	Амило- вая 1,5	Реакционная масса	49,4	-	0,25	60,6
		Сухой ксантогенат	56,0	-	нет	58,6
2	" 1,05	Реакционная масса	57,5	-	0,35	67,4
		Сухой ксантогенат	77,8	2,5	нет	66,9
3	" 1,05	Реакционная масса	57,3	-	0,39	67,2
		Продукт после про- мывки эфиром	85,0	0,8	нет	-
4	" 1,0	Реакционная масса	57,8	-	0,30	66,2
		Сухой ксантогенат	77,1	1,5	нет	61,7
5	Гекси- ловая 2,0	Реакционная масса	35,6	-	0,26	54,3
		Сухой ксантогенат	49,2	-	нет	51,10
6	" 1,16	Реакционная масса	42,1	-	0,17	64,8
		Сухой ксантогенат	59,2	-	нет	63,6
7	" 1,05	Реакционная масса	50,5	-	0,25	73,5
		Сухой ксантогенат	75,0	4,5	нет	69,9
8	" 1,0	Реакционная масса	50,8	-	0,18	73,1
		Сухой ксантогенат	73,0	6,0	нет	68,9
9	" 1,0	Реакционная масса	51,0	-	0,15	73,2
		Продукт после про- мывки эфиром	84,2	1,2	нет	-

Таблица 6

Результаты синтеза амиловых и гексиловых ксантогенатов с переменным расходом спирта

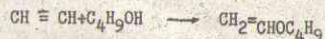
№:Исполь: пл:зуемая: фрак-ция	К-во: моль: спирта на 1 моль: щелочи	Наименование продуктов	Характеристика продуктов		Выход 100%	
			Содержание, % Ксанто- гена- тата	Влаги, % КОН	ксанто- гената по щелочи, %	ксанто- гената по щелочи, %
1	Амило- вая 1,0	Реакционная масса	57,5	-	0,35	67,4
		Сухой ксанто- генат	77,8	2,5	нет	66,9
2	" 1,5	Реакционная масса	49,4	-	0,15	74,0
		Сухой ксанто- генат	79,9	4,0	нет	72,5
3	" 2,0	Влажный ксанто- генат	62,97	7,4	слоды	57,8
		Фильтрат	-	-	-	<u>11,8</u> 69,6
4	Гекси- ловая 1,0	Реакционная масса	50,5	-	0,25	73,5
		Сухой ксанто- генат	75,0	4,5	нет	69,9
5	" 1,5	Влажный ксанто- генат	61,2	9,77	слоды	58,5
		Фильтрат	-	-	-	<u>6,0</u> 64,5

Для гексиловой фракции, содержащей 63% спирта, оптимальным является отношение спирта к щелочи 1:1. Состав синтезированных амиловых и гексиловых ксантогенатов был изучен с применением метода инфракрасной спектроскопии. Для сравнения были сняты спектры бутилового, амилового, гексилового ксантогенатов, полученных из синтетических спиртов. Изучение их показало, что

наиболее интенсивное поглощение вызвано колебаниями тиокарбонильной группы $>C=S$ индивидуально для каждого соединения и является характерным (рис.2,3,4).

2. Получение коантогенатов на основе кубовых остатков системы винилирования завода СК

а) в процессе винилирования по реакции



наряду с основным продуктом винил-бутиловым эфиром получается щелочной спиртосодержащий кубовый остаток, который был использован для синтеза коантогенатов. Щелочность кубового остатка, определенная пламенно-фотометрическим методом, составляет 14,3-15%. Промытый до нейтральной реакции по лакмусу кубовый остаток разогнали на ректификационной колонке. Результаты разгонки и исследования кубового остатка сведены в таблицу 7.

