

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալյուքյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджян, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Мнджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

ВФ 06348

Заказ № 104

Изд. № 1399

Тираж 600

Сдано в набор 11/III 1957 г., подписано к печати 9/V 1957 г.

Бумага 70×108¹/₁₆, печ. 6¹/₂ л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Абовяна, 124.

Г. Г. Уразов и Р. С. Мхитарян

Изучение взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах

Сообщение I.

Взаимодействию между аммиаком и солями цинка посвящено большое количество работ, но систематического изучения систем, состоящих из солей цинка, аммиака и воды, во всем интервале концентрации аммиака в растворе при различных температурах, не имеется.

Изучением взаимодействия между аммиаком и солями цинка и др. металлов начали заниматься еще в начале прошлого столетия. Большинство этих работ проводилось методом препаративной химии и относится к синтезу и определению термической устойчивости аммиакатов.

Синтезом и определением термического поведения аммиакатов солей цинка занимались Андре [1], Курилов [2], Ефрани [3], Бильтц [4] и многие другие. В этих работах не затрагивались процессы, происходящие при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах.

Работами Коновалова [5] и Давсона [6] положено начало обнаружению аммиакатов и определению их состава в водных растворах. Первый осуществлял измерение давления аммиака над водно-аммиачными растворами солей, а второй определял коэффициент распределения аммиака между несмешивающимися жидкостями (вода—хлороформ).

В работах Коновалова и Давсона, а также в последующих исследованиях по определению состава аммиачных соединений солей в растворах, например в работах Бьеррума [7], применялись очень разбавленные растворы, где избыток аммиака во много раз превышал концентрацию металл-ионов в растворе.

Все имеющиеся работы по изучению реакций между солями цинка и аммиаком в водной среде относятся только к выделению различными способами аммиакатов, а обширная область образования основных солей с участием аммиака, имеющая как теоретическое, так и практическое значение, не изучалась.

В технологии выделения металлов с помощью аммиака, а также в аналитической химии, аммиак применяется как осадитель, т. е. используются его основные свойства. В химической практике, а тем более в производстве, пока не исходят из свойств аммиака, как комплексообразующего адденда и высаливателя цветных металлов.

Систематическое изучение растворимости солей ряда двухвалентных металлов (цинк, кадмий, медь, никель и др.) в водных растворах

аммиака при разных температурах дало бы возможность наметить пути для интенсификации выщелачивания указанных металлов из руд и для применения аммиака, как средства очистки и разделения перечисленных металлов друг от друга в виде их аммиачных солей.

Одна из особенностей взаимодействия между аммиаком и солями цинка и ряда двухвалентных металлов (медь, кадмий и др.) в водной среде заключается в том, что оно происходит в две стадии. При низких концентрациях аммиака в растворе, при условии, если раствор насыщен в отношении данной соли или данной фазы, идет частичная обменная реакция по уравнению: $ZnX_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2NH_4X$. Так как аммиак в водной среде в отношении солей цинка и других двухвалентных металлов выступает не только как слабое основание и осадитель гидроокисных осадков, но и является комплексообразующим аддендом, то, начиная с определенной концентрации аммиака в растворе, протекание обменной реакции прекращается или, вернее, начинается процесс комплексообразования. С этого момента в системах $ZnX_2-NH_3-H_2O$ дальнейшее прибавление аммиака производит кристаллизацию или высаливание аммиакатов. Таким образом, в зависимости от концентрации аммиака в растворе, системы из солей цинка и других металлов, аммиака и воды делятся на две друг от друга отличающиеся области: на область обменной реакции или кристаллизации гидроокисных осадков (основные соли) с участием аммиака и на область кристаллизации или высаливания аммиакатов. В области кристаллизации аммиакатов, как указывалось выше, обменная реакция не имеет места; следовательно эту область можно рассматривать как тройную систему, составленную из солей цинка, аммиака и воды.

Изучение области кристаллизации гидроокисных осадков имеет целью определить зависимость растворимости солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе, а также состав и природу кристаллизующихся основных солей.

Изучение области кристаллизации или высаливания аммиакатов преследовало цель определить состав кристаллизующихся и высаливающихся аммиакатов, условия их существования в водноаммиачных растворах и изменение растворимости солей цинка в зависимости от концентрации аммиака и температуры.

Экспериментальная часть

Методика работы. Изучение взаимодействия между аммиаком и солями цинка производилось методом изотермической растворимости. Изучены системы $ZnX_2-NH_3-H_2O$ где $X = Cl, Br, J^-, NO_3$ и SO_4^{2-} при 0° и 25° —область кристаллизации гидроокисных осадков. 2 Твердые фазы исследовались методами термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализа.

Для изучения растворимости вышеперечисленных солей в области кристаллизации гидроокисных осадков брали водные растворы аммиака

различной концентрации — до насыщенного при данной температуре — и растворяли в них соли цинка до выпадения гидроокисных осадков. В области кристаллизации аммиаков брали растворы солей различной концентрации — до насыщенного при 25° — и пропускали газообразный аммиак до выпадения кристаллических осадков. В тех случаях, когда растворимость данной соли в водно-аммиачных растворах оказывалась выше, чем в воде, для компенсации высокой растворимости образованного аммиачного соединения брали насыщенные растворы данной соли с избытком кристаллов на дне (например при растворении $ZnSO_4$ и $Z(NO_3)_2$). Приготовленные смеси из области кристаллизации аммиаков в закрытых сосудах выдерживали в термостате с частым перемешиванием в течение 6—8 часов, а смеси из области кристаллизации гидроокисных осадков — в течение 20—25 дней. Перемешивание смесей из области кристаллизации аммиаков производили встряхиванием через каждые 15—20 минут в течение 4—6 часов, а из области кристаллизации гидроокисных осадков производили как механическим способом, так и встряхиванием.

Необходимо отметить, что в области кристаллизации гидроокисных осадков, в результате происходящей реакции между аммиаком и солями в системах, выпадают осадки, малорастворимые в данной среде, и в этом случае равновесие между твердой и жидкой фазами устанавливается довольно быстро; однако полученные осадки бывают очень мелкими, дисперсными; долгое выдерживание в термостате в основном преследовало цель укрупнения осадков. Специально поставленные опыты показали, что для установления равновесия между жидкой и твердой фазами в области кристаллизации гидроокисных осадков при периодическом встряхивании достаточно 18—20 дней, а при непрерывном размешивании — 12—14 дней. В области кристаллизации аммиаков выпадение осадков связано с концентрацией аммиака и равновесие между жидкой и твердой фазой, по всей вероятности, достигается быстро, уже в момент насыщения растворов солей аммиаком. Несмотря на это, нами были поставлены опыты по определению времени установления равновесия между жидкой и твердой фазами. Эти определения показали, что равновесие устанавливается в течение одного-двух часов.

Пробы для анализов для каждого определения брали из отстоявшихся жидких фаз обеих областей системы с помощью пипетки в плоскостонные пробирки емкостью 3—5 мл. В тех случаях, когда концентрация аммиака превышала 10—15% в жидкой фазе, пробы брали в заранее взвешенные пробирки с водой с таким расчетом, чтобы разбавление аммиачного раствора было не меньше трехкратного.

Пробы твердых фаз для анализов из области кристаллизации гидроокисных осадков брали после фильтрования на фильтр-воронке. Отфильтрованные осадки несколько раз отжимали между листами фильтровальной бумаги, после чего часть из них несколько раз промывалась абсолютным этиловым спиртом. После декантации спирта осадки высушивали на воздухе при комнатной температуре до воздуш-

но-сухого состояния и анализировали в таком виде. Оставшуюся часть отжатых твердых фаз также высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния и в таком виде анализировали. Высушивание гидроокисных осадков на воздухе преследовало цель более точного определения состава этих фаз (твердых осадков), а также обеспечивало удобство дальнейших исследований (термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов). Пробы твердых фаз для анализов из области кристаллизации аминакатов получали очень быстрым фильтрованием через фильтр-воронку № 1. Вся процедура фильтрования и взятия пробы продолжалась не больше 1—2 минут.

Твердые фазы из области кристаллизации аминакатов во всех случаях представляют собой очень быстро фильтрующиеся крупнокристаллические осадки. Отфильтрованные осадки без дальнейшего высушивания очень быстро помещались в мелкие пробирки объемом в 3—4 мл и закрывались резиновыми пробками. Такой прием работы дал возможность предельно уменьшить потери аммиака твердыми фазами во время взятия проб. Жидкие и твердые фазы обеих областей систем анализировались на содержание металл-иона и кислотного остатка известными методами. Аммиак и общий ОН- как в твердых, так и в жидких фазах определялся прямым титрованием раствором серной кислоты. Проведенные сравнительные опыты по определению аммиака отгонкой и прямым титрованием показали, что при определении аммиака прямым титрованием присутствие цинка в тех солях, с которыми мы имели дело, не влияет на результаты анализов.

1. Область кристаллизации гидроокисных осадков

Область кристаллизации гидроокисных осадков при растворении большинства изучаемых солей цинка довольно большая и в ней происходят сложные процессы: обмен, комплексобразование, образование основных солей с участием аммиака и др.

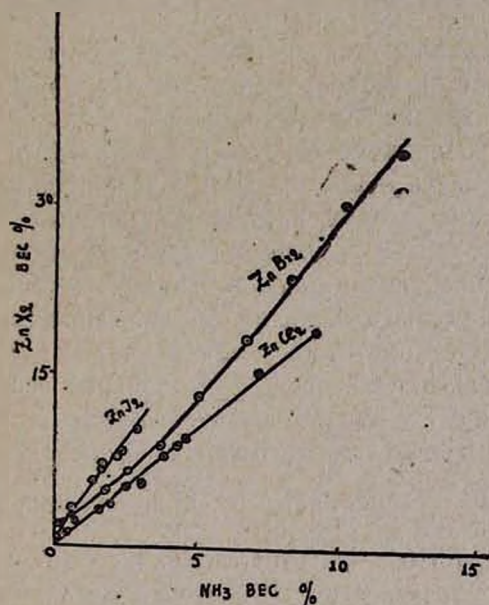
Все процессы, которые имеют место при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах, своим происхождением обязаны присутствию аммиака и зависят от его концентрации как в растворе, так и в твердой фазе. Это обстоятельство позволяет до некоторой степени раскрыть сущность процессов, рассматривая взаимную связь веществ в растворе и в твердой фазе как функцию концентрации аммиака. Мы не имели возможности рассмотреть все процессы, которые сопровождают растворение солей цинка в водно-аммиачных растворах. Рассмотрению подлежат те процессы, которые могут быть качественно или количественно охарактеризованы, исходя из концентрации составляющих систему компонентов. К таким процессам мы относим: а) зависимость содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе, б) изменение молекулярного отношения NH_3/ZnX_2 в жидкой фа-

зе от концентрации аммиака, в) зависимость содержания аммиака в твердой фазе от его содержания в жидкой фазе.

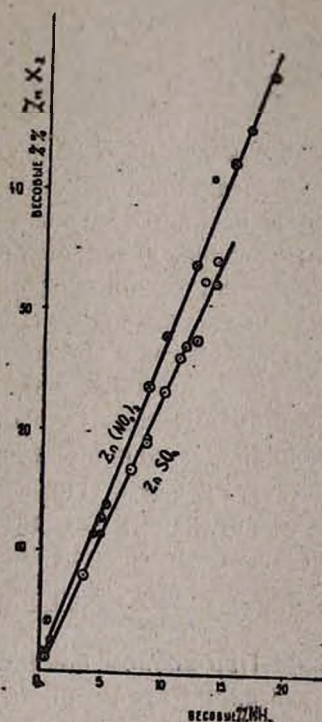
а) Зависимость содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе

В области кристаллизации гидроокисных осадков содержание солей цинка в жидкой фазе систем $ZnX_2-NH_3-H_2O$ увеличивается с увеличением содержания аммиака. Увеличение содержания солей цинка в жидкой фазе прямо пропорционально концентрации аммиака. Зависимость изменения содержания солей цинка от концентрации аммиака в жидкой фазе представлена на фиг. 1 и 2.

Реакция обмена при растворении солей цинка завершается при различном содержании в жидкой фазе как аммиака,



Фиг. 1.



Фиг. 2.

так и указанных солей. В таблице 1 представлены концентрации, при которых завершается обменная реакция при 25°. Растворимость галогенидов цинка в момент завершения обменной реакции гораздо меньше, чем в чистой воде при той же температуре. Это объясняется образованием менее растворимых аммиакатов, которые очень быстро насыщают раствор. Растворимость сульфатов и нитратов цинка в момент завершения обменной реакции в весовых процентах также меньше, чем в чистой воде, но это различие незначительно.

б) Изменение величины обмена между аммиаком и солями цинка

Выше указывалось, что при растворении солей цинка в водно-аммиачных растворах имеет место реакция обмена. Ее схематически можно выразить уравнением

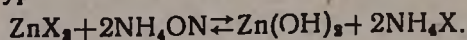


Таблица 1

Системы	Концентрация NH_3 в жидкой фазе	
	в момент завершения обмен. реакции, вес. %	в момент кристаллизации аммиака, вес. %
$\text{ZnCl}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	9,04	11,07
$\text{ZnBr}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	11,60	14,05
$\text{ZnI}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	2,82	3,03
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	18,77	19,09
$\text{ZnSO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	13,96	19,50

Так как аммиак является сильным комплексобразующим аддендом, то эта реакция полностью не идет в сторону выпадения гидроокисей, вернее, основных солей, а одновременно имеет место реакция комплексобразования в водной среде по схеме: $\text{ZnX}_2 + n\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{X}_2$. С увеличением концентрации аммиака в жидкой фазе реакция образования комплексных аммиаков превалирует над реакцией обмена.

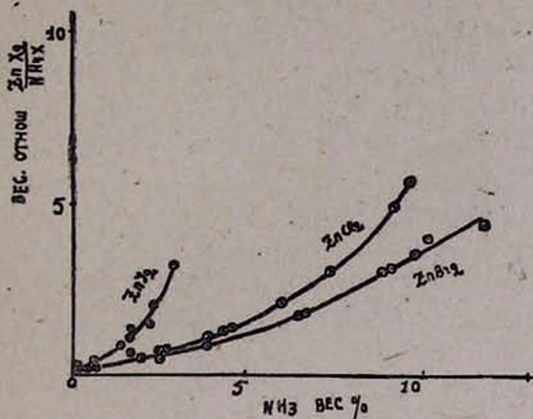
Одним из важных моментов, характеризующим поведение аммиака, по нашему мнению, является определение доли обменной реакции с возрастанием концентрации аммиака в жидкой фазе. Продуктом обменной реакции является $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который входит в состав только твердой фазы. По изменению концентрации аммонийных солей можно судить о величине происходящей реакции обмена; для этой цели мы нашли целесообразным пользоваться весовым отношением $\frac{\text{ZnX}_2}{\text{NH}_4\text{X}}$ в жидкой фазе в зависимости от концентрации аммиака. При полном обмене между гидроокисью аммония и солями цинка указанное отношение будет равняться нулю, а его увеличение показывает уменьшение обмена.

Кривая зависимости весового или молекулярного отношения $\frac{\text{ZnX}_2}{\text{NH}_4\text{X}}$ от концентрации аммиака в жидкой фазе для системы $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}]$ имеет вид прямой, а для остальных систем — вид параболы. На фиг. 3 и 4 схематически представлены зависимости весового отношения $\frac{\text{Zn}_4\text{X}}{\text{NH}_4\text{X}}$ от концентрации аммиака в жидкой фазе. При сравнении кривых зависимости весового отношения $\text{ZnX}_2/\text{NH}_4\text{X}$ от концентрации аммиака в жидкой фазе видно, что уменьшение обмена между гидроокисью аммония и хлористым и бромистым цинком происходит медленнее, чем между аммиаком и нитратом, сульфатом и иодидом цинка. Это обстоятельство, по всей вероятности, является показателем

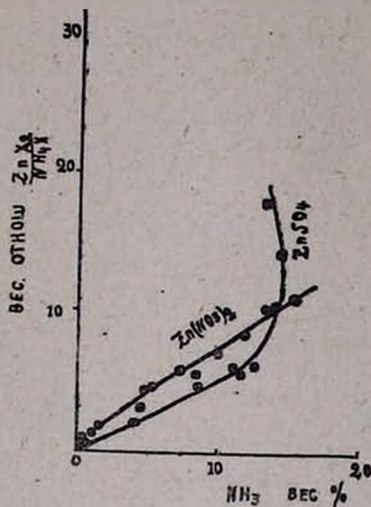
того, что аммиачные соединения хлористого и бромистого цинка в растворах подвержены гидролизу более, чем остальные аммиачные соединения цинка.

в) Изменение молекулярного отношения в жидкой фазе в зависимости от концентрации аммиака.

Нами уже указывалось, что изучение растворимости солей цинка проводилось методом изотермической растворимости, и жидкая фаза в системах $\text{ZnX}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ находилась в равновесии с твердым осадком. Следовательно, мы всегда имели при данных условиях насыщенные ра-



Фиг. 3.



Фиг. 4.

створы в отношении данной фазы. При рассмотрении зависимости содержания ZnX_2 в жидкой фазе от концентрации аммиака мы отметили, что содержание ZnX_2 в жидкой фазе в большинстве случаев увеличивается прямо пропорционально концентрации аммиака. Это обстоятельство дает основание полагать, что молекулярное отношение $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnX}_2}$ может указать на состав образующихся аммиачных соединений в

растворе. Это предположение основано на том допущении, что аммиак, находящийся в растворе в области кристаллизации гидроокисных осадков, не находится в свободном состоянии, т. е. в виде NH_4OH , а связан с металл-ионом.

Молекулярные отношения $\text{NH}_3/\text{ZnSO}_4$, $\text{NH}_3/\text{Zn(NO}_3)_2$ и $\text{NH}_3/\text{ZnBr}_2$ при низких концентрациях аммиака в жидкой фазе имеют большее значение, чем при высоких концентрациях, но в основном они стремятся к постоянному значению—четырем.

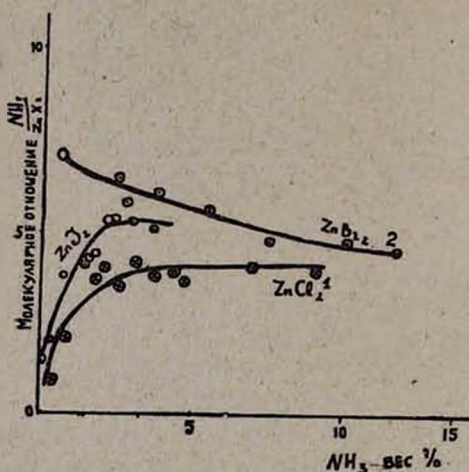
Довольно сложным путем изменяется молекулярное отношение $\text{NH}_3/\text{ZnCl}_2$; сначала оно, при низких концентрациях аммиака в жидкой фазе, имеет переменное значение, при средних концентрациях — по-

стоянное, а далее стремится к четырем. Молекулярное отношение NH_3/ZnX_2 на всем протяжении концентрации аммиака в жидкой фазе имеет переменное значение и возрастает с концентрацией аммиака. Таким образом, в жидкой фазе образуются аммиакаты постоянного состава—сульфат, нитрат и хлорид цинка, а бромид и иодид — переменного состава.

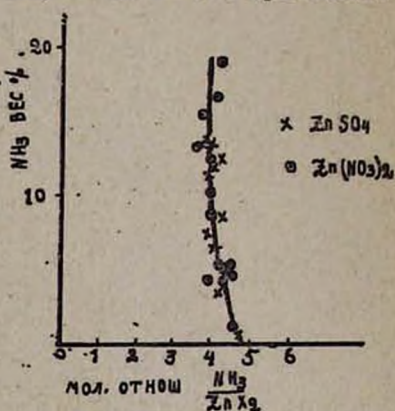
Кривая зависимости молекулярного отношения $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnX}_2}$ от концентрации аммиака в жидкой фазе представлена на фиг. 5 и 6.

II. О твердых фазах области кристаллизации гидроокисных осадков

При описании методики работы указывалось, что твердые осадки анализировались в воздушно-сухом состоянии. Часть из них анализировалась после промывки спиртом, а часть—без промывки.



Фиг. 5.



Фиг. 6

Специально проведенные работы показали, что содержание маточника в твердых осадках после тщательного отжатия не превышает 10—12%. Исходя из суммы солей в жидких фазах можно полагать, что в сухих остатках, непромытых спиртом, могут присутствовать примеси из маточника от 0,1 до 3,5% и, в очень редких случаях, до 5%. По нашему мнению, указанные количества примесей не могут существенно повлиять на основные свойства выделенных веществ. Опыты показали, что в результате взаимодействия между аммиаком и солями цинка в водной среде в области кристаллизации гидроокисных осадков жидкие фазы никогда не находятся в равновесии с чистыми гидроокисями указанных металлов, но находятся в равновесии с основными солями, содержащими аммиак. Эти осадки имеют общий состав $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O}$, где коэффициенты n , m и s могут иметь различные значения, как целые, так и дробные. Содержание аммиака в этих осадках возрастает от 0 до 18—20%, а содержание $\text{Zn}(\text{OH})_2$ уменьшается.