Таблица 7

Результаты исследования состава кубового остатка системы винилирования

№ фракции:	Выход:	Т. кип. 0°:	М. вес:	Гидроксильное число:	Содержание спиртов, %:	Бромное число:
губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:
губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:
губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:	губового:
I	8,9	90,95	1,3998	84,4	0,7898	70,3
II	10,3	95,115	1,3995	79,2	0,8029	60,5
III	49,3	115	1,3991	79,0	0,8110	694
IV	26,3	65-67 (15mm)	1,3990	79,4	0,8120	681

Всего 94,8
Остаток 5,2

Щелочной кубовый остаток - - - - - 22,14

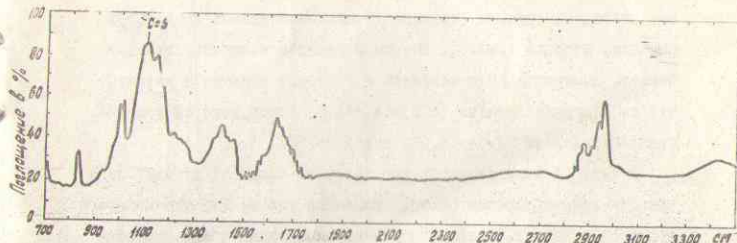


Рис.2. Спектрограмма амидового коантогената кальция, синтезированного из синтетического спирта.

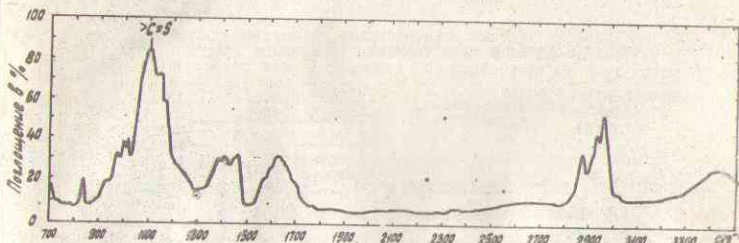


Рис.3. Спектрограмма амидового коантогената, синтезированного из отходов дивинильного производства

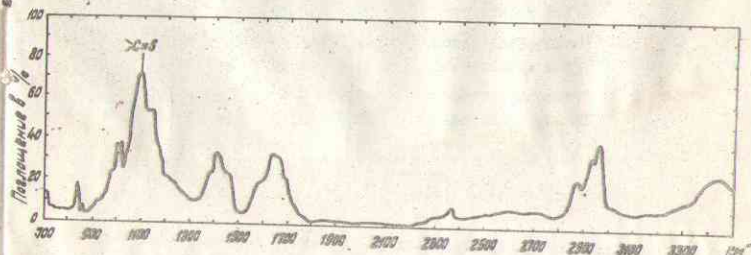


Рис.4. Спектрограмма гексилевого коантогената, синтезированного из отходов дивинильного производства

Все указанные фракции (таблица 7) анализировались хроматографическим методом (рис. 5). Изучение состава щелочного кубового остатка вышеуказанными методами и расчетов привело к выводу, что он содержит: щелочи (KOH) - 14,3-15%, бутилового спирта - 66%, винил-бутилового эфира - 14,0%, твердого - 5%.

В синтезе коантогенатов использовали щелочной кубовый остаток без всякой дополнительной обработки или же вводили некоторое количество щелочи. Коантогенирование проводили обычным путем. Сероуглерод брали во всех опытах некоторый избыток (0,05 моля). Результаты исследования сведены в таблицу 8.

Таблица 8

Результаты синтеза коантогенатов на основе кубовых остатков системы винилирования бутилового спирта

№№	:К-во пл:молей :спирта: :на I: :моль: :щелочи:	: Наименование продуктов	: Характеристика		: Выход 100%		
			: коантогената	: содержание, %	: коантогената	: ната по	
			: Влаги, %	: Ксантогената	: +деху:	: щелочи, %	
			: гена	: чух			
1	3,0	Влажный коантогенат	74,53	25,53	нет	89,6	
		Фильтрат	-	-	-	-	90,2
		Сухой коантогенат	99,4	0,29	нет	86,0	
2	3,0	Влажный коантогенат	75,0	24,9	нет	89,8	
		Фильтрат	-	-	-	0,5	90,3
		Сухой коантогенат	99,5	0,28	нет	86,8	
3	2,0	Реакционная масса	47,02	-	0,04	81,5	
		Сухой коантогенат	95,6	0,32	нет	77,4	
4	2,0	Реакционная масса	47,27	-	0,02	81,8	
		Сухой коантогенат	95,7	0,30	нет	78,5	

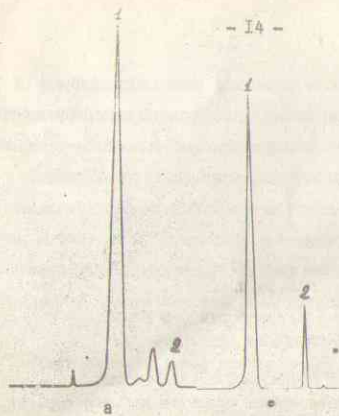
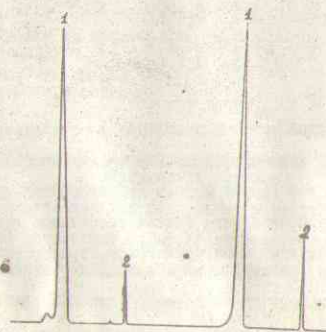


Рис. 5. а) хроматограмма I фракции: б) хроматограмма II фракции:
1-винил-бутиловый эфир, 2-н-бутиловый спирт I-н-бутиловый спирт, 2-винил-бутиловый эфир



в) хроматограмма III фракции: г) хроматограмма IV фракции:
I-н-бутиловый спирт, 2-винил-бутиловый эфир I-н-бутиловый спирт, 2-винил-бутиловый эфир

Из приведенных исследований вытекает, что для получения бутилового ксантогената калия можно использовать щелочной кубовый остаток без всякой дополнительной обработки. В этом случае соотношение спирта и щелочи составляет 3:1, реакционная масса хорошо перемешивается, выходы достигают до 90%. Указанные ксантогенаты хорошо сохраняются. В течение шести зимних месяцев их активность уменьшается на 1-1,5%, в летний период с марта по сентябрь-на 2-2,5%.

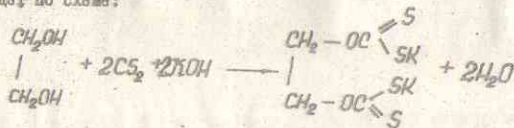
б) в результате винилирования этиленгликоля



получается наряду с гликолевым эфиром щелочной кубовый остаток, который состоит:

винил-гликолевый эфир	-2,2 - 2,26%
этилен-гликоль	-45,1 - 40,5%
сухой остаток	-28,6 - 30,3%
поливинил-гликолевые эфиры	-15,9 - 17,04
КОН	- 8,2 - 9,9%
Удельный вес	- 1,193

Указанный щелочной кубовый остаток использовали в синтезе ксантогенатов. Максимальный выход в реакционную массу составляет 66,4%. Следует указать, что расчёт выхода ксантогенатов производился, исходя из предположения, что обе гидроксильные группы этилен-гликоля взаимодействуют с сероуглеродом, т.е. реакция идет по схеме:



Если учесть, что не во всех молекулах взаимодействие с сероуглеродом осуществляется по двум OH группам, то выход ксантогената будет несколько выше указанного.

Ксантогенат калия, синтезированный на основе щелочного кубового остатка винил-гликолевого производства, плохо сохраняется. Так, в течение 8-10 суток его активность уменьшается в 2-2,5 раза. В ксантогенатах, синтезированных на основе отходов завода СК, было определено содержание основных неорганических примесей (табл.10).

Таблица 10

Результаты анализов ксантогенатов, полученных на основе отходов производства СК

Иследуемый ксантогенат калия	Содержание, %				КОН
	Активная часть	Влага	Искусственный жир	Сульфат	
Амилоний	79,9	4,0	7,06	0,12	нет
Амилон-гексилоний	74,05	4,5	7,6	0,18	нет
Гексилоний	73,0	6,0	6,9	0,75	нет
Бутиловый из кубового остатка	95,6	0,29	3,2	-	нет
Этилен-гликолевый из кубового остатка	109,78	10,2	4,79	0,44	нет

3. Синтез новых фторреактивов на основе пиридиновых опиртов

Получаемая при коксовании каменноугольная смола, выходя которой составляет 3,0-3,5% от коксующего угля, содержит большое количество малоиспользуемых веществ, в том числе пиридиновые основания. Известно применение пиридиновых оснований в качестве исходного сырья при производстве лекарственных препаратов, полимеров,

а также химических средств защиты растений.

Представляло интерес использовать пиридиновые основания для синтеза коантогенатов, дисантогенидов и эфиров коантогеновых кислот с последующим применением их в процессе флотации, а также как физиологически активных веществ. Наиболее доступным исходным продуктом для синтеза указанных веществ являются пиколин, содержащиеся в легких пиридиновых основаниях до 38,3%, что было показано нами хроматографическим исследованием.