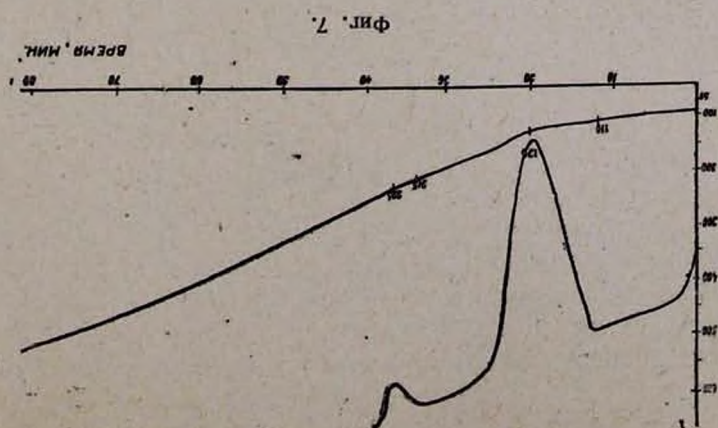
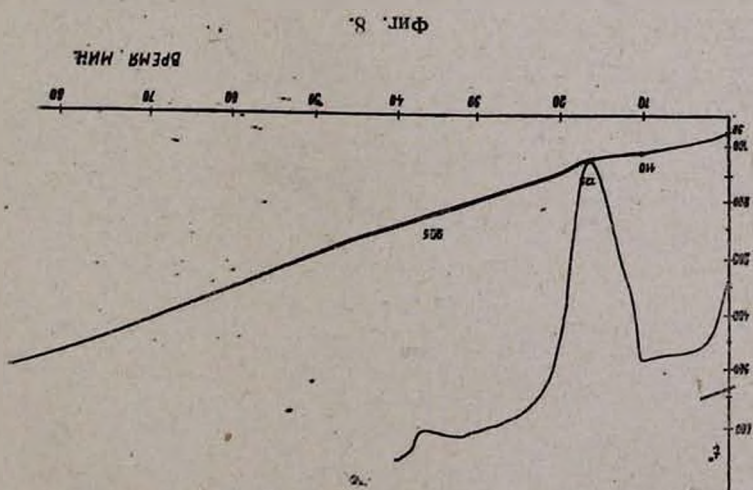
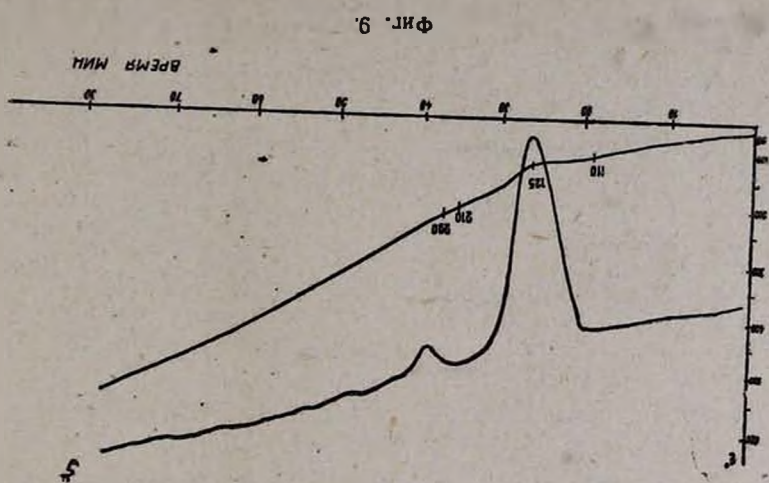
Образование основных солей с участием аммиака можно представить следующим образом: при внесении солей в водно-аммиачные растворы образуются основные соли, которые затем адсорбируют аммиак или аммиакат. Возможен и следующий путь образования основных солей с участием аммиака: сначала образуются низшие аммиакаты, которые при малых концентрациях аммиака в жидкой фазе гидролизуются, но гидролиз идет не до конца. В дальнейшем продукты гидролиза адсорбируют оставшуюся часть аммиаката и выпадают в виде сложных образований. По нашему мнению, с различными солями процесс образования основных солей идет по-разному. Возможен как первый путь образования основных солей, так и второй.

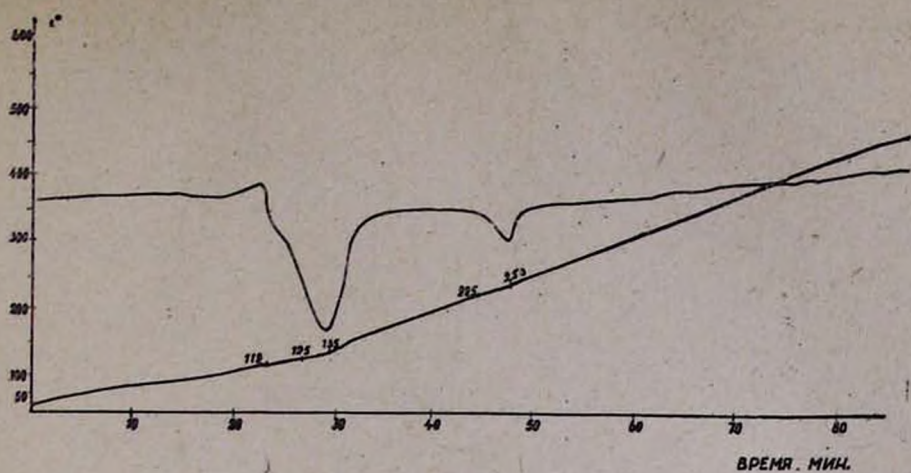
Содержание аммиака в твердых фазах увеличивается с концентрацией аммиака в жидких фазах, но прямой зависимости не существует.

По всей вероятности, в результате взаимодействия между солями цинка и аммиаком в водной среде в области кристаллизации гидроокисных осадков выпадающие осадки являются образованиями переменного состава. Это представляет определенные трудности установления однородности этих осадков. Кристаллооптические исследования в данном случае не могут однозначно констатировать однородность гидроокисных осадков, так как эти осадки мелкодисперсные и под микроскопом невозможно различить их кристаллическую форму и определить показатели преломления большинства из них. Для некоторых осадков из систем цинковых солей, аммиака и воды определить показатели преломления все же удалось. По этим определениям значения показателей преломления в большинстве случаев для осадков одной и той же системы, несмотря на их различный химический состав, оказались или очень близкими, или совершенно одинаковыми.

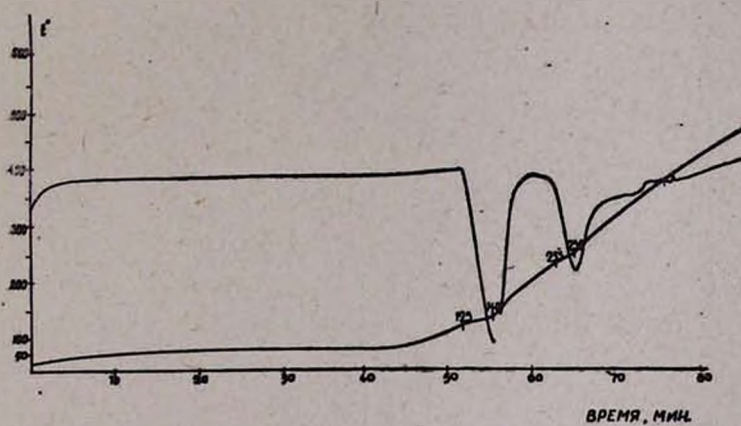
Для определения однородности гидроокисных осадков мы пользовались термографией. Сравнение термограммы исходных веществ и соответствующих гидроокисных осадков показало, что они сильно отличаются друг от друга. Кроме того, с помощью химических анализов образующихся при нагревании веществ расшифрованы процессы, происходящие при термических эффектах. Расшифровка этих процессов показала, что гидроокисные осадки при нагревании разлагаются сложным путем: продукты разложения отличаются от исходных веществ. Термограммы гидроокисных осадков данной системы в основном не отличаются друг от друга, а в некоторых случаях совершенно одинаковы (фиг. 7—17). Для снятия термограмм гидроокисных осадков были выбраны осадки, сильно отличающиеся своим химическим составом.

Для определения природы гидроокисных осадков мы пользовались также рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовые исследования осадков систем, состоящих из солей цинка, аммиака и воды, показали, что кристаллическая решетка гидроокисных осадков в пределах данной системы не изменяется. Для осадков данной системы получаются

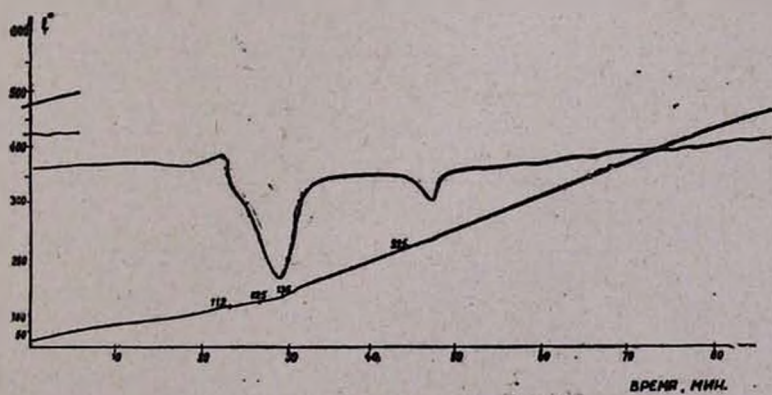




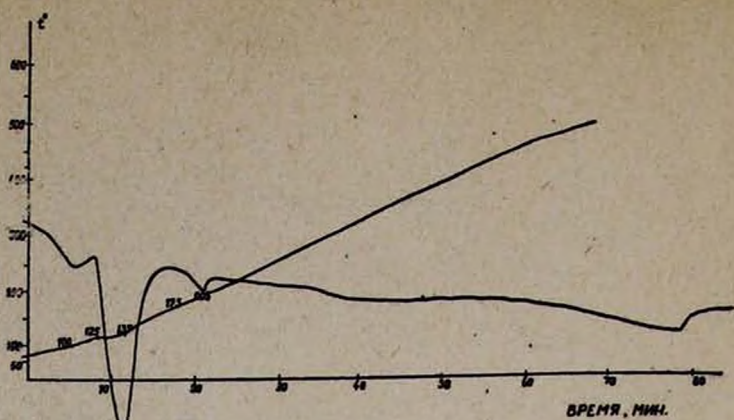
Фиг. 10.



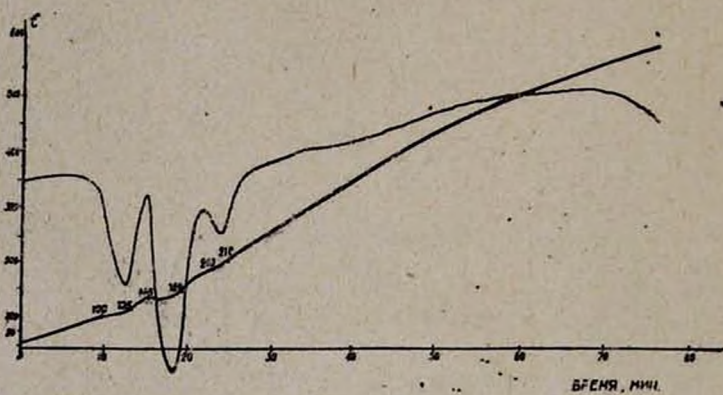
Фиг. 11



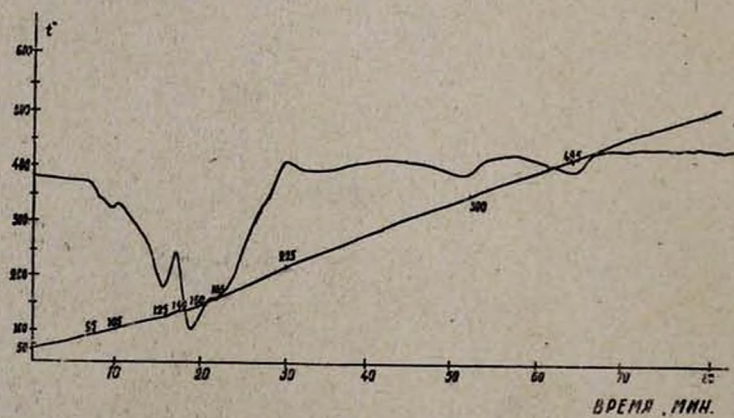
Фиг. 12.



Фиг. 13.

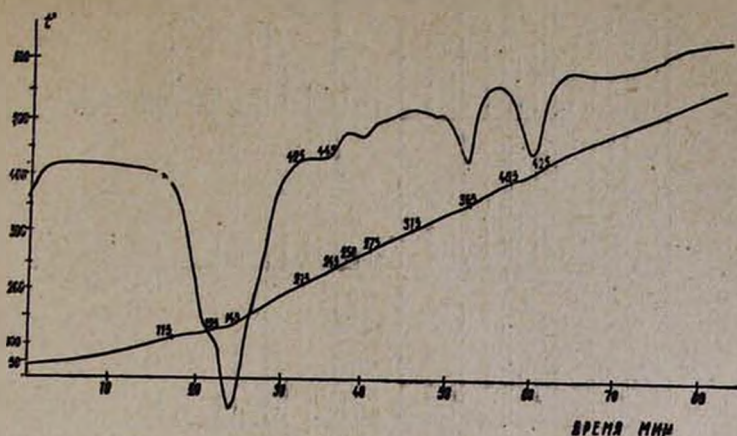


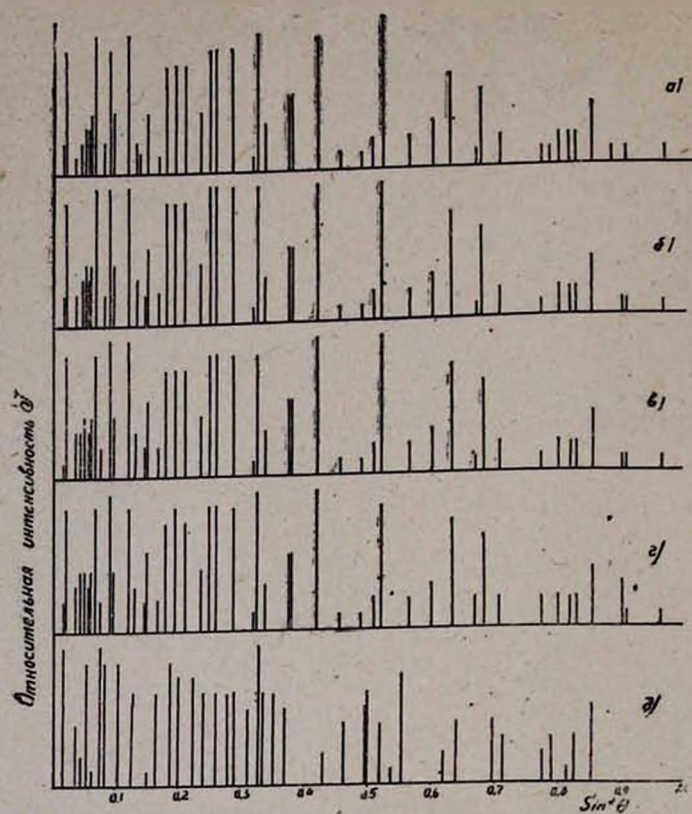
Фиг. 14.



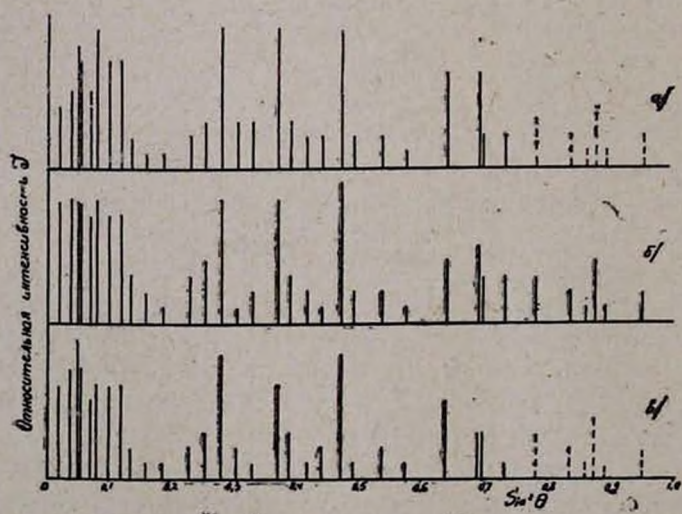
Фиг. 15.

совершенно одинаковые рентгенограммы, отличающиеся от рентгенограмм исходных веществ (фиг. 18—21).

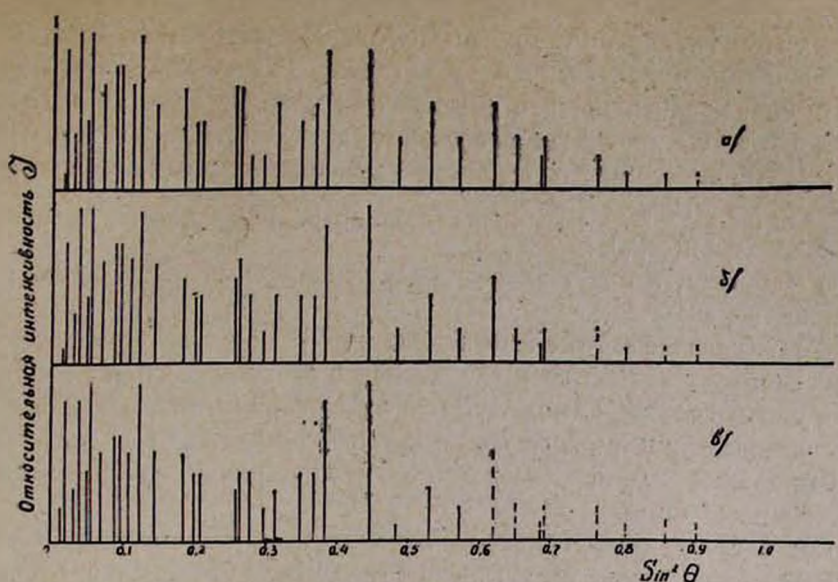




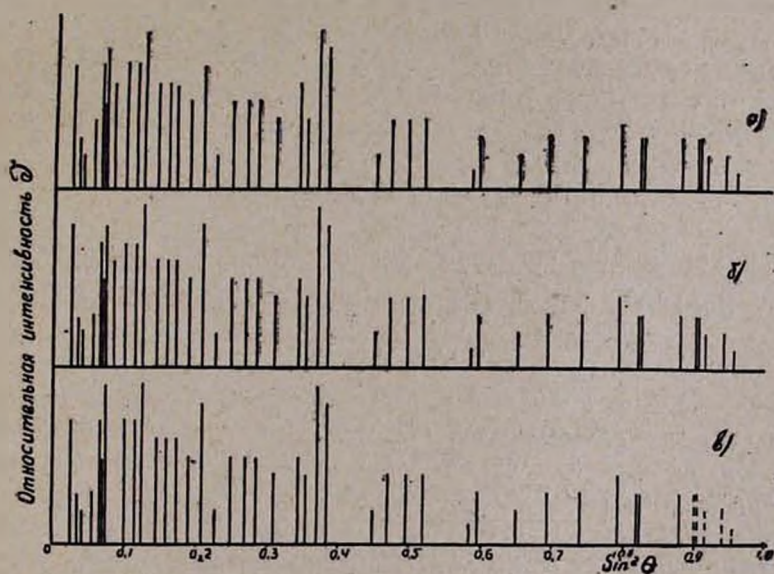
Фиг. 18.



Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.

Выводы

1. Растворимость галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах в области обменной реакции прямо пропорциональна концентрации аммиака в равновесной жидкой фазе.

2. Обмен между гидроокисью аммония и солями цинка уменьшается с увеличением содержания аммиака в растворе, но это уменьшение у разных систем различно.

3. Молекулярное отношение NH_3/ZnX_2 равновесной жидкой фазы в области обменной реакции для систем $\text{ZnCl}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnJ}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ увеличивается с увеличением концентрации аммиака в растворе и затем принимает постоянное значение. Для систем $\text{ZnBr}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеет место обратное явление. Молекулярные отношения $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnSO}_4}$ и $\frac{\text{NH}_3}{\text{Zn(NO}_3)_2}$ при низких концентрациях аммиака имеют большую величину, а при высоких содержаниях аммиака в растворе постоянны и равны 4.

4. Жидкая фаза в области обменной реакции во всех изученных нами системах находится в равновесии с основными солями, имеющими в своем составе аммиак, т. е. с основными аммиакатами или гидроксаммиакатами общего состава: $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{Zn(OH)}_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O}$, где коэффициенты n, m и s имеют различные значения, как дробные, так и целые.

5. Твердые фазы области кристаллизации гидроокисных осадков, по всей вероятности, являются образованиями переменного состава. Они существуют как таковые только в твердом состоянии, в гидроокисной форме.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР
Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило 22 XII 1956

Գ. Գ. Ուրազով և Ռ. Ս. Մխիթարյան

ԱՄՈՆԻԱԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ ՑԻՆԿԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ, ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Ցինկի աղերի և ամոնիակի միջև տեղի ունեցող փոխադարձ ներգործության ուսումնասիրության ուղղությամբ կատարված են մեծ թվով աշխատանքներ, սակայն չեն ուսումնասիրված երկարժեք մետաղների աղերից, ամոնիակից և ջրից (տվյալ աշխատանքի դեպքում՝ ցինկի աղերից, ամոնիակից և ջրից) կազմված սխտեմները՝ ամոնիակի հնարավոր կոնցենտրացիաների սահմաններում և տարբեր ջերմաստիճաններում:

Մինչև հիմա կատարված աշխատանքների հիման վրա երկարժեք մետաղների աղերի և ամոնիակի միջև տեղի ունեցող ռեակցիաներն օգտագործվել են այդ մետաղները հանքերից ամիակատների ձևով անջատելու համար: Սակայն հետազոտողների տեսողության դաշտից դուրս է մնացել հիշյալ սխտեմների մի ամբողջ մարզ, որը կանվանվել էր այնպիսի աղերի մարզ, որոնք իրենց բաղադրության մեջ պարունակում են ամոնիակ: Այդ մարզի ուսումնասիրությունն ունի թե՛ պրակտիկ, և թե՛ տեսական նշանակություն: Նա հնարավորություն կտա իրագործել մի շարք երկարժեք մետաղների աղերի անջատումը հանքերից (ցինկի, Վադմիումի, պղնձի, նիկելի և այլն) ամիակատների կամ հիդրօքսիամիակատների ձևով: Այդ

եղանակը կարող է մեծ նշանակություն ունենալ սուլֆիդային հանքերին ավտոկլավային եղանակով, բարձր ճնշման տակ, ամոնիակի առկայությամբ, սուլֆատների փոխարկելու գործում:

Մենք ուսումնասիրել ենք ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի լուծելիությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում, փոխանակման մարզում, 25°-ում: Ցույց ենք տվել, որ հիշյալ աղերի լուծելիությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում 25°-ում ուղիղ համեմատական է ամոնիակի կոնցենտրացիային հավասարակշռված հեղուկ ֆազում: Ցույց ենք տվել, որ փոխանակման ռեակցիան ամոնիումի հիդրօքսիդի և ցինկի աղերի միջև նվազում է ամոնիակի կոնցենտրացիայի աճմանը զուգահեռ, սակայն այդ նվազումը տարբեր սխտեմների համար տարբեր է:

$\text{ZnCl}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ և $\text{ZnJ}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ սխտեմների փոխանակման մարզում $\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnX}_2}$ մոլեկուլային հարաբերությունը հավասարակշռված հեղուկ ֆազում մեծանում է ամոնիակի կոնցենտրացիայի աճմանը զուգահեռ, որից հետո դառնում է հաստատուն մեծություն, իսկ $\text{ZnBr}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ սխտեմի համար տեղի է ունենում հակառակ երևույթը:

$\frac{\text{NH}_3}{\text{ZnSO}_4}$ և $\frac{\text{NH}_3}{\text{Zn(NO}_3)_2}$ մոլեկուլային հարաբերությունն ամոնիակի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում հաստատուն մեծություն է և հավասար է 4-ի, որով ապացուցվում է լուծույթում տետրամաիկատի առաջացումը:

Մեր ուսումնասիրած սխտեմներում հեղուկ ֆազը հավասարակշռության մեջ է գտնվում իրենց բաղադրության մեջ ամոնիակ պարունակող հիմնային աղերի հետ: Այդ աղերի ընդհանուր ֆորմուլան է՝ $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{Zn(OH)}_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O}$:

Մեր ուսումնասիրած սխտեմների պինդ ֆազերն իրենցից ներկայացնում են փոփոխական բաղադրությամբ միացություններ՝ նրանք գոյություն ունեն որպես այդպիսին միայն պինդ վիճակում:

Հիդրօքսիամիակատների թերմիկ, ռենտգենաֆազային և բյուրեղօպտիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ այդ միացությունները կարելի է դիտել որպես պինդ լուծույթներ:

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Andre, C. r. 106, 854 (1888); 94, 903, 1524 (1882); 160, 639 (1885); Ann. Chim. phys. 3, 94 (1884); Bull. Soc. Chim., 39, 399 (1883); C. r., 100, 241 (1885).
2. B. B. Курилов, Mem. Acad. Petersburg (8), 1 (1895); „К учению об аммиакатах“. Екатеринбург, 1905.
3. F. Ephraim, Z. anorg. Chem., 57, 67 (1908); 65, 59 (1908); Ber., 45, 1322 (1912); 48, 639 (1915);
4. W. Biltz, C. Messerknecht, Z. anorg. allg. Chem., 129, 161 (1923); W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 130, 93 (1923); Z. anorg. Chem., 195, 63 (1925).
5. Д. П. Коновалов, ЖРФХО 31, 910 (1899).
6. H. M. Davson, J. Chem. Soc., 77, 1239 (1905).
7. J. Bjer rum, Chem. Rev., 46, 2, 38 (1950).