2-Пиколин коксхимический с успехом может быть применен для синтеза пиридиновых спиртов: 2-(β-оксиэтил)-пиридина и 2-(β-оксиэтил)-пиридина. Синтез 2-(β-оксиэтил)-пиридина впервые осуществил Ладенбург.

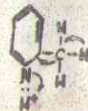
Выходы были невелики и составляли 10-25%. При применении высоких давлений в указанном синтезе выходы были значительно увеличены. Так Проффт, проводивший синтез под давлением 140 атм с избытком 2-пиколина (4,5 : 1) в атмосфере водорода достиг выхода 53,6%. Советским исследователем удалось повысить выход до 60%, заменив водород природным газом. При уменьшении времени реакции до 3-7 минут, но при высоких давлениях (150 атм) по данным американского патента, выход можно увеличить до 89,6%. Во всех этих случаях берутся эквимолекулярные количества реагирующих веществ или же некоторый избыток формальдегида.

В последнем случае, как указывает Липш и Рихард, образуется некоторое количество муравьиной кислоты за счет частичного окисления формальдегида. Проффт применил муравьиную кислоту в качестве катализатора в процессе конденсации 2-пиколина и формальдегида. Нами были проведены синтезы в условиях низких давлений (до 19 атм), создаваемых самой реакционной средой при на-

грании её до 170°C в течение пяти часов и получены выходы до 55,0%. Реакцию конденсации проводили с некоторым избытком формальдегида (0,09 моля), благодаря чему полнее используется

2-пиколин. Предполагалось, что в данных условиях катализирует процесс муравьиная кислота, получаемая за счет частичного окисления избыточного формальдегида. Нам действительно удалось показать, что муравьиная кислота увеличивает выход 2-(β-оксиэтил)-пиридина в случае, когда 2-пиколин берется в избытке (3,15 : 1) с 2,7% до 34,2%. Кроме муравьиной кислоты были проверены в качестве катализаторов указанного процесса щелочные катализаторы: ацетат калия и едкое кали. В результате установлено, что выход 2-(β-оксиэтил)-пиридина увеличивается в первом случае на 15%, во втором - на 7%, но, однако, он остается ниже 55,0%.

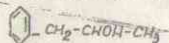
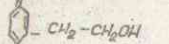
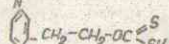
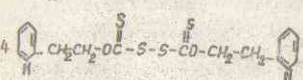
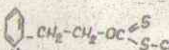
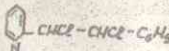
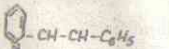
Из работ Эрхеля и Хака на примере конденсации 2-пиколина с бензальдегидом известно, что кислотные катализаторы (в частности, муравьиная кислота) катализируют процесс путем присоединения протона по свободной электронной паре атома азота с образованием соли пиридина. В случае конденсации 2-пиколина с формальдегидом в кислой среде происходит, по видимому, аналогичное явление. Благодаря образованию соли пиридина наблюдается смещение электронной плотности, за счет чего может образоваться промежуточное соединение, способствующее поляризации молекулы формальдегида



Центральная научная
Библиотечка
Академии наук СССР

Таблица II

Характеристика продуктов, синтезированных на основе 2-пиколина

№: пи: Соединения	Брутто-формула	Температура кипения, °C	Температура плавления
1	2	3	4
1 	C_8H_8NO	122-125/20мм	-
2 	C_7H_8NO	128-130/16мм	-
3 	$C_8H_8NOS_2H$	-	155-156 (с разложением)
4 	$C_{16}H_{16}N_2O_2S_4$	-	67-68
5 $(\text{Pic-CH}_2\text{CH}_2\text{OC(S)}_2)_2 \text{Cu}_2^x$	$C_{16}H_{16}N_2O_2S_4Cu_2$	-	136-138
6 	$C_{10}H_{10}NOS_2$	102-104/8мм	-
7 	$C_{10}H_{10}NCS_2$	-	150-151
8 	$C_{10}H_{11}NO$	-	163-164