М. Г. Манвелян и А. Г. Саядян

Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком

Сообщение 1. Исследование процесса щелочной обработки нефелинового концентрата.

В настоящее время нефелиновый концентрат является одним из основных сырьевых материалов для получения глинозема. Вопрос извлечения из него полезных составных частей решается спеканием с известняком [1].

Вопросу изучения процесса спекания шихты нефелиновый концентрат+известняк посвящен ряд работ. Исследованы рациональный состав шихты, влияние гранулометрического состава компонентов, продолжительности и температуры процесса; выведены оптимальный состав шихты („стандартная“ шихта) и условия ее спекания [2]; изучено также поведение минералов при спекании [3]; исследован механизм протекания реакций спекания „стандартной“ шихты [4].

В результате вышеуказанных исследований в настоящее время общепринятой является „стандартная“ шихта ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$); измельченность компонентов 175 меш, температура спекания $1300^\circ - 1350^\circ\text{C}$. При этих условиях извлечение Al_2O_3 и щелочей составляет $85-89\%$. Основным недостатком процесса является высокая температура спекания, создающая целый ряд затруднений.

Известно, что наиболее полное извлечение Al_2O_3 и щелочей достигается при 50% пористости спека. Такие спекы выщелачиваются быстрее и глубже. На практике же шихта нефелиновый концентрат+известняк, спекаясь при $1300^\circ - 1350^\circ\text{C}$, образует оплавленный спек с малой пористостью, что значительно понижает выходы Al_2O_3 и щелочей. После выщелачивания такого спека шлам содержит заметное количество щелочей, отрицательно влияющих на качество получаемого из него цемента [5]. Кроме того, оплавление шихты вызывает затруднения чисто технологического характера: во вращающейся печи образуются оплавленные комки, протящие футеровку и приводящие к остановке агрегата.

Таким образом, процесс спекания нефелинового концентрата с известняком сопряжен с отдельными трудностями и нежелательными явлениями. Однако вопросу устранения указанных недостатков и повышения интенсивности процесса посвящено очень мало работ. Представляет интерес лишь работа Гинстлинга и Муратовой [6]. Согласно

их данным, при добавке к „стандартной“ шихте 17% соды температуру спекания с 1350° можно снизить до 1000°C с одновременным повышением извлечения Al_2O_3 от 89 до 98%. Однако авторы не достигли максимального извлечения щелочей (оно не превышает 79%). С другой стороны, при добавке соды снижается абсолютное количество Al_2O_3 в шихте и, следовательно, ее абсолютное извлечение.

Таким образом, все исследования в этом направлении относятся к процессу спекания и его интенсификации и не затрагивают вопросов предварительной активации сырья.

Мы решили подойти к разрешению этого вопроса с другой точки зрения. Известно, что в породах, применяемых для получения глинозема спеканием с известняком, одним из нежелательных моментов является большое содержание SiO_2 . Спекание можно осуществить при сравнительно низких температурах, применяя химическую активацию породы путем предварительного удаления из нее некоторого количества SiO_2 . В литературе имеются указания, что алюмосиликаты и, в частности, нефелин разлагаются при обработке растворами Na_2CO_3 или NaOH под давлением водяных паров в 16—22 ати [7, 8].

Многолетней работой М. Г. Манвеляна доказана возможность химического обогащения нефелиновых сиенитов путем щелочной обработки последних. На основании этих работ и исходя из химических свойств и структуры нефелина, мы пришли к выводу, что именно при обработке раствором NaOH нефелиновый концентрат частично разложится, изменит свой состав, отдавая SiO_2 , в результате чего он может стать активным компонентом в процессе спекания с известняком.

В литературе мы не нашли работ, посвященных подробному изучению влияния щелочи на нефелин.

С целью выяснения процессов, происходящих при обработке нефелинового концентрата растворами NaOH , и установления оптимальных условий активизации нами была проведена работа по исследованию влияния растворов NaOH на нефелиновый концентрат.

Экспериментальная часть

Предметом нашего исследования является нефелиновый концентрат Кировской обогатительной фабрики.

Химический состав концентрата приведен в таблице 1.

Таблица 1

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ппп	H_2O при 115°C
45,24	28,71	0,31	3,07	0,08	1,65	0,71	11,57	7,12	0,85	0,56	0,46

С минералогической точки зрения указанный концентрат содержал 90—93% нефелина, 7—10% полевых шпатов (альбит), гематита, магнетита.

Для обработки концентрата использовался химически чистый NaOH. Были проведены три серии опытов: 1) при температурах от 30 до 90°C и продолжительностью от 5 до 40 часов; 2) от 100 до 160° и продолжительностью от 1 до 10 часов; 3) от 180 до 240° и от 1 до 10 часов. Опыты проводились при непрерывном перемешивании пульпы. Концентрации используемых растворов (приготовленных на дистиллированной воде) были 200, 250, 300, 350 г/л NaOH.

В таблице 2 приводятся условия проведенных опытов.

Таблица 2

I серия			II серия			III серия		
температура °C	продолжи- тельность процесса в часах	концент. раств. NaOH г/л	температура °C	продолжи- тельность процесса в часах	концент. раств. NaOH г/л	температура °C	продолжи- тельность процесса в часах	концент. раств. NaOH г/л
30	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	100	1,3,5,10	200,250 300,350	180	1,3,5,10	200,250 300,350
50	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	120	1,3,5,10	200,250 300,350	200	1,3,5,10	200,250 300,350
70	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	140	1,3,5,10	200,250 300,350	220	1,3,5,10	200,250 300,350
90	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	160	1,3,5,10	200,250 300,350	240	1,3,5,10	200,250 300,350

Опыты первой серии проводились в химически стойких стеклянных колбах, снабженных стеклянными мешалками и с отверстиями для замера температуры и взятия проб, опыты второй серии—в автоклаве с механической мешалкой и приспособлением для замера температуры и давления водяного пара, опыты третьей серии—в автоклавных бомбах, помещенных в термостат. Бомбы при помощи специального механизма во время опыта непрерывно вращались. Во всех опытах соотношение Т : Ж составляло 1 : 3 (Ж—в объемных единицах). После окончания каждого опыта смесь фильтровалась на стеклянных фильтрах с отсосом. Осадки промывались горячей дистиллированной водой до следов щелочи, затем высушивались при 100° до постоянного веса и изучались отдельно. Фильтраты подвергались полному силикатному анализу, а осадки—химическому, гранулометрическому, кристаллооптическому, спектроскопическому и термическому изучению. Перешедшие в раствор (фильтрат) количества SiO_2 и Al_2O_3 рассчитывались в процентах из их содержания во взятом для опыта нефелиновом концентрате. Результаты химических анализов приведены на рисунках 1, 2, 3* и в таблице 3.

* Переходные количества Ca, Mg, Mn, Fe и т. д. в растворе весьма ничтожны; при всех условиях они остаются постоянными и здесь не приведены.

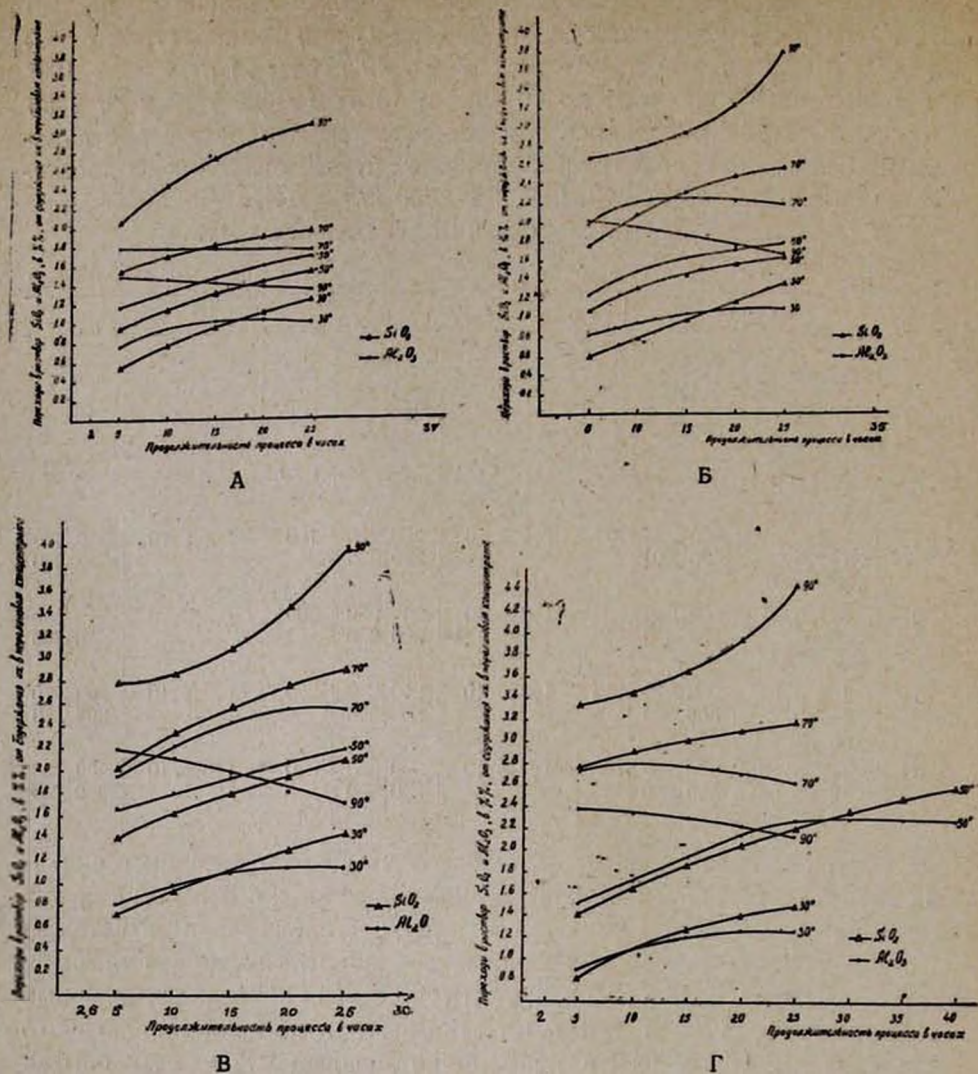


Рис. 1. Переход SiO_2 и Al_2O_3 в раствор (первая серия опытов); концентрация раствора NaOH: А—220 г/л, Б—250 г/л, В—300 г/л, Г—350 г/л.

Из приведенных кривых видно, что в первой серии опытов (рис. 1) для температур 30–70° содержание SiO_2 в растворе с увеличением продолжительности и температуры процесса в основном повышается. При малых продолжительностях содержание Al_2O_3 в растворе больше, чем содержание SiO_2 , а при больших—наоборот. При 90° содержание Al_2O_3 меньше, чем SiO_2 и с повышением продолжительности оно падает. С ростом концентрации щелочного раствора наблюдается относительное увеличение содержания Al_2O_3 в растворе.

Во второй и третьей сериях опытов (рис. 2, 3) переход Al_2O_3 в раствор с повышением температуры и продолжительности опыта падает, а с повышением щелочности—относительно повышается.

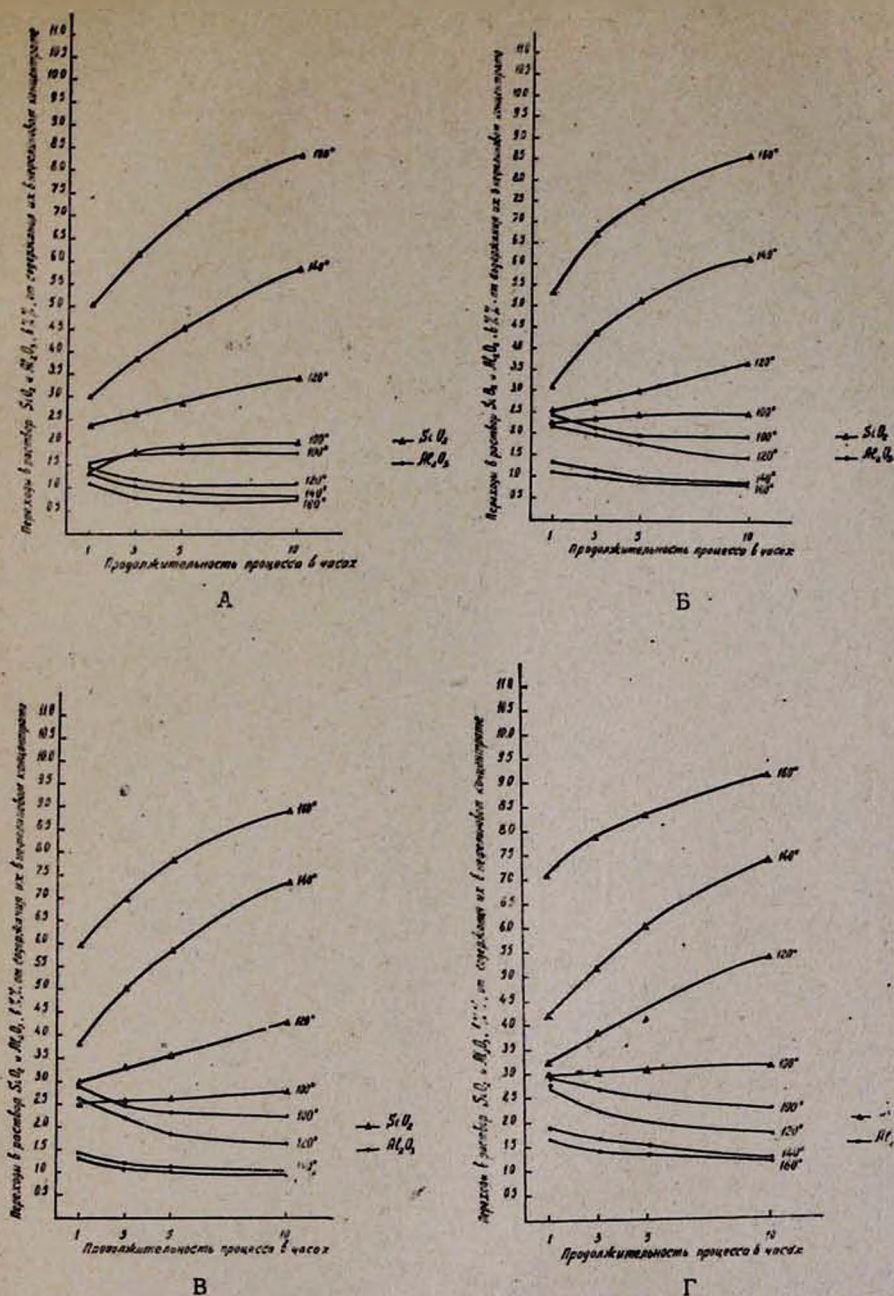
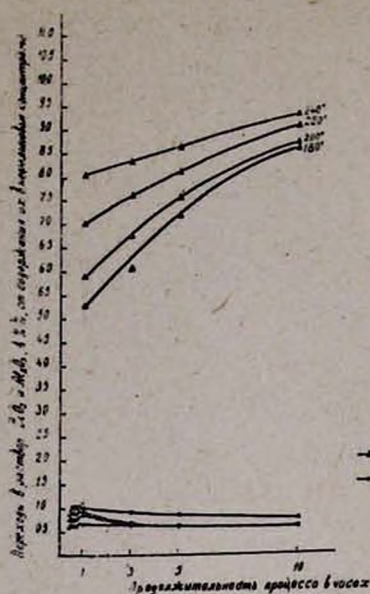
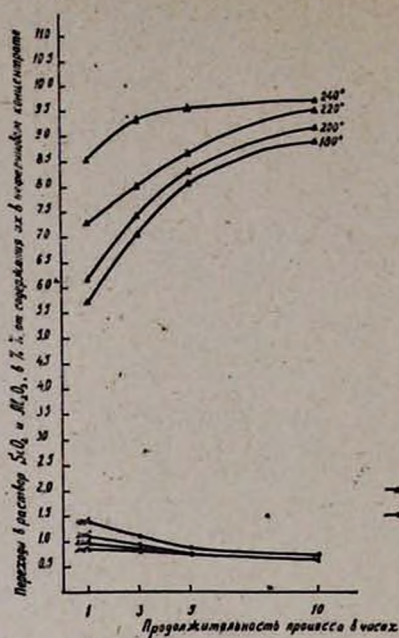


Рис. 2. Переход SiO_2 и Al_2O_3 в раствор (вторая серия опытов); концентрация раствора NaOH : А—200 г/л, Б—250 г/л, В—300 г/л, Г—350 г/л.

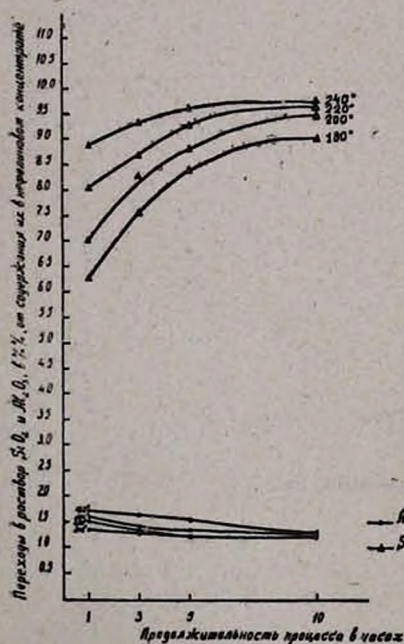
Как видно из приведенных кривых (рис. 1, 2, 3), при повышении температуры, концентрации щелочного раствора и продолжительности



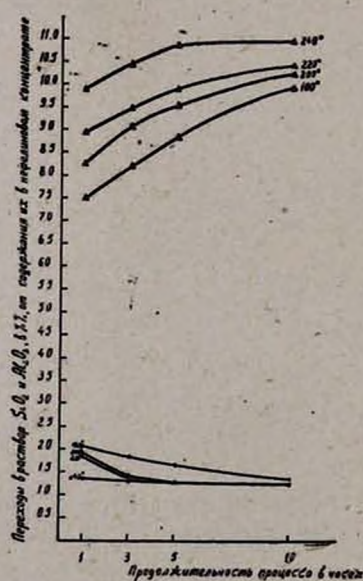
А



Б



В



Г

Рис. 3. Переход SiO_2 и Al_2O_3 в раствор (третья серия опытов); концентрация раствора NaOH : А — 200 г/л, Б — 250 г/л, В — 300 г/л, Г — 350 г/л.

Таблица 3

Химический состав обработанного щелочью нефелинового концентрата (активированный концентрат)

№ опытов	Условия активации			SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	H ₂ O при 115°C	сумма
	температура опыта °C	концентр. щелоч. раствора г/л	время в часах												
1	90	350	25	43,49	29,41	0,46	3,15	1,49	0,040	0,70	12,50	6,82	1,19	0,11	99,37
2	100	350	10	43,32	30,59	0,43	3,15	1,49	0,040	0,65	12,33	6,60	1,13	0,07	99,80
3	120	350	10	42,17	29,87	0,43	3,43	1,51	0,040	0,60	12,73	6,31	1,26	0,30	98,89
4	140	350	10	41,62	30,07	0,31	3,71	1,63	0,046	0,65	13,00	6,10	1,30	0,44	98,87
5	160	350	10	40,80	30,14	0,36	3,73	1,83	0,050	0,40	13,30	5,92	1,57	0,53	98,61
6	180	350	10	40,23	30,60	0,32	3,71	1,68	0,042	0,40	14,88	5,83	1,68	0,30	99,82
7	200	350	10	38,24	30,17	0,43	3,81	1,59	0,037	0,60	16,39	5,11	2,86	0,35	99,58
8	220	350	10	37,59	29,13	0,43	3,49	1,59	0,039	0,65	19,22	4,32	3,42	0,23	99,70
9	240	350	10	36,87	29,41	0,43	3,48	1,59	0,037	0,60	19,49	3,95	4,07	0,44	100,37
10	160	350	1	42,30	30,16	0,30	3,15	1,86	0,041	0,40	13,10	6,57	1,33	0,29	99,00
11	200	350	1	40,10	29,23	0,45	3,52	1,65	0,038	0,60	15,45	5,22	2,23	0,30	98,79
12	220	350	1	38,83	29,09	0,43	3,48	1,60	0,037	0,60	18,12	4,38	3,12	0,28	99,97
13	240	350	1	37,32	29,15	0,40	3,50	1,58	0,037	0,62	19,36	4,05	3,65	0,32	99,96

процесса переход SiO_2 в раствор во всех сериях опытов увеличивается; при низких температурах (первая серия опытов) этот переход повышается от 0,54 до 4,47% (рис. 1), а при высоких (вторая и третья серии опытов)—от 1,32 до 10,90% (рис. 2 и 3).