х) Содержание меди определено полиграфически: найдено 23,58%, вычислено 24,27%

х) Содержание хлора: найдено 28,1%, вычислено 28,15%

Продолжение таблицы II

№	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
I,6630 (n_D^{20})	I,0146	69,85	7,85	-	-	13,8	70,02	8,08	-	-
I,5480 (n_D^{20})	I,0975	68,28	7,23	-	-	55,0	68,29	7,37	-	-
-	-	-	-	-	-	26,89	36,0	-	-	27,02
-	-	-	-	-	-	32,4	85,0	-	-	32,3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I,5510 (n_D^{20})	I,2014 (d_4^{20})	-	-	-	-	27,98	-	-	-	28,20
-	-	-	-	5,23	-	63,5	-	-	5,53	-
-	-	79,0	5,44	7,16	-	70,0	79,15	5,61	7,10	-

В водочной среде, повидимому, происходит протонизация иона водорода метильной группы пиридинового цикла за счет непосредственного воздействия на ней OH^- группы водочного катализатора. 2-(β -Оксиэтил)-пиридин применили для синтеза коантогената калия 2-(β -Оксиэтил)-пиридина и его производных. Физико-химические данные синтезированных веществ приведены в таблице II. Все указанные вещества, за исключением 2-(β -Оксиэтил)-пиридина и 2-(β -Оксипропил)-пиридина синтезированы впервые.

Из синтезированных на основе 2-(β -Оксиэтил)-пиридина новых коантогеновых производных особой интерес представляет коантогенат калия 2-(β -Оксиэтил)-пиридина CN1C=CC=C1CCOC(=S)S[K] имеющий в своем составе две активные в химическом отношении группы-азот пиридинового цикла и коантогеновую группу $-\text{OC}(=\text{S})\text{S}-$. Предполагалось, что собирательные свойства указанного коантогената по сравнению с коантогенатами алифатических спиртов будут усиливаться, что и было показано при флотационных испытаниях.

X X X

Все синтезированные нами коантогенаты были испытаны на флотационные свойства. Испытания проводились в лаборатории физико-химических процессов института металлургии и обогащения АН КазССР, в лаборатории обогащения полезных ископаемых Центрально-Казахстанского геологического управления и на обогатительной фабрике комбината "Майтанинзолото". Для исследования были взяты сульфидные и окисленные свинцово-цинковые и свинцово-баритовые руды месторождений Казахстана. Подвергались исследованию также медно-колчеданная руда, медная руда, хвосты дробления прошлых лет с получением сульфидных золото-серебря-

и концентратов и баритового флотационного концентрата. Флотировалась руда с промрудного отвала, накопленная при обработке баритосодержащих руд в прошлые годы и золото-серебросодержащая руда с малым содержанием сульфидов.

Для сравнения показателей обогачения проведены опыты с бутиловым коантогенатом СУМ3а. Проведенными испытаниями установлено, что все синтезированные коантогенаты дали вполне удовлетворительные результаты и могут быть применены при обогащении различных руд месторождений Казахстана. Так, бутиловое и изобутиловое коантогенаты, синтезированные с использованием фракции сероуглерода коксохимцеха, ведут себя в процессе флотации аналогично бутиловым коантогенатом СУМ3а.

Амиловые и гексилловые коантогенаты могут успешно применяться для флотации сульфидных и окисленных полиметаллических руд, с получением высоких технологических показателей (рис.6). Следует отметить, что флотационные свойства коантогенатов усиливаются от бутилового СУМ3а к гексилловому. При повышенных расходах (60 г/т) амилово-гексилловые коантогенаты обладают более высокой флотационной способностью.

Особый интерес представляет коантогенат калия 2-(β -Оксиэтил)-пиридина, который синтезирован впервые. Он обладает повышенной собирательной способностью, в связи с чем требуется меньше расходы данного коантогената по сравнению с бутиловым коантогенатом СУМ3а. Так, для сфалерита получение одинаковых результатов-выход минерала в концентрат 78%-требует в 10 раз меньшего расхода 2-(β -Оксиэтил)-пиридина (рис.7). Приведенные флотационные исследования показали, что данный коантогенат чувствителен к ионному составу пульпы и применяемому вспени-