Из таблицы 3 видно, что щелочная обработка нефелинового концентрата приводит к снижению содержания SiO_2 в осадке до 36,87% при 240°, против 45,24% в исходном продукте. Несмотря на постоянное уменьшение содержания SiO_2 , увеличение количества Al_2O_3 в активированном концентрате незначительно.

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры обработки содержание K_2O в активированном (обработанном) концентрате плавно понижается, а содержание окиси натрия, начиная с 180 и до 220° повышается несколько резко, после чего происходит незначительное увеличение его. Наряду с замещением K_2O на Na_2O замечается также некоторое повышение содержания окиси натрия за счет NaOH раствора; увеличивается до 4% количество связанной воды.

Нефелиновый концентрат, при обработке щелочью, претерпевает также некоторое изменение в гранулометрическом составе. В таблице 4 приведены данные ситовых анализов (мокрый) обработанного и необработанного (для сравнения) нефелинового концентрата.

Таблица 4
Мокрый ситовый анализ необработанного и обработанного щелочью нефелинового концентрата.

Диаметр отверстий сита мм	Нефелиновый концентрат необработанный	Условия активации (обработки)							
		100°		160°		180°		220°	
		200 г/л 1 час	200 г/л 10 ч.	200 г/л 1 час	350 г/л 1 час	350 г/л 10 ч.	350 г/л 1 час	350 г/л 10 ч.	350 г/л 5 ч.
количество в %/о									
+0,21	0,48	0,30	0,28	0,44	0,20	0,20	0,30	—	
—0,21+	1,26	1,02	0,94	1,32	0,92	0,98	1,10	—	
+0,15									
—0,15+	7,40	8,00	8,02	7,16	6,22	7,14	6,06	2,83	
+0,10									
—0,10+	20,40	22,20	22,80	22,00	21,92	21,54	19,94	7,47	
+0,074									
—0,074+	39,70	32,64	29,66	26,14	24,98	23,14	22,60	16,60	
+0,053									
—0,053	50,76	35,76	33,30	42,84	45,86	47,00	50,00	73,10	

Из этих данных видно, что по мере повышения температуры обработки количество тонкой фракции (270 меш) увеличивается. Так, например, если в необработанном концентрате фракция 270 меш составляет 30,76%, то обработанный при 240° концентрат содержит ее уже 73,10%. При наблюдении под микроскопом этой фракции при

большом увеличении замечается явление погасания частиц, т. е. подтверждается их кристаллический характер.

Таблица 5

Условия активации			Состав активированного концентрата (тонкая фракция)											
температура °C	концентрат щелочного раствора в г/л NaOH	время в часах	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	H ₂ O при 115°C	сумма
90	350	25	40,76	29,70	3,55	0,35	0,03	2,17	сл.	13,98	5,02	3,27	0,51	99,33
160	350	10	38,85	30,36	3,52	0,34	0,05	2,16	0,30	16,61	3,03	3,49	0,75	99,45
220	350	10	37,30	30,92	3,65	0,40	0,04	1,80	0,60	17,27	2,56	4,82	0,68	100,04

В отдельных случаях путем водной декантации была выделена из общей массы активированного концентрата самая тонкая фракция. Химический состав ее приводится в таблице 5.

Результаты кристаллооптического анализа активированного концентрата и его легкой фракции приводятся в таблице 6.

Обсуждение результатов

На основании проведенных опытов установлено, что при щелочной обработке нефелиновый концентрат частично разлагается, в основном отщепляя SiO₂. По мере повышения температуры, продолжительности процесса и концентрации щелочного раствора количество отщепленной SiO₂ в растворе повышается. В ходе процесса замечается незначительный переход Al₂O₃ в раствор. Так, из данных анализов фильтратов вытекает, что при обработке 200 г/л NaOH в течение 5 часов и 30° молярное отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в растворе равняется 1,5, а при 350 г/л NaOH, 240° и 10 часов продолжительности — 25,8. Надо отметить, что с повышением щелочности используемого раствора NaOH отношение SiO₂:Al₂O₃ в фильтрате понижается, что указывает на относительное повышение содержания Al₂O₃. Это говорит о более глубоком изменении нефелинового концентрата при обработке более концентрированной щелочью.

Рассматривая данные анализов фильтров трех серий опытов замечаем, что между переходными количествами SiO₂ и Al₂O₃ в раствор существует определенная связь, которая при высоких температурах процесса становится вполне наглядной. По мере повышения температуры и продолжительности процесса повышается количество SiO₂ и несколько снижается количество Al₂O₃. С повышением концентрации раствора NaOH количество переходящего SiO₂ продолжает заметно повышаться; наряду с этим начинает незначительно увеличиваться и переход Al₂O₃ в раствор. Количества SiO₂, а также Al₂O₃ с повышением темпе-

№ пп	Условия активации			Примечание	Результаты кристаллооптического анализа
	температура °С	продолжительность в часах	концентр. щелочного раствора в г/л NaOH		
1	240	5	350	Общая масса	Реакция взаимодействия неполная. Наряду с новообразованием имеется определенное количество исходного сырья. Новообразование состоит из гидроалюмосиликата натрия в виде крупных кристаллов шестиугольного габитуса.
2	220	10	350	"	Количество новообразований меньше, чем в предыдущем. Кристаллизация крупная; довольно часто встречаются монокристаллы.
3	200	10	350	"	То же, что в пробе 2. Количество новообразования небольшое, но кристаллизаций его крупная, в виде монокристалла первичного образования.
4	180	10	350	"	Отличается от предыдущих. Значительно меньше количество новообразований. Реакция взаимодействия слабая.
5	160	10	350	"	Реакция взаимодействия слабая. Образование гидроалюмосиликата малое. Зерна мелкие, изредка крупные монокристаллы.
6	90	25	350	"	Реакция взаимодействия с образованием гидроалюмосиликата не заметна (возможно образование мелких кристаллов).
7	160	10	350	Легкая фракция	Много новообразования в виде дисперсных кристаллов, незначительные остатки исходной породы.

ратуры процесса постепенно сближаются и в определенных случаях становятся почти одинаковыми. Это наглядно видно из приведенных рисунков 1 и 3.

Изучение осадков после обработки показало, что в нефелиновом концентрате содержание SiO_2 уменьшается на 5—8%, содержание же Al_2O_3 увеличивается от 28,7 примерно до 30%. Повышается также содержание щелочей. Причиной этого является некоторый недостаток щелочей в исходном концентрате, в котором молярное соотношение $\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$. При обработке эта недостача восполняется. Кроме

этого, происходит переход калия из породы в раствор и замещение его натрием из взятого для обработки раствора NaOH. Остальные составные части нефелинового концентрата какому-либо заметному

* Кристаллооптические исследования проведены старшим научным сотрудником ВАН И. И. Аракелян.

изменению при обработке не подвергаются. Лишь только с уменьшением SiO_2 увеличивается количество связанной воды в активированном концентрате.

Наряду с изменением химического состава, в ходе процесса нефелиновый концентрат измельчается, осадок содержит новообразование типа гидрощелочного алюмосиликата (табл. 6).

Выделенная водной декантацией тонкая фракция почти целиком состоит из указанного гидроалюмосиликата. Согласно данным старшего научного сотрудника Аракелян, новообразование носит цеолитовый характер и имеет $n = 1,49-1,50$, что подтверждается термическими анализами: связанная вода из обработанного концентрата при нагревании удаляется постепенно (рис. 4 и 5). По мере повышения температу-

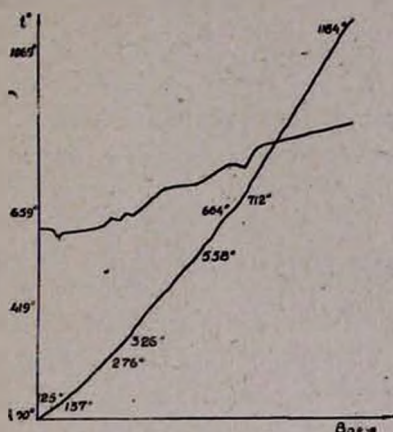


Рис. 4. Термограмма концентрата, активированного при 160° 350 г/л NaOH и продолжительности 10 ч.

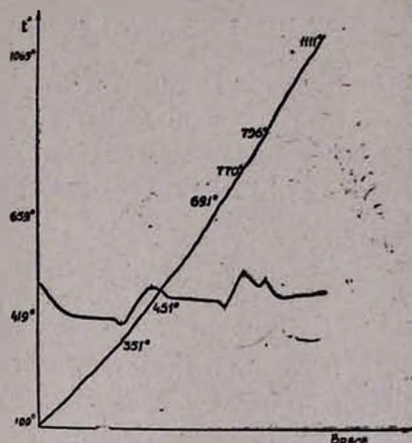
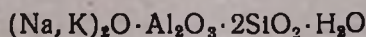


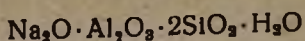
Рис. 5. Термограмма тонкой (легкой) фракции концентрата, активированного при 160° 350 г/л NaOH и продолжительности 10 ч.

ры процесса в тонкодисперсной части концентрата содержание SiO_2 уменьшается и при 220° составляющие окислы в нем имеют следующие молярные соотношения: $2,05 \text{ SiO}_2 : 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,01(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : 0,90 \text{ H}_2\text{O}$, т. е. тонкодисперсная фракция имеет примерно следующий химический состав:

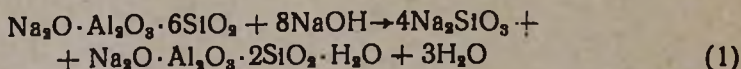


Одновременно из приведенных данных (табл. 5) следует, что соотношение $\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в тонкодисперсной фракции в среднем составляет 1,039, а $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}} \cong 10$.

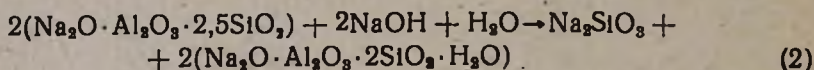
Не обращая внимания на содержание K_2O в алюмосиликате (ввиду незначительности по сравнению с Na_2O), состав гидрощелочного алюмосиликата можно принять примерно следующим:



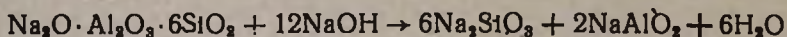
По своему химическому составу и кристаллооптическим показателям это соединение более подходит к нефелин-гидрату I, синтезированному гидротермально из составных частей Баррером и Уайтом [9]. Образование данного щелочного алюмосиликата в условиях проведенных опытов можно отнести, главным образом, к разложению полевых шпатов (альбита), нефелина и, частично, к взаимодействию алюминатной молекулы с силикатом натрия в щелочном растворе. Таким образом, на наш взгляд, при обработке нефелинового концентрата раствором NaOH химические реакции протекают по следующей схеме: вначале разлагается альбит (полевой шпат), как более кислое соединение:



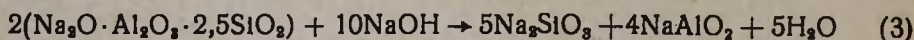
Затем в реакцию вступает нефелин. Если исходить из современных представлений [10] о кристаллической ячейке нефелина $\text{Na}_4\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ или, проще: $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2)$, то



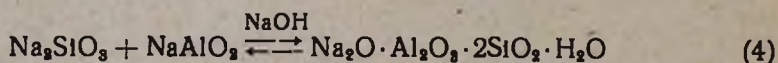
Незначительные переходы Al_2O_3 в раствор по всей вероятности можно отнести к процессам глубокого разложения алюмосиликата:



и особенно



Между силикатом и алюминатом натрия в растворе имеет место следующая реакция:



При низких температурах, непродолжительности процесса и малых концентрациях щелочного раствора преобладают реакции (1, 2 и 3). С повышением температуры, концентрации щелочного раствора и с увеличением продолжительности процесса имеет место также реакция (4). В тех случаях, когда повышение щелочности раствора происходит без повышения температуры и изменения других условий процесса, в растворе, повидимому, создаются условия, ускоряющие раз-

ложение гидрощелочного алюмосиликата или препятствующие реакции между Na_2SiO_3 и NaAlO_2 .

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 5 XI 1956

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Ստյոպյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ (ՀԻՄՆԱՅԻՆ) ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԵՎ ԿՐԱՔԱՐԻ ՀԵՏ ՆՐԱ ԲՈՎՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում 1. Նեֆելինային կոնցենտրատի հիմնային մշակման ուսումնասիրությունը:

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

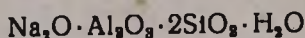
Նեֆելինային կոնցենտրատն ալյումինիումի օքսիդի ստացման հիմնական ելանյութերից մեկն է: Արդյունաբերության մեջ այն ենթարկում են կոմպլեքսային մշակման՝ կրաքարի հետ բովման և ապա ստանում նրա բաղադրիչ օգտակար մասերը (ալյումինիումի օքսիդը, հիմքերը և այլն): Բովման այդ պրոցեսը կատարվում է համեմատաբար բարձր ջերմաստիճանում: Որը շիխտայի հալման, վառարանի ներսի շարվածքի փչացման և հաճախակի պարապուրդների պատճառ է դառնում: Ստացված բովվածքը կլինկերանման է և պահանջում է հետագա մանրացում: համեմատաբար ցածր են ալյումինիումի օքսիդի ու հիմքերի ելքերը:

Նշված թերությունները վերացնելու և մինչև բովման պրոցեսը նեֆելինային կոնցենտրատի ակտիվացման ճանապարհ գտնելու նպատակով, ելնելով նեֆելինի քիմիական հատկություններից ու ալյումասիլիկատների հետ կատարված աշխատանքներից, մենք առաջին անգամ կատարել ենք նեֆելինային կոնցենտրատի և NaOH -ի զանազան խտության լուծույթների փոխադարձ ներգործության պրոցեսների մանրամասն ուսումնասիրությունը: Որպես ուսումնասիրության առարկա ծառայել է Կիրովսկի (Կոլա թերակղզի) գործարանի նեֆելինային կոնցենտրատը: Օգտագործել ենք քիմիապես մաքուր NaOH և թորած ջուր: Ուսումնասիրությունները կատարել ենք 30° -ից մինչև 240° ջերմաստիճաններում, 1-ից մինչև 40 ժամ տևողություններում: Օգտագործվող հիմնային լուծույթների խտությունները հղել են 200, 250, 300, 350 գ/լ NaOH : Բոլոր դեպքերում պինդ և հեղուկ ֆազերի հարաբերությունը վերցրված է 1:3 (հեղուկը ծավալային միավորներով): Փորձերը կատարել ենք տերմոստատում զետեղված ապակյա հատուկ կոլբաներում, պտտվող ավտոկլավային բոմբերում, ինչպես նաև մետաղյա ավտոկլավում, բոլոր դեպքերում՝ անընդհատ խառնելով: Մշակված խառնուրդները ֆիլտրել ենք, ստացված ֆիլտրատները ենթարկել քիմիական անալիզի: Օգտագործվող նեֆելինային կոնցենտրատը, ինչպես նաև թորած ջրով հիմքերից լվացված նստվածքը, ենթարկել ենք քիմիական, միներալոգիական, թերմիկ, ֆիզիկական և բյուրեղագիտական ուսումնասիրության: Նշված պայմաններում նեֆելինային կոնցենտրատը NaOH -ի լուծույթով ենթարկվում է մասնակի քայքայման, ըստ որում հիմնականում ֆիլտրատի մեջ է անցնում նրա SiO_2 -ի որոշ մասը: Գրո-

ցեսի ջերմաստիճանի տեղողության և հիմնային լուծույթի խտության բարձրացման հետ ֆիլտրատի մեջ անցնող SiO_2 -ի քանակներն օրինաչափորեն ավելանում են: Նեֆելինային կոնցենտրատի հիմնային քայքայման հետևանքով ֆիլտրատի մեջ է անցնում նաև չնչին քանակությամբ Al_2O_3 : Պրոցեսի ջերմաստիճանի բարձրացման և տեղողության երկարաձգման հետ ֆիլտրատի մեջ Al_2O_3 -ի անցումն օրինաչափորեն պակասում է, իսկ հիմնային լուծույթի խտության բարձրացման դեպքում՝ մասամբ ավելանում: Նեֆելինային կոնցենտրատի մնացած բաղադրիչները հիմնականում ֆիլտրատի մեջ չեն անցնում:

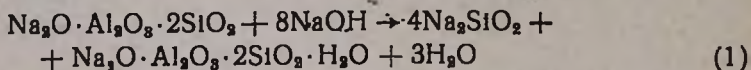
Պարզված է, որ հիմնային մշակումից նեֆելինային կոնցենտրատը լիոսում է իր քիմիական կազմը. բավականին պակասում է SiO_2 -ի պարունակությունը, նշանակալից չափով ավելանում են կապված ջրի և մասամբ՝ Al_2O_3 -ի պարունակությունները: Օգտագործվող հիմնային լուծույթի Na_2O -ը տեղակալում է կոնցենտրատի K_2O -ը. ակտիվացման բարձր ջերմաստիճանի, մեծ տեղողության և հիմնային լուծույթի խտության դեպքում տեղի է ունենում ընդհանուր հիմքի պարունակության որոշ ավելացում:

Ապացուցված է, որ մշակված նեֆելինային կոնցենտրատը պարունակում է նորագոյացություն, հետևյալ մոտավոր բաղադրության հիդրոալյումոսիլիկատ՝

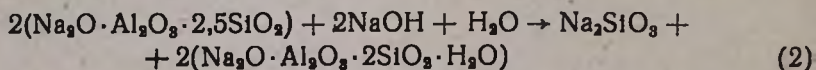


Նրա քանակն ավելանում է պրոցեսի ջերմաստիճանի տեղողության և օգտագործվող հիմնային լուծույթի խտության բարձրացման հետ:

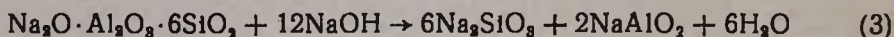
Տվել ենք պայմաններից կախված՝ նեֆելինային կոնցենտրատի և հիմնային լուծույթի քիմիական ռեակցիաների հետևյալ հավանական սխեման. պրոցեսի սկզբում քայքայվում է ալբիտը (դաշտային սպաթը)՝



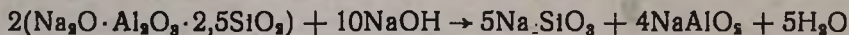
ապա սկսում է քայքայվել նեֆելինը՝



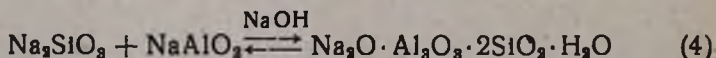
Al_2O_3 -ի աննշան անցումը լուծույթի մեջ մամենային հալմանականությամբ ալյումոսիլիկատի խորը քայքայման պրոցեսների արդյունք է՝



և հատկապես՝



Լուծույթի նատրիումի սիլիկատի և ալյումինատի միջև տեղի ունի հետևյալ ռեակցիան՝



Յածր ջերմաստիճանում պրոցեսի կարճ տեղողության և հիմնային լուծույթի ցածր խտության դեպքում դերակշռում են (1), (2) և (3) ռեակ-

ցիանները, Ջերմաստիճանի բարձրացման, պրոցեսի տեղոթյան երկարա-
ձգման ու հիմնային լուծույթի խտության մեծացման դեպքում ուժեղա-
նում է նաև (4) ռեակցիան:

Այն բոլոր դեպքերում, երբ պրոցեսի ջերմաստիճանը և մնացած պայ-
մանները հաստատուն են, հիմնային լուծույթի խտության բարձրացման հետ,
հավանաբար, որոշ չափով մեծանում է հիդրոպլումմասիլիկատի քայքայման
արագությունը կամ լուծույթում ստեղծվում են Na_2SiO_3 -ի և NaAlO_3 -ի
փոխադարձ ներգործությունը դանդաղեցնող պայմաններ:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Беляев, Металлургия легких металлов, Москва, 1949.
2. Ф. И. Строков, А. Э. Азбикович и Р. Н. Маломед, Труды Гипх-а, Ленинград, 1936.
3. Ф. И. Строков, В. А. Мусяков, В. С. Волков, Труды Гипх-а, вып. 32, Ленинград—Москва, 1940.
4. Н. А. Торопов, Легкие металлы, № 3, 36 (1935).
5. Н. М. Божанов, Нефелиновый цемент, Москва, 1946.
6. А. М. Гинстлинг и М. И. Муратова, ЖПХ 26, 640 (1953).
7. I. W. Mellor, A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chem. v, V, p. 258, London, 1949.
8. E. Langgut, Z. prakt. Geol., 13, 80 (1905).
9. R. Barrer, I. Whete, J. Chem. Soc., 1952, 1565.
10. Н. В. Белов, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 10, стр. 7, 1954.

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение IV. Исследование процесса перекристаллизации базальта
термографическим методом и путем изменения удельных весов

Исследование процесса перекристаллизации плавленных и переохлажденных базальтов обычно ведется статическим методом — нагреванием образцов, приготовленных из стекловатых базальтов, или постепенным охлаждением расплавов базальта в электрических или газовых печах. После известного периода нагревания или охлаждения при определенной температуре, образцы снимаются из печи, замораживаются, изготавливаются шлифы и подвергаются кристаллооптическому исследованию при помощи поляризационного микроскопа [1, 2]. Такой метод исследования связан с необходимостью проведения большого числа экспериментов и часто не дает возможности выявить отдельные моменты структурного изменения или изменения ряда физико-химических свойств, происходящих при перекристаллизации базальтовых масс.

Известно, что при перекристаллизации базальта происходят изменения удельного веса, что является результатом структурных изменений, происходящих внутри массы стекловатого базальта при обжиге последнего.