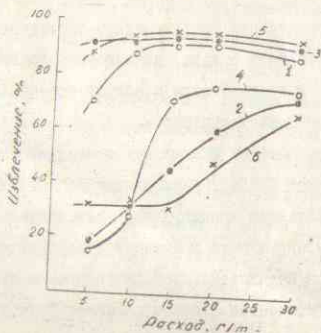


Рис. 6. Влияние расхода ксантогената на извлечение свинца и цинка:
 1-извлечение свинца, ксантогенат бутиловый, 2-извлечение цинка, ксантогенат бутиловый, 3-извлечение свинца, ксантогенат амилловый, 4-извлечение цинка, ксантогенат амилловый, 5-извлечение свинца, ксантогенат гексилловый, 6-извлечение цинка, ксантогенат гексилловый

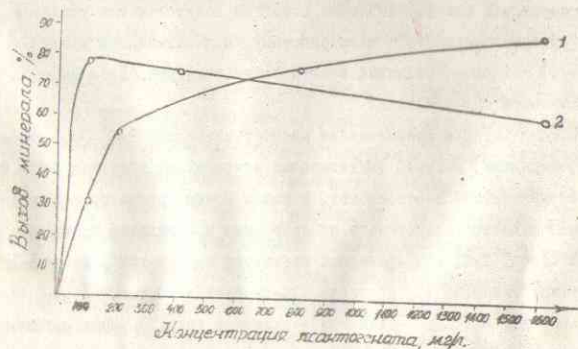


Рис. 7. Влияние расхода ксантогената на выход сфалерита в концентрат:

1-ксантогенат калия бутиловый СУИЗс, 2-ксантогенат калия 2-(β -оксиптил)-пиридина

рателю. Обладает это, повидимому, высокой химической активностью азота при динамическом, окислительном к комплексообразованию.

Кроме того, в качестве вспенивателя был испытан щелочной кубовый остаток системы динилитирования бутилового спирта и этилен-гликоля на полиметаллических рудах Казахстана. Испытания показали, что указанный отход производства завода СК может вполне заменить дорогостоящее сосновое масло или ядовитые фенольные вспениватели. Применение кубовых остатков в количестве 50-100г/т руды позволяет получить технологические показатели аналогичные тем, которые получаются при флотации примерно с таким же расходом крезоло, ОПСИ и соснового масла (рис. 8, 9).

Изучалось влияние 2-(β -оксиптил)-пиридина и его производных на ускорение, рост и развитие листовых черенков комнатных растений. Для этого брались различные концентрации исследуемых веществ (0,001; 0,0001; 0,00001%) и различные сроки выдержки: 2, 4 и 6 часов-растений в данных растворах. 2-(β -Оксиптил)-пиридин при четырехчасовой выдержке и концентрации 0,0001-0,00001% оказывает положительное влияние на появление корневых и рост листьев указанных растений.

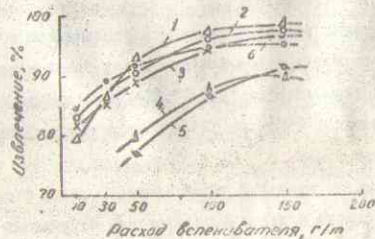


Рис. 8. Влияние расхода вспенивателя на извлечение меди в концентрат:

1-ОПСИ; 2-крезол; 3-кубовые остатки от динилитового спирта; 4-детергент Совский; 5-алкилаульдат; 6-сосновое масло

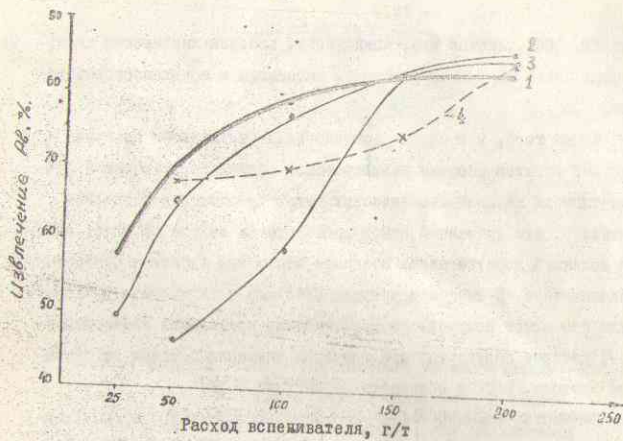


Рис. 9. Влияние расхода вспенивателя на извлечение свинца в концентрат

1-кубовые остатки от винилгликолевого эфира; 2-ОПБ;
3-сосновое масло; 4-крезол

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования бензоновых растворов сероуглерода коксохимзеха Карагандинского металлургического завода в синтезе ксантогенатов.

2. В оптимальных условиях синтеза с увеличением содержания сероуглерода в сероуглеродной фракции выход бутилового СК ксантогената калия увеличивается. При 12,5%-ном содержании сероуглерода выход составляет 25%; при 32%-ном содержании сероуглерода - 70% с активностью 75,5%.

3. Изучен состав амилловой и гексилловой фракций высших спиртов и кубовый остаток системы винилирования бутилового спирта методом хроматографического анализа.

4. Синтезированы амилловые и гексилловые, а также амиллово-гексилловые ксантогенаты на основе низкокипящих фракций высших спиртов с температурой кипения 120-165°C. Выход их составляет 73-74%, активность 79,9% при содержании влаги и летучих до 4%.

5. С применением метода инфракрасной спектроскопии изучен состав амилловых и гексилловых ксантогенатов. Изучение спектров показало, что наиболее интенсивное поглощение в спектрах указанных ксантогенатов вызвано колебаниями тиоксиробильной группы индивидуально для каждого соединения и является характерным.

6. На основе кубового остатка системы винилирования получен бутиловый ксантогенат калия с выходом до 80%, активностью до 95-99% с содержанием влаги и летучих менее 1%.

7. На основе пиридиновых спиртов синтезированы новые флото-реагенты-ксантогеновые производные 2(β -оксиэтил)-пиридина.

8. Установлено, что ксантогенат калия 2(β -оксиэтил)-пиридина обладает повышенной флотационной способностью по сравнению с бутиловым ксантогенатом СУМЗ.

9. Указанные выше ксантогенаты испытывались в качестве реагентов-собирателей на сульфидных и окисленных рудах Казахстана.

10. Испытания показали, что синтезированные ксантогенаты могут найти промышленное применение в качестве собирателей полиметаллических руд с получением высоких технологических показателей. Следует отметить, что флотационные свойства ксантогенатов высших спиртов усиливаются от бутилового СУМЗ к гексилловому.

11. Щелочной кубовый остаток системы винилирования бутилового спирта и этилен-гликоля обладает свойствами вспенивателя и может заменить дорогостоящее сосновое масло или ядовитые фенольные вспениватели.

12. Щелочной кубовый остаток системы винилирования этиленгликоля рекомендован для промышленного внедрения.

13. Изучена физиологическая активность 2-(β -оксиптил)-пиридина и его ксантогената калия. 2-(β -Оксиптил)-пиридин может быть рекомендован как стимулятор корнеобразования комнатных растений в виде 0,0001-0,00001%-ного водного раствора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. И.Н.Азербазев, А.А.Николаева, Т.Г.Гуцалж, М.П.Кораблина. Синтез ксантогенатов из отходов производства. Известия АН Каз ССР, 1967, № 3, 88.
2. И.Н.Азербазев, А.А.Николаева, А.И.Тетеревков. Исследования влияния некоторых катализаторов на процесс получения α -метил-пиколина. Труды химико-металлургического института АН Каз ССР, 1968, т.2, 45.
3. И.Н.Азербазев, Т.Г.Гуцалж, М.А.Соколов, А.А.Николаева, М.П.Кораблина, Б.П.Шаповалова. Использование отходов производства для синтеза ксантогенатов. Труды института металлургии и обогащения АН Каз ССР, 1968, т.32, 99.
4. И.Н.Азербазев, А.А.Николаева, Т.Г.Гуцалж. К вопросу использования бензоголовки для синтеза ксантогенатов. Труды химико-металлургического института АН Каз ССР (в печати).
5. И.Н.Азербазев, А.А.Николаева, Т.Г.Гуцалж, М.П.Кораблина. Поверхностно активные вещества на основе пиридиновых оснований. Труды химико-металлургического института АН Каз ССР (в печати).
6. И.Н.Азербазев, А.А.Николаева, Т.Г.Гуцалж. К вопросу синтеза ксантогенатов на базе отходов завода СК. Известия АН Каз ССР (в печати).