Мы сочли интересным провести исследование процесса перекристаллизации плавленных и переохлажденных базальтов одновременно статическим и динамическим путем, т. е. провести термографическое изучение стекловатых базальтов, определить изменения удельных весов нагретых при различных температурах стекловатых образцов базальта, сопоставить результаты с таковыми, получаемыми статическим методом, и тем самым выявить общую закономерность процесса перекристаллизации и структурного изменения стекловатых базальтов при их обжиге.

Экспериментальная часть

Термографическое исследование плавленного и переохлажденного базальта проводилось как визуально, определением и регистрированием изменения ЭДС дифференциальной термопары через каждые 3—5 минут, так и на регистрирующем пирометре Курнакова. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой.

Средняя скорость нагрева печи при визуальном определении составляла 4—6°, а при работе с регистрирующим прибором Курнакова — 12—13°

в минуту. Эталонном служил химически чистый глинозем марки «А», предварительно прокаленный до 1200° . Такой глинозем показал отсутствие термических эффектов. Испытуемый образец и эталон, помещенные в платиновые тигли № 5, устанавливались в металлический блок печи, обеспечивающий равномерность ее нагрева. Холодный спай термопары поддерживался при постоянной температуре (20°).

Исследованию подверглись стекловатый базальт размером зерен а) — $1 + 0,5$ мм, б) — $0,5 + 0,25$ мм, в) — $1 + 0,5$ мм (для восстановленной массы) и естественный измельченный базальт размером зерен а) — $1 + 0,5$ мм, б) $< 0,25$ мм.

Химический состав исследуемых базальтов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых базальтов

Химический состав	Содержание в %		
	Ереванский естественный	Стекловатый, из плава в восстановительной среде*	Стекловатый, из плава в обычной среде**
SiO ₂	49,87	51,20	50,50
TiO ₂	1,20	1,22	1,30
Al ₂ O ₃	17,61	18,50	18,01
Fe ₂ O ₃	4,59	1,88	8,16
FeO	5,35	6,26	2,00
CaO	9,94	10,12	9,80
MgO	6,50	6,25	6,10
K ₂ O	1,80	4,57	4,10
Na ₂ O	2,98		
п. п. п.	—0,50	1,00	—0,20

* Расплавлено в присутствии восстановителя [3].

** Расплавлено в обычных условиях.

Все испытанные образцы после нагревания изменяли внешний вид, становились более темными, окраины зерен желтели, принимали матовый цвет; несколько зерен, особенно при более тонких порошках, спекались, образуя отдельные комки.

Все эти изменения показывают, что при постепенном нагревании базальтовый порошок размягчается, деформируется и из стекловидного переходит в перекристаллизованное состояние. На рисунке 1 приведена температурная зависимость термического эффекта, где на оси абсцисс отложена температура, а на оси ординат — термические эффекты.

На рисунках 2, 3, 4 показана зависимость термического эффекта и режима нагрева исследуемых образцов от продолжительности нагрева.

Термографическое исследование процесса перекристаллизации переохлажденного базальта приводит к следующим выводам:

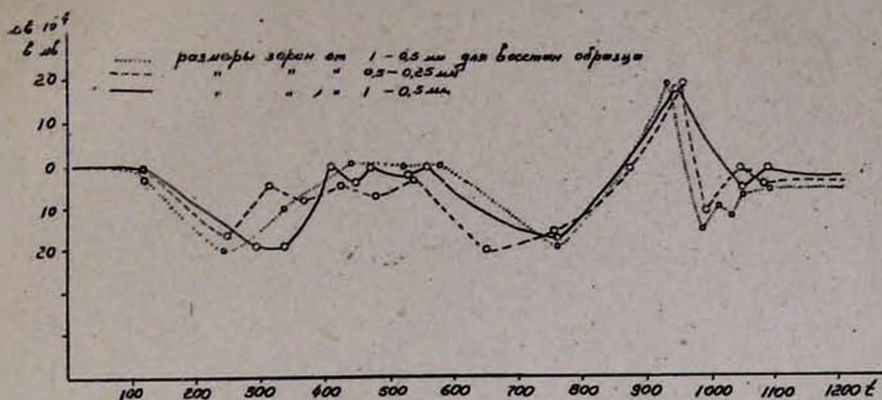


Рис. 1. Температурная зависимость термического эффекта исследуемых базальтов при нагревании.

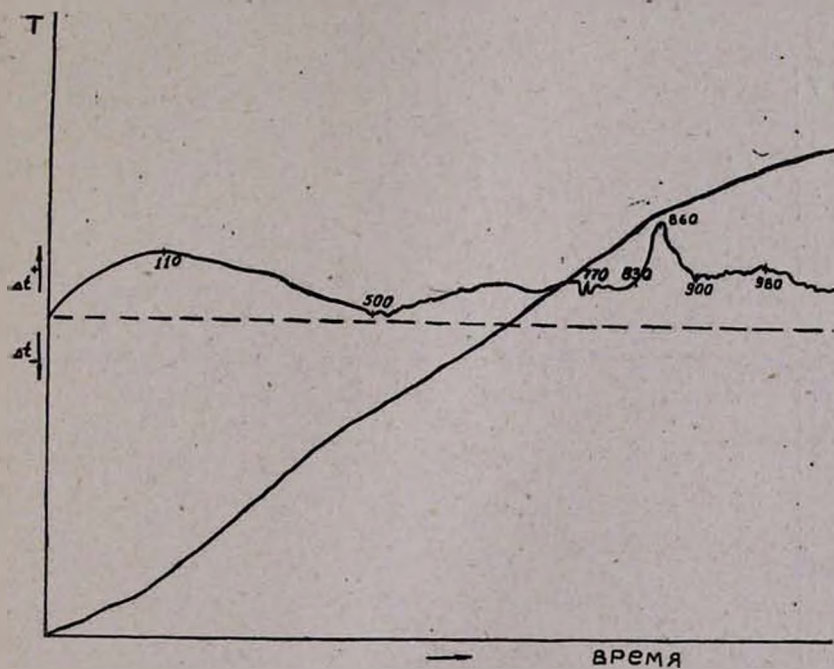


Рис. 2. Кривая нагревания стекловидного базальта, измельченного до 0,5 мм. Скорость нагревания 10—12° в минуту.

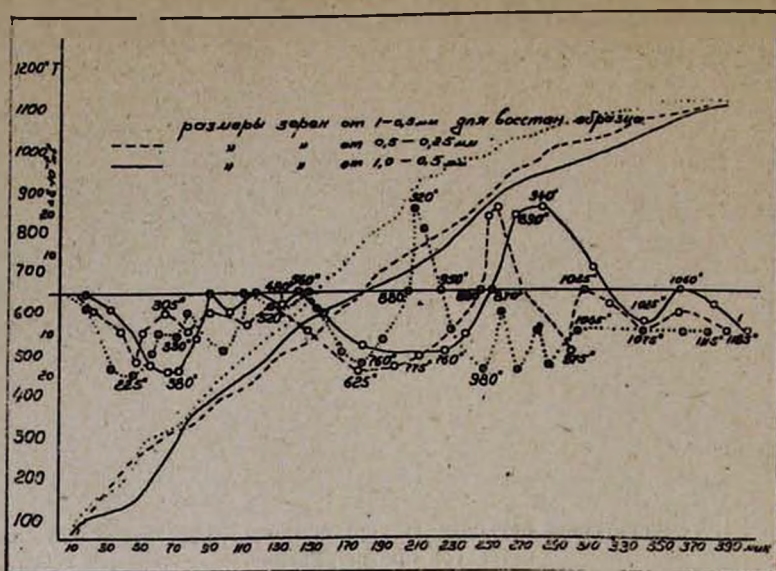


Рис. 3. Кривые нагревания измельченных стекловидных базальтов. Скорость нагревания 4—6° в минуту.

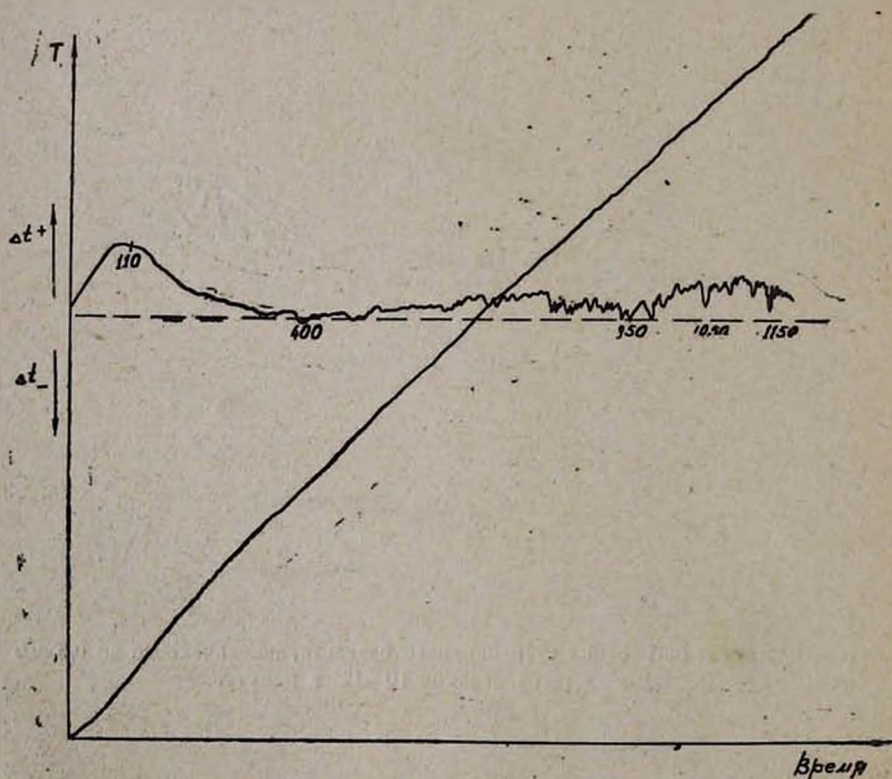


Рис. 4. Кривая нагревания естественного измельченного базальта. Скорость нагревания 8—10 °C в минуту.

а) Положение термического эффекта исследуемой базальтовой стекломассы сильно зависит от скорости нагрева и почти не зависит от размера зерен. При медленном нагревании термические эффекты смешаются в сторону более низких температур и бывают более пологими, а при быстром нагревании — в сторону более высоких температур и бывают более острыми.

б) Термический эффект эндотермического характера для всех видов исследуемых базальтов замечается при 115° и продолжается до 450°C. При этом наблюдается некоторое выделение газов, заметное при стекловидном базальте и незначительное при естественном.

в) При температурах от 450 до 600°C какого-либо резкого изменения термического эффекта как в перекристаллизованной, так и в базальтовой стекломассе не наблюдается. По всей вероятности при этих температурах происходит выравнивание внутренних натяжений стекловатого базальта.

г) При 570—650°C замечается новый термический эффект, также эндотермического характера, совпадающий с интервалом температуры размягчения стекловатого базальта [4, 5]. Такого изменения не видно на диаграмме естественного образца базальта.

д) Следующим важным температурным интервалом является начало деформации базальтовой стекломассы. Этот термический эффект показан на термограмме в интервале 750—780°C.

е) В интервале температур 780—925° происходит сперва постепенное, затем резкое повышение термического эффекта, показывающее характер изменения, происходящего в самой массе при ее постепенном нагревании; в этом интервале происходит фарфоровидная или скрытая кристаллизация [3, 6, 7].

ж) В температурном интервале 925—1050°C замечается новый экзотермический эффект, соответствующий процессу образования крупнокристаллической структуры базальта [3].

з) Термические эффекты образцов, изготовленных в восстановительной среде (рис. 3, пунктир), более резкие, чем термические эффекты образцов, изготовленных в обычных условиях.

Определение изменений удельных весов перекристаллизованных или нагретых при разных температурах базальтовых стекломасс дает возможность не только правильно вести технологические процессы перекристаллизации, способы литья и обжига расплавленной и переохлажденной массы, но и выяснить связь между процессом изменения структуры и температурой обжига или перекристаллизации.

Определение удельного веса исследуемых базальтов произведено на измельченных до порошкообразного состояния и высушенных до 100° в течение одного часа образцах как базальтовой стекломассы, так и перекристаллизованных, полученных при разных температурах и после их замораживания, пикнометрическим методом, с последующей поправкой на истинный удельный вес по формуле:

$$D_T = \frac{P}{P_b} (d_t - \rho) + \rho,$$

где D_t — удельный вес образца, P — вес базальта в воздухе, P_b — кажущийся вес воды в объеме базальта, d_t — плотность воды при температуре наблюдения, $t = 27^\circ\text{C}$ ($d_{t27^\circ} = 0,99554$), ρ — плотность воздуха при температуре наблюдения ($\rho_t = 0,00913$).

В таблице 2 приведены средние результаты трех измерений истинных удельных весов разных базальтов, полученных при различных температурных условиях и продолжительности в один час.

Таблица 2

Изменения удельных объемов стекловатого базальта в зависимости от температуры обжига

Определение	Естественный базальт	Плавленый стекловатый, не обожженный	Базальт, обожженный при температурах $^\circ\text{C}$								
			стекловидный		фарфоровидный			полнокристаллический			оплавленный
			500	700	800	850	900	950	1000	1050	
Уд. вес	2,966	2,540	2,648	2,843	2,859	2,748	2,807	2,873	2,873	2,983	2,784
Уд. объем		0,3937	0,377	0,352	0,350	0,364	0,356	0,348	0,348	0,3352	0,359

По данным таблицы 2 составлена диаграмма, показанная на рис. 5, где на абсиссе отложена температура, а на ординате — удельные веса базальтов.

Полученные данные показывают, что объем стекловатого базальта после полной перекристаллизации уменьшается по сравнению со стекловатым состоянием почти на 17%, тогда как у некоторых окислов изменение объема составляет почти 60%.

Как показывает рисунок 5, удельный вес обожженного стекловатого базальта при температурах до 500° увеличивается лишь на 4,2%, в темпе-

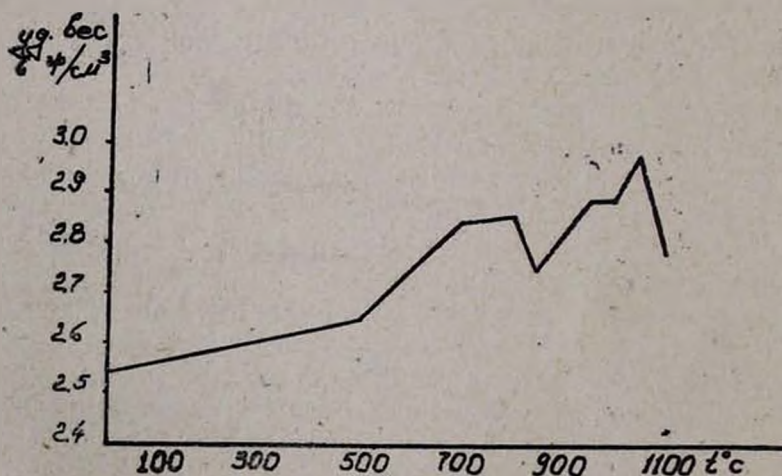


Рис. 5. Зависимость удельного веса обожженных базальтов от температуры нагрева (отжига).

ратурном интервале 500—700° происходит резкое увеличение удельного веса, в температурном интервале 700—800°C увеличение замедляется, а при 800—850° происходит его частичное уменьшение. При этих температурах, как показано нами ранее [3, 7], завершается образование, фарфоровидной кристаллизации. В температурном интервале 850—1050°, в результате перехода фарфоровидного состояния в крупнокристаллическое (или полнокристаллическое), удельный вес базальта снова резко увеличивается, а с температуры 1950°—начинает постепенно уменьшаться. С этой температуры начинается оплавление перекристаллизованного базальта.

При сопоставлении наших данных с результатами dilatометрических измерений Волоровича и др. [8, 9] для ряда базальтов (Армении и Закавказья), становится очевидным, что базальты при полном стекловидном состоянии, в виде переохлажденной массы, и базальты в жидком состоянии имеют почти одинаковые удельные объемы. Полученные значения удельного объема: 0,393 для необожженной переохлажденной стекломассы и 0,377 для обожженной при температуре 500° базальтовой стекломассы, находятся в хорошем согласии с данными указанных авторов для базальтового расплава 0,385—0,392 при температурах 1350—1400° и 0,377—0,380 при 1100—1200°.

Таким образом, в процессе медленного охлаждения расплавленной базальтовой стекломассы до 1200° еще не возникают сильно заметные перерупировки отдельных составных частей. Как полученные данные, так и работа Волоровича [8] подтверждают тот факт, что в температурном интервале 1100—1200°C происходит заметное изменение ряда физико-химических свойств расплавленных базальтов. Такой вывод находится в хорошем согласии с нашими данными по перекристаллизации различных базальтов [3, 4].

Следовательно можно считать, что существует определенное соответствие между термическими изменениями удельных весов стекловатого базальта и его термограммой. Эти изменения строго связаны с теми структурными образованиями, которые имеют место при перекристаллизации базальта.

Исследование удельных объемов позволяет определить изменение объемных весов базальта при переходе от одного кристаллического состояния в другое или, наоборот, при переходе в стекловатое состояние.

а) При плавлении крупнокристаллического базальта происходит увеличение удельного объема на 12,65%.

б) При перекристаллизации стекловатого базальта в фарфоровидную удельный объем сокращается на 3,57%.

г) При переходе фарфоровидного базальта в крупнокристаллическую разновидность объем сокращается на 8,56%.

Усадка плавленного и перекристаллизованного базальта нами определялась и по следующему методу: начальный объем базальтового стекла 308 см³, после перекристаллизации (при 1000° и продолжительности 2 часа) 285 см³, т. е. изменение объема или усадка составила 7,07%.

По данным ряда исследователей [1, 3, 6] для диабазов усадка находится в пределах 8,4—9,2%.

В ы в о д ы

1. Термографическим методом исследован процесс перекристаллизации стекловатых и естественных базальтов, причем установлен ряд экзотермических и эндотермических процессов, происходящих при нагревании базальтовой стекломассы.

2. Исследована температурная зависимость изменения удельного веса стекловатого базальта в интервале от 500 до 1100°C.

3. Приведено сопоставление результатов термографических исследований с результатами изменения удельного веса стекловатого базальта и дано объяснение температурного эффекта с одновременным учетом данных, полученных статическим методом.

4. Определены и вычислены возможные объемные изменения при переходе стекловатых базальтов в фарфоровидную и полнокристаллическую разновидности и наоборот.

5. Установлено, что при переходе стекловатого базальта в фарфоровидный удельный объем базальта несколько увеличивается.

6. Установлено, что допустимым нижним предельным температурным интервалом для ведения процесса перекристаллизации базальта является 500—600°, а верхним — 1100—1200°C.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Поступило 10 VII 1955

Ս. Վ. ՍԻՐԻՆՅԱՆԻ

ՀԱՆՎԱԾ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱԱԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում IV. Բազալտի վերաբյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը
բերմոգրաֆիկ եղանակով և տեսակարար կշռի փոփոխությունների չափման միջոցով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդումներում նկարագրված եղանակով ստացվել է հալված և գերսառեցված բազալտ-ապակու զանգված: Պատրաստված նմուշների ֆիզիկական բաղադրությունը և ստացման պայմանները եղել են միևնույնը, ինչ որ նախորդ ուսումնասիրություններում օգտագործված բազալտ ապակիների դեպքում: Այս նմուշները ենթարկել ենք թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրման, ինչպես նաև բովել տարբեր ջերմաստիճաններում՝ մեկ ժամ տևողությամբ և ապա հանկարծակի սառեցնելուց հետո պիկնոմետրիկ եղանակով որոշել նրանց տեսակարար կշիռները: Նույն եղանակով ուսումնասիրել ենք նաև բնական բազալտի նմուշները: Պարզվել է, որ բազալտ-ապակու աստիճանական բովման ժամանակ տեղի են ունենում մի քանի բնական և արհեստական պրոցեսներ: Այս պրոցեսների ընթաց-

քում առաջացած ջերմային էֆեկտները լավ համապատասխանում են բազալտ-ապակու կառուցվածքում տեղի ունեցող փոփոխություններին՝ ջրազրկմանը, կլանված գազերի անջատմանը, փափկման ջերմային միջակայքին, ֆարֆորատեսքին, ինչպես և լրիվ բյուրեղական կառուցվածքի անցման պրոցեսներին:

Ներկա ուսումնասիրությանը ստացված տվյալները լրիվ հաստատում և լրացում են մեր նախորդ հոդվածներում հաղորդածները: Մի անգամ ևս հաստատվում է, որ ֆարֆորատեսքի բազալտներն առաջանում են բազալտ-ապակին $800-925^{\circ}$ -ում, իսկ լրիվ բյուրեղական տեսակները՝ $950-1050^{\circ}$ -ում թրծելիս:

Տարբեր ջերմաստիճաններում թրծված բազալտ-ապակիների տեսակարար կշռի փոփոխությունները նույնպես խիստ կապված են այդ տեսակների կառուցվածքի հետ և նմանապես արտացոլում են նրանց ներքին կառուցվածքը: Այդ կապը ցույց է տրված մեր ներկա աշխատանքում:

Հիմնվելով թրծված բազալտների տեսակարար կշիռների փոփոխման վրա, հաշվել ենք մի կառուցվածքային վիճակից մյուսին անցման ժամանակ տեղի ունեցող ծավալային փոփոխությունները: Մեր ստացած տվյալները համապատասխանում են տարբեր ծավալաչափական եղանակով այլ հեղինակների ստացածներին:

Հաստատված է բազալտ-ապակիների թրծման ժամանակ ծավալի փոփոխման աննորմալ երևույթի առկայությունը, որը տեղի ունի թրծված բազալտ-ապակուց ֆարֆորատեսքի անցման ժամանակ:

Ելնելով ուսումնասիրության տվյալներից, արել ենք այն եզրակացությունը, որ բազալտների թրծման-վերաբյուրեղացման ներքին սահմանային ջերմաստիճանը պետք է ընդունել $500-600^{\circ}$, իսկ վերին սահմանայինը՝ $1100-1200^{\circ}$ -ը:

ЛИТЕРАТУРА

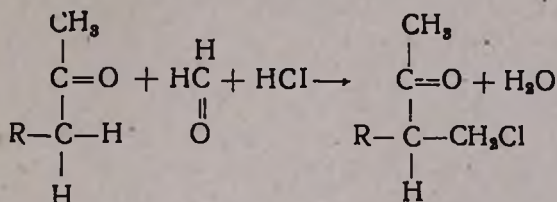
1. А. С. Гинзбург, Экспериментальная петрография, изд. ЛГУ, 1951.
2. Труды третьего и четвертого совещаний по экспериментальной минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, 1939 и 1951; В. А. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, ГИЗ. техн. теор. лит., Москва, 1953.
3. А. В. Абрамян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1952.
4. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, IX, № 2, 13 (1956).
5. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, IX, № 8, 17 (1956).
6. Л. А. Ротинянц и М. Г. Манвелян, Минеральное сырье, № 12, 17, 24 (1935).
7. Л. А. Ротинянц и А. В. Абрамян, Минеральное сырье, № 10, 45—57 (1936).
8. М. П. Вологович, Д. М. Толстой, Л. М. Кочеткин, ДАН СССР, 1, 333 (1936).
9. М. Р. Volorovich, А. А. Leonteva, Z. anorg. allg. Chem., 225. 327 (1935).

В. В. Довлатян

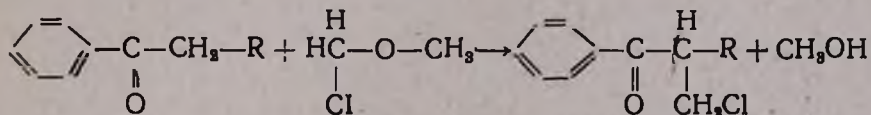
Применение реакции хлорметилирования к α -алкилпроизводным ацетоуксусного эфира

Введение хлорметильной группы в молекулы органических соединений (реакция хлорметилирования) успешно осуществляется в ароматическом ряду и является одной из важных реакций, характерных для этого класса соединений [1].

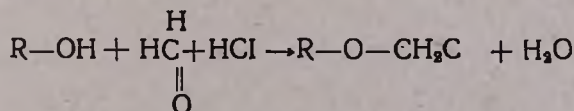
Наряду с этим в литературе указаны некоторые попытки хлорметилирования соединений жирного ряда. Так, например, Колонж [2] установил, что алифатические кетоны под действием формальдегида и хлористого водорода превращаются в [соответствующие хлорметилпроизводные



Тиличенко и Попова [3] показали, что при подборе подходящих условий хлорметилирование можно направить в боковую алифатическую цепь жирноароматических кетонов. Согласно данным этих авторов, ацетофенон и пропиофенон под действием монохлорметилового эфира в присутствии эфирата фтористого бора превращаются в соответствующие хлорметилпроизводные

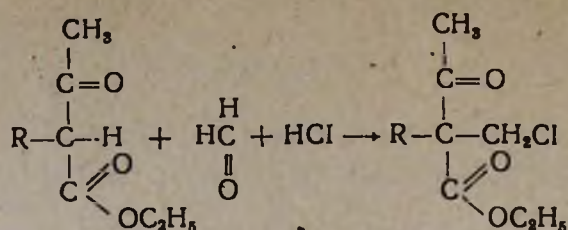


Известен также ряд примеров хлорметилирования предельных спиртов, которые, реагируя за счет гидроксильной группы, образуют хлорметилалкил эфиры [4].



В настоящей работе приведены результаты применения реакции хлорметилирования к α -алкилпроизводным ацетоуксусного эфира. Казалось бы в условиях этой реакции с указанными соединениями

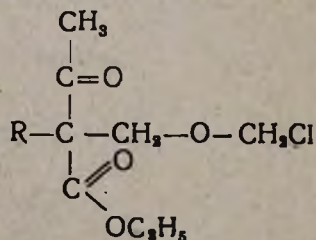
также произойдет хлорметилирование и в результате получатся соответствующие хлорметилпроизводные



Однако наши опыты показали, что вместо ожидаемых этиловых эфиров α -алкил- α -хлорметилацетоуксусных кислот получаются хлориды другого состава.

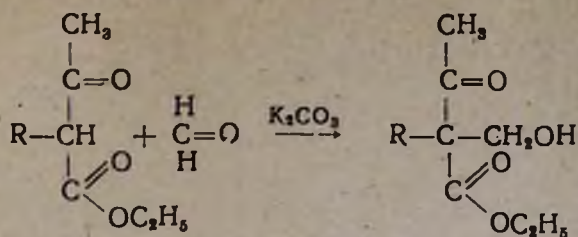
Так, например, из этилового эфира α -этилацетоуксусной кислоты ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$) получается соединение с эмпирической формулой $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$. Следовательно, атом водорода исходного эфира замещается не CH_2Cl (как это можно было ожидать), а группой $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}$. Следовательно, в реакцию вступают две молекулы формальдегида, а не одна, как это имеет место при монохлорметилировании. По-видимому этим можно объяснить тот факт, что продукт реакции получается с удовлетворительными выходами лишь в том случае, если параформальдегид взят в большом избытке. Изучение химических свойств синтезированных соединений показало, что они, как хлориды, в химическом отношении намного активнее, чем обыкновенные хлористые алкилы и чрезвычайно легко вступают в реакции, протекающие за счет хлора. Достаточно отметить, что без предварительного разложения этих хлоридов можно количественно определить хлор путем непосредственного действия азотнокислых солей серебра или ртути. Это указывает на то, что $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}$ группа имеет строение $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$, при котором, как и в случае галоидангидридов кислот, атом хлора приобретает выраженную подвижность [5]. Кроме того, синтезированные соединения с FeCl_3 не дают цветной реакции, характерной для энолов; следовательно являются α , α -двузамещенными аналогами ацетоуксусного эфира.

На основании вышеуказанных данных полученным соединениям можно приписать следующее строение

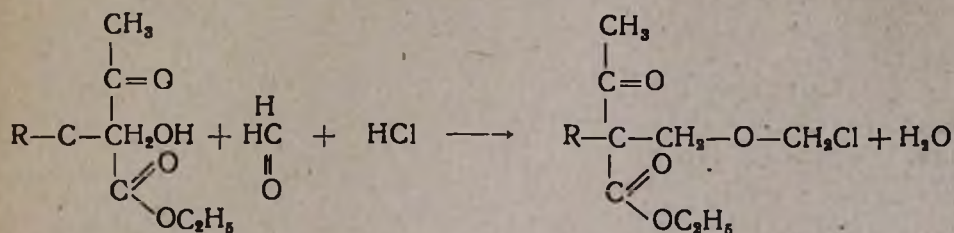


С целью подтверждения строения синтезированных соединений, по методу Буркгарда [7], действием на α -алкилпроизводные ацетоуксус-

ного эфира формальдегидом в присутствии углекислого калия, были получены этиловые эфиры α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот

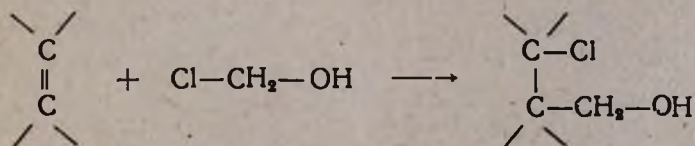
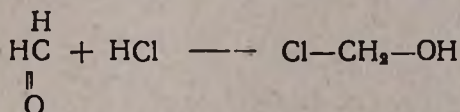


Как спирты, эти соединения при хлорметилировании превратились в этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусных кислот

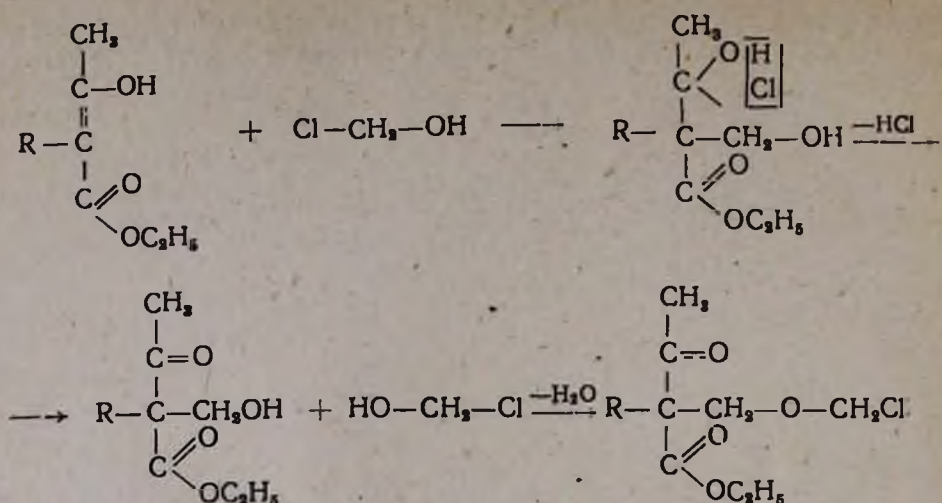


Синтезированные соединения не содержат гидроксильной группы и оказались идентичными с продуктами, полученными при взаимодействии этиловых эфиров α -алкилацетоуксусных кислот с формальдегидом и хлористым водородом.

Своеобразное поведение α -алкилпроизводных ацетоуксусного эфира при реакции хлорметилирования можно объяснить исходя из того факта, что олефины под действием формальдегида и хлористого водорода превращаются в хлоргидрины [6]



По-видимому этиловые эфиры α -алкилацетоуксусных кислот, реагируя в энольной форме, под действием хлоркарбинола также образуют нестойкие хлоргидрины, которые, выделяя хлористый водород, превращаются в α -оксиметилпроизводные, а взаимодействие последних со второй молекулой хлоркарбинола приводит к получению этиловых эфиров α -алкил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусных кислот:



Таким образом, согласно этой схеме процесс протекает через стадию образования этиловых эфиров α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот. Вероятность этой схемы подтверждается результатами упомянутых выше опытов хлорметилирования эфиров α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир α -метил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусной кислоты

А. В 0,25 л трехтубусную круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы, и отводной трубкой, соединенной с газовой ловушкой, помещают 21,6 г (0,15 моля) этилового эфира α -метилацетоуксусной кислоты, 13,5 г (0,45 моля) параформальдегида и 60 мл сухого хлороформа. Колбу погружают в охлаждающую смесь (лед+поваренная соль) и при энергичном перемешивании пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. После полного насыщения продолжают перемешивание еще 0,5 часа, причем взятый параформальдегид почти полностью растворяется. Затем прекращают перемешивание и колбу оставляют в охлаждающей смеси в течение 2,5—3 часов. По окончании реакции смесь 3 раза промывают ледяной водой, отделяют хлороформенный слой и высушивают над обезвоженным хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме при 3 мм остаточного давления. Собирают следующие фракции:

I. 60—112° 4 г—смесь исходного и конечного продуктов реакции.

II. 113—116° (в основном 114—115°). Выход 20 г (60% теоретического). n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 1,1489; найдено M_{RD} 51,07; вычислено M_{RD} 51,94. Остаток—3 г.

Найдено %: С 48,41; Н 6,87; Cl 15,69.

$C_9H_{15}O_4Cl$. Вычислено %: С 48,53; Н 6,74; Cl 15,96.

Б. Смесь 11 г этилового эфира α -метил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты с т. кип. 103—105°/3 мм, 2,2 г параформальдегида и 35 мл хлороформа насыщают хлористым водородом и затем опыт продолжают как описано выше. Выход 7,5 г (54,2%, теории), т. кип. 115—116°/3 мм. n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 1,1434.

Найдено %: Cl 15,70.

$C_9H_{15}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 15,96.

Этиловый эфир α -этил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусной кислоты

А. Синтезирован по способу, описанному для этилового эфира α -метил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусной кислоты. Взято 23,7 г (0,15 моля) этилового эфира α -этилацетоуксусной кислоты, 13,5 г (0,45 моля) параформальдегида и 60 мл хлороформа. Выход 21,8 г (61,5% теоретического). Т. кип. 120—121° 3/мм; n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 1,1259. Найдено MR_D 55,66; вычислено MR_D 56,56.

Найдено %: С 51,49; Н 7,40; Cl 14,96; 15,10.

$C_{10}H_{17}O_4Cl$. Вычислено %: С 51,74; Н 7,18; Cl 15,01.

Б. Смесь 16 г этилового эфира α -этил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты с т. кип. 110—111°/3 мм, 3,2 г параформальдегида и 40 мл хлороформа насыщают хлористым водородом, затем опыт продолжают как описано выше. Выход 12 г (60% теоретич.). Т. кип. 121—123° 3/мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 1,1280;

Найдено %: Cl 14,83.

$C_{10}H_{17}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 15,01.

Этиловый эфир α -пропил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусной кислоты

Синтезирован по описанному выше способу. Взято 25,8 г (0,15 моля) этилового эфира α -пропилацетоуксусной кислоты, 13,5 г параформальдегида и 60 мл хлороформа. Выход 23 г (57,4% теоретического). Т. кип. 127—128°/3 мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,1114; найдено MR_D 60,03; вычислено MR_D 61,18.

Найдено %: С 52,38; Н 7,71; Cl 14,10; 14,37.

$C_{11}H_{19}O_4Cl$. Вычислено %: С 52,69; Н 7,58; Cl 14,17.

Полученные этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусных кислот представляют собою бесцветные, маслообразные жидкости с острым запахом, растворимые в органических растворителях, нерастворимые в воде.

В ы в о д ы

В отличие от ароматических углеводов и кетонов алифатического ряда этиловые эфиры α -алкилацетоуксусных кислот в условиях реакции хлорметилирования подвергаются хлорметилоксиметилированию, в результате чего образуются этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусных кислот.

Предложен вероятный механизм реакции образования этих соединений, которые синтезированы также хлорметилированием этиловых эфиров α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот.

Этиловые эфиры α -метил-, α -этил-, α -пропил- α -хлорметилоксиметилацетоуксусных кислот описываются впервые.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 6 III 1956

Վ. Վ. Դովաթյան

ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՑԵՏԱԲԱՑԱԽԱԹՔՎԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐԻ α -ԱԼԿԻԼԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՆԿԱՏՄԱՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Արոմատիկ ածխաջրածինների քլորմեթիլումից զատ, հայտնի են նաև բաց շղթայավոր միացությունների մասնավորապես ալիֆատիկ կետոնների և ալիբրոմների մոլեկուլում քլորմեթիլ խմբի ներմուծման օրինակները։ Ներկա աշխատանքում բերված են ացետաքացախաթթվային էսթերի α -ալկիլ ածանցյալների քլորմեթիլման փորձերի արդյունքները։

Թվում էր թե քլորմեթիլող խառնուրդի ազդեցությամբ α -ալկիլ-ացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերները պետք է փոխարկվէին համապատասխան քլորմեթիլածանցյալների։ Սակայն փորձերը ցույց տվեցին, որ այս դեպքում ռեակցիան ալելի խորն է ընթանում, ընդ որում քլորմեթիլման փոխարեն տեղի է ունենում քլորմեթիլօքսիմեթիլում, որը, ինչպես հետևյալց ռեակցիայի պրոդուկտների հատկությունների ուսումնասիրությունից, հանգեցնում է α -ալկիլ- α -քլորմեթիլօքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերների գոյացմանը։

Այդ միացությունների կառուցվածքը հաստատելու նպատակով կատարված է α -ալկիլ- α -օքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերների քլորմեթիլում, որի հետևանքով նույնպես ստացված են α -ալկիլ- α -քլորմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերները։ Ի նկատի ունենալով այդ հանգամանքը, ինչպես նաև այն, որ օլեֆինները քլորմեթիլող խառնուրդի ազդեցությամբ վեր են ածվում քլորհիդրինների, առաջարկված է ստացված միացությունների առաջացման հավանական մեխանիզմը։ Պետք է ենթադրել, որ α -ալկիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերներն իրենց ենության ձևով ռեակցիայի մեջ են մտնում քլորկարբինոլի հետ, առաջացնելով անկայուն քլորհիդրոդներ, որոնք վեր են ածվում α -ալկիլ- α -օքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերների։ Վերջիններս փոխադարձաբար ներգործելով քլորկարբինոլի և մեկ մոլեկուլի հետ, առաջացնում են α -ալկիլ- α -քլորմեթիլօքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերները։

Այս էսթերների մեթիլային, էթիլային, պրոպիլային ածանցյալները նկարագրվում են առաջին անգամ։

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Адамс, Органические реакции, сб. 1, 84 (1948).
2. J. Colonge, Bull. Soc. Chim., (5), 3, 2110 (1936).
3. М. Н. Тиличенко, В. А. Попова, ЖОХ, 23, 118 (1953).
4. E. Wedekind, Ber, 36, 1383 (1903); герм. пат. 135310 (1901); Favre, Bull. Soc. Chim., (3), 11, 881, 1097 (1894).
5. И. Губен, Методы органической химии, т. 3, вып. 1, 210 (1940).
6. E. Arundale, L. A. Mikeska, Chem. Rev., 51, 505 (1952).
7. J. Burkhard, Bull. Soc. Chim., (6), 5, 1664 (1938).

В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников

Гидрирование циклооктатетраена и его производных на скелетном никелевом катализаторе

В последние годы большое число различных производных циклооктатетраена с четырьмя, тремя и двумя двойными связями в кольце были подвергнуты каталитическому гидрированию с целью идентификации и установления их строения. Гидрирование проводилось большей частью (около 60 соединений) при обыкновенном давлении и при комнатной температуре, обычно в присутствии платинового и палладиевого катализаторов и лишь в четырех случаях был применен „скелетный“ никель.

В присутствии платинового катализатора в упомянутых условиях полностью гидрируются все двойные связи кольца как в самом циклооктатетраене, так и почти во всех его производных. Одновременно замещаются на водород галоидные заместители в ядре, и гидрированию подвергаются также и боковые функциональные группы. Так, например, атом галоида в хлор- и бромциклооктатетраенах замещается на водород [1], а кетонная группа в циклооктатриеноне гидрируется в гидроксильную [2]. Исключение составили циклооктатетраенкарбоновая кислота [3] и этоксициклооктатетраен [4]; их гидрирование замедляется после присоединения трех молей водорода и на этой стадии реакция гидрирования может быть приостановлена, причем получают соответствующие однозамещенные циклооктены.

С 10% палладиевым катализатором на угле (норите) также полностью гидрируются все двойные связи кольца; лишь в случае циклооктатетраенкарбоновой кислоты гидрируются только три двойные связи [3]. Одновременно гидроксильная и карбонильная группы в боковой цепи (в циклооктатетраенилфенилкарбиноле и циклооктатетраенилфенилкетоне) восстанавливаются до метиленовой группы [5].

В присутствии 5% палладиевого катализатора наблюдалось присоединение лишь одного моля водорода к циклооктадиену-1,5 [6] и замедление присоединения пятого моля водорода к винилциклооктатетраену [7].

1% палладий применен для гидрирования циклооктатетраена [8], циклооктатетраенилфенилкетона [5], 1,2-диметил- [9] и 1,2-дифенилциклооктатетраенов [10], диметил-, дипропил-, ди (α -оксициклопентил)- и дибутирилциклооктатриенов* и циклооктатриенона [2]. В первых семи случаях гидрирование доходило до соответствующего циклоок-

* Публикуется В. Д. Азатяном и Р. С. Гюли-Кевхян в другой работе.

тена, в случае же дибутирилдихлооктатриена и циклооктатриенона гидрировались все три двойные связи в кольце. Гидрирование дифенилдихлооктатетраена протекало чрезвычайно медленно и приостановилось после присоединения (на 77%) трех молей водорода.

Скелетный никель применялся при гидрировании циклооктатетраена [11], винилдихлооктатетраена [12], 5, 8-дифенил-1, 2, 3, 4-добензидихлооктатетраена [13] и бидикло-[6,1,0]-нона-2, 4, 6-триен-9-карбоновой кислоты [14]. В первых двух случаях насыщались соответственно лишь три и четыре двойные связи, а в последних двух случаях—соответственно две и три двойные связи.

В настоящей работе нами изучалось гидрирование циклооктатетраена и ряда его производных на скелетном никелевом катализаторе при 25° и нормальном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора, методика опыта

Катализатор готовился выщелачиванием 50%-ного Ni—Al сплава 20%-ным раствором гидрата окиси натрия в течение двух часов, при 100°C. В каждом опыте применялась новая порция катализатора (0,42 г).

Гидрирование проводилось при 25°C в стеклянной утке, снабженной рубашкой. Длина утки 180 мм, диаметр 30 мм. Моментом начала гидрирования считалось включение мотора, приводившего в равномерное встряхивание утку. Отсчет времени производился по секундомеру, а расход водорода—по газовой бюретке. Скорость перемешивания составляла 800 качаний в минуту при длине хода качалки 12,7 см. Применялся электролитический водород, свободный от кислорода. В качестве растворителя применялись метиловый спирт и в одном опыте—циклогексан.

Катализатор смывался из ложечки в утку при помощи 10 мл растворителя и донасыщался в течение 20 минут водородом в условиях опыта. Затем растворитель сливался и вносились навеска вещества, растворенная в 10 мл растворителя. Включался мотор качалки и начиналось гидрирование. Все операции по внесению и промывке катализатора, сливанию и внесению гидрируемого вещества производились в токе водорода. О скорости реакции мы судили по скорости расхода водорода.

Гидрирование циклооктатетраена

Гидрирование циклооктатетраена проводилось в метиловом спирте и циклогексане. Результаты опытов представлены в таблице 1, а на рисунке 1 изображены кривые, отражающие результаты этих опытов.

Полученные данные показывают, что гидрирование циклооктатетраена в метиловом спирте при 25°C протекает с большой скоростью и полностью завершается за 32 минуты. Количество израсходованного

водорода (98,6 мл) соответствует гидрированию всех четырех двойных связей восьмичленного кольца циклооктатетраена.

На кинетической кривой (рис. 1, кривая I) имеется резко выраженный перелом, соответствующий присоединению трех молей водорода (74,2 мл) за первые 6 минут реакции. Пологая часть кривой по-

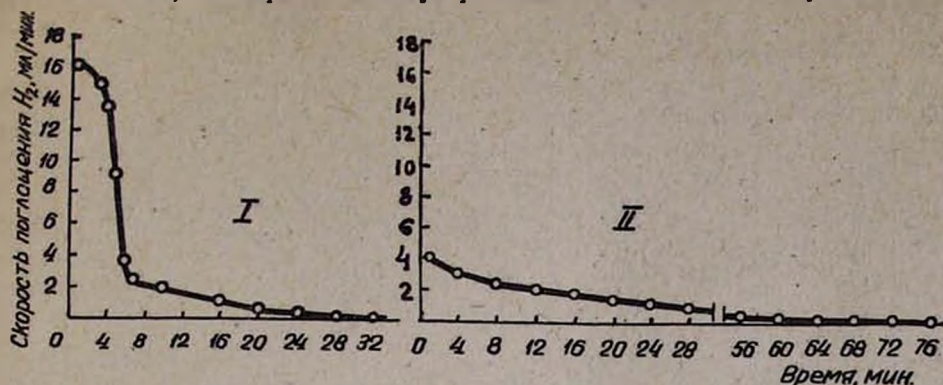


Рис. 1. Гидрирование циклооктатетраена: кривая I—в метаноле; кривая II—в циклогексане.

казывает, что присоединение последнего, четвертого моля водорода протекает во много раз медленнее (в течение 26 минут). По характеру кинетической кривой гидрирования циклооктатетраена в метиловом спирте и по расходу водорода можно предположить, что на скелетном никелевом катализаторе избирательно насыщаются три двойные связи кольца циклооктатетраена.

В среде циклогексана реакция протекает значительно медленнее. Первые три моля водорода присоединяются в течение 60 минут. Ввиду крайне малой скорости присоединения четвертого моля водорода, гидрирование не удастся довести до конца. Кинетическая кривая II (рис. 1) имеет пологий характер без переломов.

Гидрирование производных циклооктатриена

Прогидрированные нами производные циклооктатриена впервые синтезированы В. Д. Азатыном и Р. С. Гюли-Кевхян*. Состав, строение и константы этих соединений приведены в таблице 1. Гидрирование проводилось в среде метилового спирта. Ввиду наличия крайне малых количеств производных циклооктатриена для гидрирования брались значительно меньшие навески исходных веществ, чем в случае самого циклооктатетраена. Результаты опытов приведены в таблице 1 и на рисунках 2, 3 и 4.

Полученные данные показывают, что природа заместителей оказывает большое влияние на скорость и степень гидрирования двойных связей кольца циклооктатриена. Наименьшее тормозящее действие оказывают группы— $Si(CH_3)_3$. Так, при гидрировании кремневых производных циклооктатриена (рис. 2, кривые I и II) перелом на ки-

* Эти работы публикуются отдельно.

Гидрирование циклооктатетраена и его про
Условия опытов: вес никеля—0,4 г; температура 25°С, объем растворителя

№ по порядку	В е щ е		
	название	формула*	т. пл. °С т. кип. °С
1а	Циклооктатетраен**		от—6 до—5 138—9 при 746 мм
1б	***	.	от—6 до—5 138—9 при 45 мм
2а	Ди-(триметилсилил)- циклооктатриен-1,3,5, (А)		— 118—21 при 8 мм
2б	(Б)	.	— 127—9° при 8 мм
3	Ди-(α-метил-α-оксипро- пил)циклооктатриен- -1,3,5		— 156—66° при 3 мм 170—5° при 18 мм
4	Ди-(α-оксициклопентил)- -циклооктатриен-1,3,5		— 192—202° при 3 мм
5	Ди-(α-фенил-α-оксибен- зил)циклооктатриен- -1,3,5 (кристалличе- ский)		158—9 —
6	Ди-(β-оксиэтил)-цикло- октатриен-1,3,5		— 194—202 при 8,5 мм
7	Дибутирилциклоокта- триен-1,3,5		— 132—45 при 13 мм
8	3, 4-Циклооктатриен- 2,2,5,5-тетраэтил- тетрагидрофуран		— 143—9 при 5 мм

* Для всех производных циклооктатриена возможна примесь соответствующих производных триена—1, 3, 6.

** В метиловом спирте.

*** В циклогексане.

Таблица 1

изводных на скелетном никелевом катализаторе
10 мл; скорость перемешивания 800 качаний в минуту

с т в а			Расход водорода мл			Продолжительность реакции, мин.	
n_D^{20}	d_4^{20}	навеска г	вычислен. на одну $C=C$ связь	до точки перегиба	всего поглощено	до точки перегиба	общая
1,5369	—	0,1007	24,7	74,2	98,6	6	32
		0,1008	24,7	74,2	84,5	—	105
1,5015	—	0,0777	8,0	15,1	19,0	3,5	25
1,5290	—	0,0794	8,2	15,7	20,6	3,5	35
—	—	0,0961	10,1	10,5	13,3	3	25
—	—	0,1055	10,0	10,9	18,4	1,5	34
—	—	0,1722	9,4	—	4,8	—	20
1,5386	1,086	0,0778	12,5	13,2	18,2	3	20
1,5089	1,0081	0,0908	9,5	—	33,4	—	12
0,5270	0,9541	0,0958	9,5	9,0	13,3	2,5	20

нетической кривой гидрирования наступил после присоединения двух молей водорода (15,1—15,7 мл) в течение 3,5 минут. После перелома гидрирование продолжалось с малой скоростью.

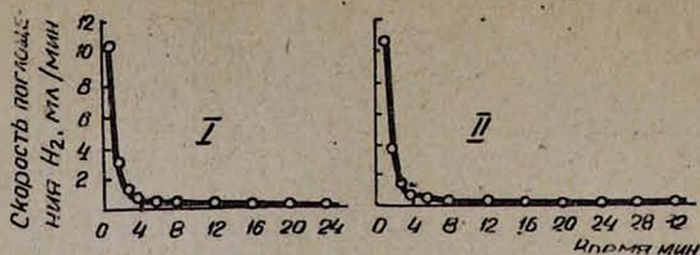


Рис. 2. Гидрирование ди-(триметилсилил)-циклооктатриена: кривая I—изомера А; кривая II—изомера Б.

На рис. 3 показана скорость гидрирования четырех диоксипро-

изводных циклооктатриена (кривые I—IV) состава: $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$, в которых $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; R и $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \diagup \end{array} = \text{cyclopentyl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

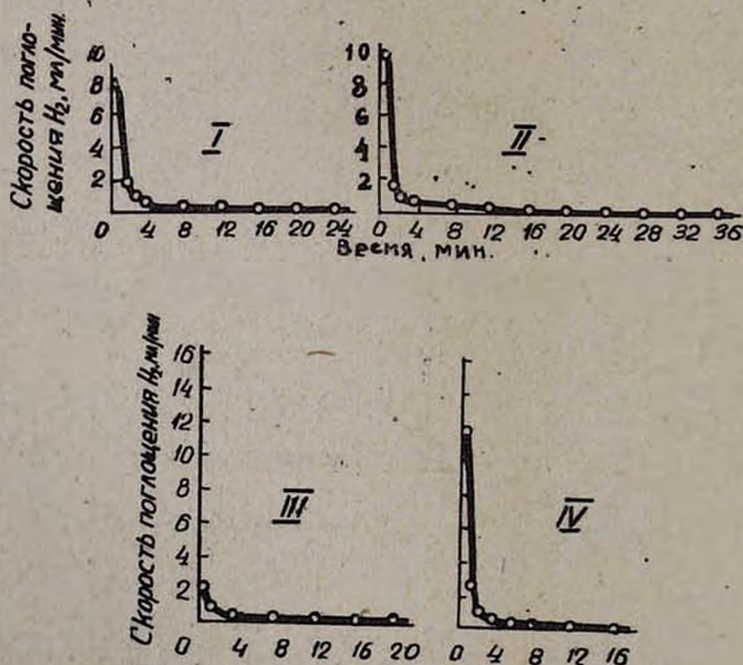


Рис. 3. Гидрирование гликолей: кривая I—ди-(α -метил- α -оксипропил)-циклооктатриена; кривая II—ди-(α -оксициклопентил)циклооктатриена; кривая III—ди-(α -фенил- α -оксибензил)циклооктатриена; кривая IV—ди-(β -оксиэтил)циклооктатриена.

Для гидрирования всех диоксипроизводных характерно резкое снижение скорости реакции после присоединения одного моля водорода. Так, если на присоединение первого моля водорода требуется от 1 до 3 минут, то дальнейшее насыщение идет с крайне малой скоростью в течение 20—34 минут, и гидрирование не удается довести до конца.

Наличие перелома и его положение на кинетических кривых гидрирования этих соединений дает возможность предположить, что точка перегиба соответствует гидрированию только одной двойной связи восьмичленного кольца, независимо от характера заместителя при третичном углеродном атоме. С увеличением и усложнением радикала заместителя при углероде, связанном с группой OH, скорость реакции, как правило, снижается. Наиболее сильное тормозящее действие оказывают фенильные группы (рис. 3, кривая III).

В отличие от третичных спиртов (кривые I—III) первичный спирт (кривая IV) гидрируется с значительно большей скоростью. Однако и в этом случае до точки перегиба присоединяется только один моль водорода (12,5 мл).

Введение в боковую цепь циклооктатриена карбонильной группы сильно увеличивает скорость гидрирования. Теоретическое количество водорода, необходимое для насыщения трех двойных связей, поглощается в течение первых шести минут, после чего скорость присоединения водорода замедляется, и гидрирование не удается довести до конца (рис. 4, кривая V).

При гидрировании тетрагидрофуранового производного циклооктатриена перелом на кинетической кривой (рис. 4, кривая VI) наступил после присоединения одного моля водорода (9,5 мл). После перелома скорость реакции

резко падает и по истечении нескольких минут гидрирование практически останавливается. Таким образом, и здесь мы имеем, по-видимому, насыщение только одной двойной связи в восьмичленном кольце.

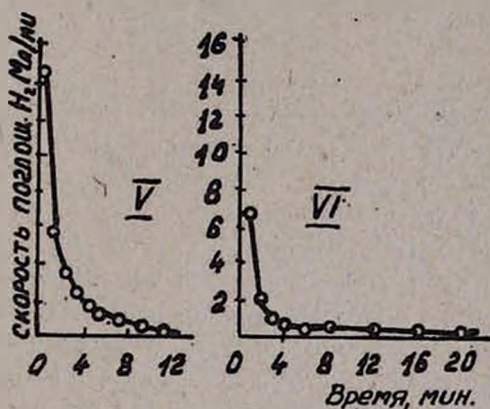


Рис. 4. Гидрирование дибутирилциклооктатриена (кривая V) и 3,4-циклооктатриен-2,2,5,5-тетразтил-тетрагидрофурана (кривая VI).

В ы в о д ы

1. Исследовано гидрирование циклооктатетраена и его производных в присутствии скелетного никелевого катализатора в растворе метанола при 25°.

2. Показано, что три моля водорода присоединяются к циклооктатетраену с большой скоростью, а четвертый—крайне медленно.

3. Установлено, что природа заместителей оказывает большое влияние на скорость и степень гидрирования двойных связей кольца циклооктатриена. Соединения, содержащие боковые группы триметилсилл, присоединяют два моля, содержащие оксигруппы—только один моль, а содержащие карбонильные группы—три моля водорода и то с большой скоростью.

4. Предположено, что в выбранных нами условиях избирательно гидрируются соответственно одна, две или три двойные связи производных циклооктатриена.

Химический институт АН Армянской ССР -
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 4 VIII 1956

Վ. Դ. Ազատյան, Զ. Ս. Գյուլի-Գեվհյան, Լ. Խ. Ֆրեյդլին,
Բ. Դ. Պոլկովնիկով

ՑԻԿԼՈՕԿՏԱՏԵՐԱՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԽԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒՄԸ ԿՄԱԽՔԱՎՈՐ ՆԻԿԵԼԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վերջին տարիների ընթացքում ցիկլոօկտատետրաենի բազմաթիվ ածանցյալներ ենթարկվել են կատալիտիկ հիդրման՝ նրանց նույնականացման և կառուցվածքն ապացուցելու նպատակով: Հիդրումը մեծ մասամբ կատարվել է սովորական ճնշման տակ և սենյակի ջերմաստիճանում, պլատինի կամ պալլադիումի կատալիզատորների ներկայությամբ: Միայն չորս դեպքում գործարկվել է «կատալիզատոր» նիկելը:

Պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ նշված պայմաններում լրիվ հիդրվում են ինչպես ցիկլոօկտատետրաենի, այնպես էլ նրա համարյա բոլոր ածանցյալների օդակի կրկնակի կապերը: Դրա հետ միասին ջրածնով փոխարինվում են հալոգենային տեղակալիչները և հիդրման են ենթարկվում նաև կողքի շղթայի ֆունկցիոնալ խմբերը: Բացառությամբ են կազմում միայն ցիկլոօկտատետրաենկարբոնական թթու և էթօքսիցիկլոօկտատետրաենը, որոնց հիդրումը դանդաղում է երեք մոլ ջրածին միանալուց հետո:

10⁰/օ-ոց պալլադիումի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրման բնույթը նույնն է:

5⁰/օ-ոց պալլադիումի կատալիզատորի ներկայությամբ նկատվել է, որ դանդաղում է վինիլցիկլոօկտատետրաենին հինգերորդ մոլ ջրածնի միանալը, իսկ ցիկլոօկտադիեն-1,2-ին միանում է միայն մեկ մոլ ջրածին:

1⁰/օ-ոց պալլադիումի ներկայությամբ հիդրված ինը միացություններից յոթը հիդրվել են մինչև համապատասխան ցիկլոօկտենային ածանցյալները, իսկ երկու տրիենային կետոնները՝ մինչև ցիկլոօկտանային ածանցյալները:

կամախքալոր նիկելը գործադրել են ցիկլոօկտատետրաենը, վինիլցիկլոօկտատետրաենը, 5,8-դիֆենիլ-1,2,3,4-դիրենցցիկլոօկտատետրաենը և բիցիկլո-[6,1,0]նոնա-2,4,6-տրիեն-9-կարբոնական թթուն հիդրելու համար: Առաջին երկու դեպքերում օդակում ջրածնով հագեցել են համապատասխանաբար միայն երեք և չորս կրկնակի կապերը, իսկ վերջին երկուսում՝ համապատասխանաբար երկու և երեք կրկնակի կապերը:

Ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք ցիկլոօկտատետրաենի և մեզինից առաջին երկու հեղինակների ստացած նրա մի շարք նոր ածանցյալների հիդրումը կամախքալոր նիկելի ներկայությամբ, սովորական պայմաններում, մեթանոլի (մի դեպքում նաև ցիկլոհեքսանի) միջավայրում:

Շուրջ ենք տվել, որ ջրածնի երեք մոլեկուլները միանում են ցիկլոօկտատետրաենին մեծ արագությամբ, իսկ չորրորդը՝ չափազանց դանդաղ: Հիդրումն զգալիորեն դանդաղ է ընթանում ցիկլոհեքսանի միջավայրում:

Պարզել ենք, որ երկտեղակալված ցիկլոօկտատրիենների մեջ տեղակալիչների բնույթը մեծ ազդեցություն է գործում օդակի կրկնակի կապերը հիդրելու արագության և աստիճանի վրա. կողքի շղթայում օքսի-խմբեր պարունակողներն իրենց են միացնում միայն մեկ մոլ ջրածին, տրիմեթիլսիլիլ-խմբեր պարունակողները՝ երկու մոլ, իսկ կարբոնիլային խմբեր պարունակողները՝ մեծ արագությամբ երեք մոլ ջրածին: Այսպիսով մեր կիրառած պայմաններում ընտրողաբար հիդրվում են տեղակալված ցիկլոօկտատրիենների համապատասխանաբար մեկ, երկու կամ երեք կրկնակի կապերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. C. Cope, M. Burg, J. Am. Chem. Soc., 74, 168 (1952).
2. A. C. Cope, B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc., 73, 4158 (1951).
3. A. C. Cope, M. Burg, S. W. Fenton, J. Am. Chem. Soc., 74, 173 (1952).
4. A. C. Cope, S. F. Schacron, E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., 76, 1096 (1954).
5. A. C. Cope, D. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 75, 3208 (1953).
6. H. W. Reed, J. Chem., Soc., 1954, 1931.
7. D. S. Withey, J. Chem. Soc., 1952, 1930.
8. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Lieb. Ann., 560, I (1948).
9. A. C. Cope, H. C. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 74, 179 (1952).
10. A. C. Cope, D. S. Smith, J. Am. Chem., Soc., 74, 5136 (1952).
11. S. Akiyoshi, T. Matsuda, Sh. Tsunawaki, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 57, 467 (1954).
12. N. Hagihara, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 73, 373 (1952).
13. G. Wittig, W. Stiltz, Lieb. Ann., 598, 93 (1956).
14. S. Akiyoshi, T. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 77, 2476 (1955); T. Matsuda, K. Furuno, S. Akiyoshi, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 58, 438 (1955).

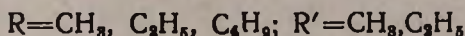
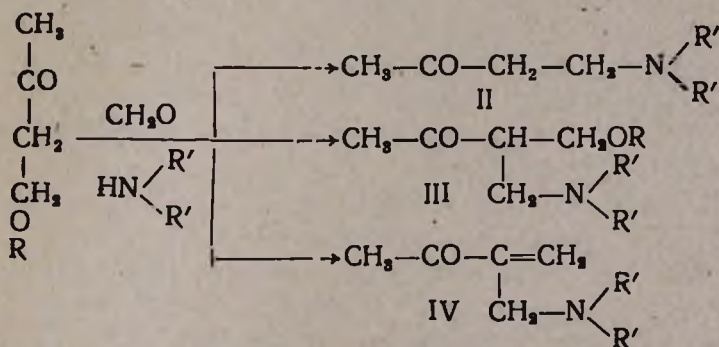
С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Э. Г. Месропян

Химия винилацетилен

Сообщение III. Аминометилирование метил-β-алкоксиэтилкетонов

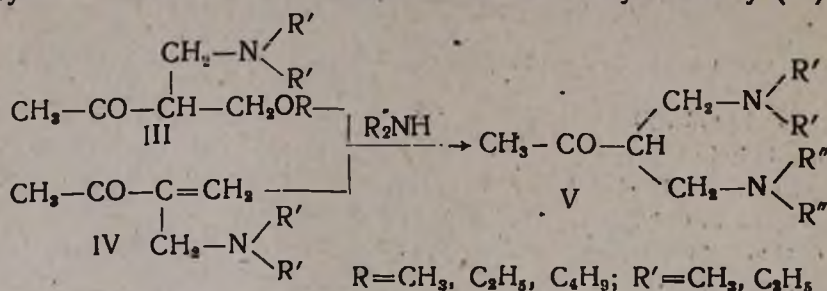
В предыдущих работах нашей лаборатории показано, что метил-β-алкоксиэтилкетоны, легко получаемые при гидратации винилацетилен в спиртах [1], подвергаются реакциям аминолитиза и алкоголизу [2]; хлористоводородная кислота расщепляет их с образованием хлорэтилкетонов; они конденсируются с винилацетиленом и дают спирты винилацетиленового ряда, содержащие алкоксильную группу [3], а с синильной кислотой дают оксисалкоксинитрилы [4].

Интересно было выяснить, как будут вести себя метил-β-алкоксиэтилкетоны при аминометилировании. Оказалось, что метил-β-алкоксиэтилкетоны вступают в реакцию аминометилирования таким образом, что получается смесь трех аминокетонов: 1-диалкиламинобутан-3-она (II), 1-диалкиламино-2-алкоксиметилбутан-3-она (III), и 2-диалкиламинометил-1-бутен-3-она (IV)



Образование этих аминокетонов можно объяснить следующим образом: при нагревании β-алкоксикетонов в кислой среде происходит частичное отщепление соответствующего спирта с образованием метилвинилкетона. Последний присоединяет хлоргидрат диалкиламина, давая 1-диалкиламинобутан-3-он. Отщепление соответствующего спирта происходит также от образовавшегося алкоксинаминокетона (III), в результате чего образуется 2-диалкиламино-1-бутен-3-он (IV). Образование последнего именно таким путем подтверждается тем, что α, β-непредельные кетоны вступают в реакцию аминометилирования не алкенильным, а алкильным радикалом [5].

Строение аминокетона (II) доказано с помощью кристаллических производных. Интересно отметить, что в аминоалкоксикетонах (III) алкоксильная группа в β -положении, как указано выше, способна не только отщепляться в кислой среде, но и подвергаться полному аминолитису. Так, при действии на аминокетонны (III) водным раствором диметил- и диэтиламина соответственно получают тетраалкилдиаминокетонны (V). Эти же аминокетонны получают путем присоединения вышеуказанных аминов к 2-диалкиламинометил-1-бутен-3-ону (IV).



Экспериментальная часть

Аминометилирование метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃)

а) В 250 мл колбу помещено 50 г метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃), 40 г солянокислого диметиламина и 35 мл 40%-го формалина. Смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 часов. После охлаждения нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный раствор органических оснований высаливался поташем и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегнан в вакууме. Получено 23,5 г смеси аминокетоннов (II, III, IV). Т. кип. 60—115° при 18 мм; n_D^{20} 1,4460.

Из нейтральных продуктов выделено 4 г непрореагировавшего метил- β -метоксиэтилкетона с т. кип. 132—137° при 680 мм.

При нагревании реакционной смеси в течение 8 часов исходный метоксикетон полностью вступает в реакцию.

б) Смесь 20,4 г метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃), 21,8 г солянокислого диметиламина и 30 мл 20%-го формалина нагревалась с обратным холодильником на водяной бане при 80—85° в течение 16 часов. Затем смесь обработана как описано выше. Эфирный экстракт органических оснований высушен сульфатом натрия и перегнан. Получено 14 г смеси аминокетоннов. Т. кип. 72—100° при 8 мм; n_D^{20} 1,4490.

Из нейтральных продуктов получено 3 г метил- β -метоксиэтилкетона с т. кип. 130—135°.

Из 46 г смеси аминокетоннов, после многократной перегонки получены фракции:

1. 53—54° при 16 мм 12 г,
2. 72—73° при 6 мм 13 г,
3. 76—77° при 5 мм 16,5 г.

Первая фракция представляет собой 1-диметиламинобутан-3-он (II); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,891; т. пл. пикрата 107°. С известным образцом [6] депрессии не дает.

Вторая фракция представляет собой 2-диметиламинометил-1-бутен-3-он (IV) d_4^{20} 0,9005; n_D^{20} 1,4435; найдено MR_D 38,24; вычислено MR_D 38,01.

Найдено %: N 11,06.

$C_7H_{13}ON$. Вычислено %: N 11,02.

Пикрат этого аминокетона плавится при 120—121° (из спирта) смешанная проба с пикриновой кислотой дает депрессию.

Третья фракция является 2-диметиламинометил-1-метоксибутан-3-оном (III, $R=CH_3$); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,9211. Найдено MR_D 36,98; вычислено MR_D 38,01.

Найдено %: N 9,04.

$C_8H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 9,43.

Аминометилирование метил- β -этоксиптилкетона (I, $R=C_2H_5$)

Смесь из 40 г метил- β -этоксиптилкетона (I, $R=C_2H_5$), 28 г хлоргидрата диметиламина и 55 мм 20%-го формалина кипятилась с обратным холодильником на водяной бане 10 часов. Дальнейшая обработка проведена как в предыдущих опытах.

Из экстракта органических оснований получено 22 г смеси аминокетонов. Т. кип. от 65° при 30 мм до 105° при 18 мм. При фракционной перегонке получены:

1. Метил- β -диметиламиноэтилкетон (II) 12 г; пикрат плавится при 107° и с известным образцом депрессии не дает.

2. 2-Диметиламинометил-1-этоксипбутан-3-он (III), 8 г, с т. кип. 95—101° при 18 мм n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9021. Найдено MR_D 50,7; вычислено MR_D 49,4.

Найдено %: N 8,01.

$C_{10}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 8,09.

Пикрат 3-диметиламинометил-4-этоксипбутан-2-она плавится при 98° (из спирта).

Из нейтральных продуктов отогнано 5 г метилэтоксиптилкетона с т. кип. 143—146°.

Аминометилирование метил- β -бутоксиптилкетона (I, $R=C_4H_9$)

В 250 мл круглодонную колбу помещено 35 г метил- β -бутоксиптилкетона, 14 г диметиламинохлоргидрата и 25 мл 40% форма-

лина. Смесь нагревалась в течение 8 часов при температуре кипения. Обработка велась как в предыдущих опытах. Эфирный экстракт органических оснований высушен сульфатом натрия и перегнан. Получены фракции:

1. 63—78° при 20 мм; n_D^{20} 1,4349, 12 г;
2. 97—100° при 20 мм; n_D^{20} 1,4342, 8 г.

Первая фракция представляет собой 1-диметиламинобутан-3-он (II), идентифицированный в виде пикрата.

Вторая фракция представляет собой 2-диметиламинометил-1-бутоксидан-3-он (III, $R=C_4H_9$), т. кип. 97—100° при 20 мм; n_D^{20} 1,4342; d_4^{20} 0,8972. Найдено MR_D 58,36; вычислено MR_D 58,49

Найдено %: N 7,34.

$C_9H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

Пикрат этого аминокетона плавится при 121—122°; с пикриновой кислотой дает депрессию.

Получение 1-диметиламино-2-диметиламинометилбутан-3-она
($V, R'=R''=CH_3$)

1. Смесь 10 г 2-диметиламинометил-1-метоксибутан-3-она, 20 г 2-диметиламинометил-1-бутен-3-она и 54 мл 30%-го водного раствора диметиламина в стеклянной ампуле нагревалась в течение одного часа при 60—65°. Избыток диметиламина отогнан при 70 мм на водяной бане при 45—50°.

Водный раствор органических оснований высаливался поташем, экстрагировался эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом натрия и перегнан в вакууме. Получено 20 г 1-диметиламино-2-диметиламинометилбутан-3-она ($V, R'=R''=CH_3$), т. кип. 83—84° при 5 мм; n_D^{20} 1,4479; d_4^{20} 0,8873; найдено MR_D 51,90; вычислено MR_D 51,65.

Найдено %: N 16,15; 16,43.

$C_9H_{20}ON_2$. Вычислено %: N 16,25.

Пикрат этого аминокетона плавится при 130—131° (из спирта) оксалат плавится при 152°, хлоргидрат—при 172—173°. Хлоргидрат 1,1-бис-(диметиламинометил)-ацетона плавится при 191—192°, оксалат—при 155—156 [7].

2. Смесь 9 г 2-диметиламинометил-1-бутен-3-она и 8 мл 30%-го водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле при 60—65° в течение одного часа. Смесь обработана как в предыдущем опыте. После высушивания эфирного экстракта отогнан эфир и смесь перегнана в вакууме. Получено 7 г 1-диметиламино-2-диметиламинобутан-3-она ($V, R'=R''=CH_3$) с т. кип. 83—85° при 6 мм; n_D^{20} 1,4478. Пикрат плавится при 130—131° и с предыдущим образцом не дает депрессии.

3. Смесь 7 г 2-диметиламинометил-1-этоксидан-3-она и 10 мл

32 %-го водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле на водяной бане при 60° в течение одного часа. Затем реакционная масса была обработана как в предыдущем опыте. Получено 6 г 1-диметиламино-2-диметиламинометилбутан-3-она (V, $R' = R'' = \text{CH}_3$), т. кип. $84-85^\circ$ при 6 мм;

n_D^{20} 1,4480. Пикрат этого аминокетона плавится при 130° и не дает депрессию с образцом, полученным в первом опыте.

Получение 1-диметиламино-2-диэтиламинометилбутан-3-она
(VII, $R' = \text{C}_2\text{H}_5, R'' = \text{CH}_3$)

а) 12,5 г смеси аминокетонов (III, IV, $R = \text{C}_2\text{H}_5$) (т. кип. $62-100^\circ$ при 17 мм, n_D^{20} 1,4490) и 15 г (30 %-го) водного раствора диметиламина нагревались на водяной бане при 60° в течение одного часа. После обычной обработки и высаливания водного раствора органические основания экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом натрия, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 8,5 г 1-диметиламино-2-диэтиламинометилбутан-3-она (V, $R' = \text{C}_2\text{H}_5, R'' = \text{CH}_3$) с т. кип. $83-86^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,8939; найдено MR_D 59,64; вычислено MR_D 60,89.

Найдено %: N 13,87.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Вычислено %: N 14,00.

Пикрат этого диаминокетона (V, $R' = \text{C}_2\text{H}_5, R'' = \text{CH}_3$) плавится при 120° (из спирта) и дает депрессию с пикриновой кислотой.

б) Смесь 7 г 2-диметиламинометил-1-метоксибутан-3-она (III, $R = \text{CH}_3$), 5,2 г 2-диметиламинометил-1-бутен-3-она (IV), 9 г диэтиламина и 5 мл воды нагревалась в запаянной ампуле на водяной бане при 60° в течение трех часов, затем обработана обычным способом. Получено 7 г 1-диметиламино-2-диэтиламинометилбутан-3-она (V, $R' = \text{C}_2\text{H}_5, R'' = \text{CH}_3$), идентифицированного в виде пикрата. Проба смешения пикратов опытов (а) и (б) депрессии не дала.

В ы в о д ы

1. Впервые изучено взаимодействие метил- β -алкоксиэтилкетонов, формальдегида и хлоргидратов вторичных аминов. Выяснено, что при этом получают 1-диметиламинобутан-3-он, 2-диметиламинометил-1-бутен-3-он, 2-диметиламинометил-1-алкоксибутан-3-оны.

2. Показано, что алкоксикетоны участвуют в реакции аминометилирования не метильной, а метиленовой группой.

3. Доказано, что β -алкоксиаминокетоны, подобно β -алкоксикетонам, подвергаются аминолитису, давая диаминокетоны.

Ս. Հ. Վարդապետյան, Վ. Ն. Ժամադարյան և է. Գ. Մեսրոպյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում III. Մեթիլ-β-ալկոքսիէթիլկետոնների ամինամեթիլումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց է արված, որ վինիլացետիլենը սպիրտների ջրային լուծույթներում, սնդիկի ազերի առկայությամբ, 70—80°-ում հեշտությամբ ենթարկվում է հիդրատացման, Ուսուճասիրված են այդ ռեակցիայիով ստացվող ալկոքսիկետոնների միջանի փոխարկումները՝ կոնդենսումը ցիանալը ածանական թթվի և վինիլացետիլենի հետ, ամինուրիդը և ացիդուրիդը:

Ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք այդ կետոնների ամինամեթիլումը, Առաջին անգամ ուսուճասիրված է մեթիլ-β-ալկոքսիկետոնների, մրջնալեհիդի և ամինաքլորհիդրատների փոխադարձ ներգործության ռեակցիան: Պարզված է, որ այդ ռեակցիայի ընթացքում ստացվում են 1-դիմեթիլամինաբուտան-3-ոն, 2-դիմեթիլամինամեթիլ-1-բուտան-3-ոն, 2-դիմեթիլամինամեթիլ-1-ալկոքսիբուտան-3-ոն:

Ապացուցված է, որ ռեակցիայի մեջ է մտնում մեթիլ-β-ալկոքսիկետոնների ոչ թե մեթիլային, այլ մեթիլենային խումբը: Պարզված է, որ ռեակցիայի պայմանները թթվային լինելու պատճառով տեղի է ունենում ալկոքսի խմբի պոկում թե ալկոքսի կետոնից, թե ամինաալկոքսիկետոնից, ըստորում ալկոքսի կետոնից առաջացած մեթիլվինիլկետոն իրեն միացնելով դիմեթիլամինի մեկ մոլեկուլ, առաջացնում է մեթիլ-β-դիմեթիլամինաէթիլկետոն, իսկ ամինաալկոքսիկետոնից առաջանում է չհագեցած ամինակետոն:

Մշակված է ոչ սիմետրիկ տետրաալկիլդիամինակետոններ սինթեզելու մեթոդ:

Ապացուցված է, որ β-ալկոքսիամինակետոնները, նման β-ալկոքսիկետոններին, ենթարկվում են ամինուրիդի, տալով դիամինակետոններ:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 23, 1986 (1953).
2. С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян, Изв. АН АрмССР, VIII, № 2, 31 (1955).
3. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии, II, 963, 1953; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян и В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953. (1954).
4. С. А. Вартамян, Р. С. Гули-Кевхян, Изв. АН АрмССР, VII, 45, 61 (1954).
5. С. Mannich, Schütz, Arch. Pharm., 265, 684 (1927).
6. С. Mannich, Salzman, Ber., 72, 506 (1939); А. Т. Бабаян и А. Г. Терезян, ДАН АрмССР, 2, 105 (1948).
7. Н. М. Е. Cardwell, J. Chem. Soc., 1950, 1056.

Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

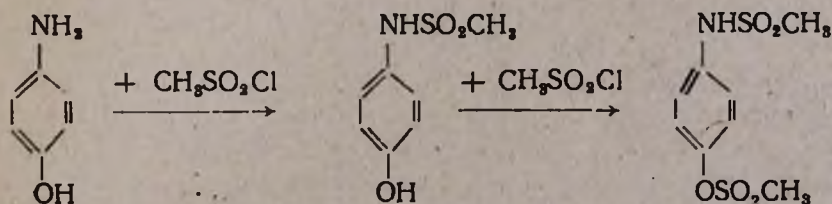
Реакция γ -хлоркротилсульfoxлорида с некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами

При взаимодействии галоидоангидридов сульфокислот с аммиаком, а также первичными и вторичными аминами, как известно, образуются амиды сульфокислот. Эта реакция, широко применявшаяся в ряду ароматических сульфокислот, относительно мало изучена в алифатическом ряду.

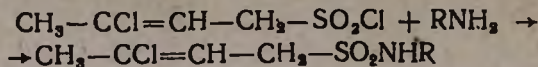
Ранее взаимодействием γ -хлоркротилсульfoxлорида с аммиаком, анилином и его ближайшими производными, нами были получены соответствующие сульфамиды [1].

Представляло интерес синтезировать и другие амиды γ -хлоркротилсульfoxлоридов с функциональными группами, содержащимися в молекулах биологически активных веществ, в частности фунгицидов. Для конденсации с γ -хлоркротилсульfoxлоридом были выбраны следующие амины: *n*-хлор-, *n*-бром-, *n*-нитро-, *o*- и *n*-окси-, *n*-тиоцианоанилин и бензидин.

А. Г. Косцовой была изучена реакция простейших алифатических сульфокислот с *n*-хлор-, *n*-нитро- [2], и *n*-оксианилином [3] и бензидином [4]. Ею было показано, что реакция с *n*-хлоранилином (в эфирном растворе) протекает так же легко, как и с анилином. При взаимодействии бензидина с алкансульfoxлоридами (в пиридине или абсолютном спирте) замещаются обе аминогруппы даже в том случае, когда бензидин берется в избытке. В случае *n*-оксианилина, когда сульфохлорид и анилин взяты в молекулярных соотношениях 1:2 (в ацетоне), вступает в реакцию только аминогруппа, с образованием *N*-*n*-оксисульфамида. *N*-*n*-оксифенилметилсульфамид получен и в пиридине Адамсом и Лукером [5]; ими же показано, что с избытком метансульfoxлорида и в более жестких условиях этот оксисульфамид реагирует дальше с метансульfoxлоридом, образуя соответствующий эфир:



Наши опыты показали, что аналогично протекает взаимодействие γ -хлоркротилсульфохлорида с указанными аминами, а также с *о*-окси- и *п*-броманилином:



В случае *п*-хлор- и *п*-броманилина соответствующий сульфамид получен как в пиридине, так и в эфире и ацетоне (48,3 и 32,4% выхода соответственно). В случае же *п*-нитро-, *о*- и *п*-оксианилина и бензидина реакция идет только в пиридине. Соответствующие сульфамиды: *N*-*п*-нитрофенил-, *N*-*о* и *п*-оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид и *N*,*N'*-ди-(γ -хлоркротилсульфо)-бензидин получены с выходами 45,4, 9,6, 38,4 и 26% соответственно.

Получить из *п*-тиоцианоанилина соответствующий сульфамид не удалось; продукт реакции (проводимой в различных условиях) полностью осмолялся. Безуспешными были и попытки получить этот сульфамид иным путем—роданированием ранее описанного *N*-фенил- γ -хлоркротилсульфамида [1] по прописи, предложенной для роданирования анилина [6]. Ни в метаноле, ни в уксусной кислоте роданирование *N*-фенил- γ -хлоркротилсульфамида не имело места.

Ранее было показано [1], что при взаимодействии концентрированной серной кислоты с γ -хлоркротилсульфамидом и некоторыми его *N*-арилзамещенными первичный продукт сернокислотного гидролиза—кетосульфамид подвергается расщеплению с образованием метилвинилкетона, двуокиси серы и исходного амина. Также ведут себя и описанные в настоящей статье сульфамиды, что было установлено по выделению двуокиси серы при их взаимодействии с концентрированной серной кислотой.

Экспериментальная часть

***N*-*п*-Хлорфенил- γ -хлоркротилсульфамид.** Смесь 3,8 г γ -хлоркротилсульфохлорида [7], 5 г *п*-хлоранилина и 50 мл эфира кипятилась на водяной бане в течение 1,5 часа. Эфирный раствор отфильтровывался, фильтрат выпаривался, остаток обрабатывался избытком 5%-ного водного раствора едкого натра. Щелочной раствор отфильтровывался, сульфамид осаждался разбавленной серной кислотой; осадок отсасывался, промывался водой и сушился на воздухе. Вес—2,75 г (48,3% от теории, считая на сульфохлорид). Кристаллы желтоватого цвета с т. пл. 60—61° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 25,68; S 11,86.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{NCl}_2$. Вычислено %: Cl 25,36; S 11,42.

***N*-*п*-Бромфенил- γ -хлоркротилсульфамид.** Смесь 3,6 г γ -хлоркротилсульфохлорида, 7 г *п*-броманилина и 25 мл ацетона кипятилась на водяной бане в течение 1,5 ч. Реакционная смесь отфильтровывалась, фильтрат разбавлялся водой. Выпавший при этом сырой продукт реакции очищался как в предыдущем случае. Получено 2 г суль-

фамида (32,4% от теории). Кристаллы желтоватого цвета, с т. пл. 0—71° (из водного метанола).

Найдено %: S 9,79.

$C_{10}H_{11}SO_2NClBr$. Вычислено %: S 9,86.

N-n-Нитрофенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 5 г γ -хлоркротилсульфохлорида, 3,6 г *n*-нитроанилина и 20 мл пиридина нагревалась на водяной бане при 30—45° в течение 1,5 часа, после чего ставлялась на сутки при комнатной температуре. Реакционная смесь разбавлялась водой, и сырой сульфамид очищался растворением в щелочи и осаждением кислотой, как описано выше. Получено 3,5 сульфамида (45,4% от теории). Кристаллы розового цвета; т. пл. 135—136° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 12,18; S 11,33.

$C_{10}H_{11}SO_4N_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,22; S 11,01.

N-n-Оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 3,8 г сульфохлорида, 4,3 г *n*-оксианилина и 50 мл ацетона кипятилась на водяной бане в течение 1 ч., затем разбавлялась водой; после обычной обработки сырого продукта реакции получено 2 г сульфамида (38,4 % от теории). Кристаллы желтоватого цвета, темнеющие при стоянии; плавятся с разложением при 135° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 13,69; S 12,63.

$C_{10}H_{11}SO_3NCl$. Вычислено %: Cl 13,57; S 12,23.

N-o-Оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 3,8 г сульфохлорида, 2,15 г *o*-оксанилина и 30 мл пиридина оставлялась при комнатной температуре в течение суток. Продукт реакции обрабатывался как в предыдущем опыте. Получено 0,5 г сульфамида (9,6% от теории). Светло-желтые иглы с т. пл. 85° (из воды).

Найдено %: Cl 13,74; S 12,19.

$C_{10}H_{11}SO_3NCl$. Вычислено %: Cl 13,57; S 12,23.

N, N'-Ди (γ -хлоркротилсульфо)-бензидин. Смесь 3,6 г сульфохлорида, 1,8 г бензидаина и 25 мл пиридина нагрета на водяной бане при 60—70° в течение 1,5 часа, после чего оставлена при комнатной температуре на сутки. Реакционная смесь разбавлена водой. Выпавший осадок обработан щелочью и продукт реакции осажден кислотой как обычно. В отличие от остальных случаев этот продукт неполностью растворялся в ацетоне. Ацетоновый раствор был отфильтрован и разбавлен водой. Выпали кристаллы желто-оранжевого цвета. Вес 1,2 г (26% от теории); т. пл. 22°.

Найдено %: Cl 14,22; S 12,96.

$C_{20}H_{22}S_2O_4N_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 14,52; S 13,09.

Сернокислотный гидролиз полученных сульфамидов проводился в условиях, описанных ранее [1]. К 0,5—1 г сульфамида прибавлялось по каплям 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Выходящие газы пропускались через водный раствор иода (+KJ). Во всех случаях раствор иода обесцвечивался и приобретал характерный запах двуокиси серы.

Выводы

Взаимодействием γ -хлоркротилсульфохлаорида с *n*-хлор-, *n*-бром-, *n*-нитро- и *o*- и *n*-оксанилином и бензидином получены соответствующие сульфамиды. Все полученные сульфамиды при действии концентрированной серной кислоты расщепляются с выделением двуокиси серы.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Поступило 23 III 1956.

Հ. Յ. Եսայան, Ա. Գ. Վարդանյան

γ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՍՈՒԼՖԱՔԼՈՐԻԴԻ ՌԵԿՏԻՄԱՆ ԿՈՐԻՋՈՒՄ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ինչպես հայտնի է, սուլֆաքլորիդների և ամինների լիոսադարձ ներգործությամբ ստացվում են համապատասխան N-տեղակալված սուլֆամիդները: Այս ոեակցիան լայն կերպով կիրառվել է արոմատիկ սուլֆաթթուների և համեմատաբար քիչ՝ ալիֆատիկ սուլֆաթթուների դեպքում:

Նախորդ աշխատության մեջ նկարագրել էինք γ -քլորկրոտիլսուլֆաքլորիդի ոեակցիան ամոնիակի, անիլինի և վերջինիս մի շարք հոմոլոգների հետ: Ներկա աշխատության մեջ ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ ոեակցիան տեղի է ունենում նաև այնպիսի արոմատիկ ամինների հետ, որոնք կորիզում տեղակալված են տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով: γ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի հետ ալ-քլոր-, ալ-բրոմ-, ալ-նիտրո-, *o*- և ալ-օքսիանիլինի ու բենզիդինի փոխադարձ ներգործությամբ՝ ստացել ենք համապատասխան N-տեղակալված սուլֆամիդները:

Այսպիսով պարզել ենք, որ *o*- և ալ-օքսիանիլինի դեպքում γ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի հետ ոեակցիայի մեջ է մտնում ոչ թե հիդրօքսիլը, այլ ամինախումբը: Բենզիդինի դեպքում երկու ամինախմբերն էլ մասնակցում են ոեակցիային:

Ցույց ենք տվել, որ ստացված γ -քլորկրոտիլսուլֆամիդները, նախորդ աշխատության մեջ նկարագրված նույն շարքի միացությունների նման, խիտ ծծմբական թթվի ներգործությամբ ճեղքվում են, առաջացնելով ծծմբի դիօքսիդ, մեթիլվինիլկետոն և ելանյութ ամինը:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян, Изв. АН Армянской ССР IX, № 2, 31 (1956).
2. А. Г. Косцова, ЖОХ 24, 618 (1954).
3. А. Г. Косцова, ЖОХ 23, 610 (1953).
4. А. Г. Косцова, ЖОХ 22, 1428 (1952).
5. R. Adams, J. H. Looker, J. Am. Chem. Soc., 73, 1145 (1951).
6. Н. Р. Кауфман, Бер., 62, 390 (1929).
7. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, VI, № 5—6, 107 (1953).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Անօրգանական եւ անօրգանական քիմիա

Գ. Գ. Ուրազով և Ռ. Ս. Միխրայան—Ամոնիակի ջրային լուծույթներում ցինկի հալոգենիդների, սուլֆատի և նիտրատի ռեակցիաների ուսումնասիրությունը՝ չափորոշում 1	3
Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Սայադյան—Նեֆելինային կոնցենտրատի քիմիական (հիմնային) ակտիվացման և կրաքարի հետ նրա բովանդակության պրոցեսի ուսումնասիրությունը՝ չափորոշում 1. Նեֆելինային կոնցենտրատի հիմնային մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը	21
Ա. Վ. Աբրահամյան—Հալված ապակեման և վերաբյուրեղացում բազալի ֆեդիկա-քիմիական հասկացությունների ուսումնասիրությունը՝ չափորոշում IV. Բազալ-աի վերաբյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը՝ թերմոգրաֆիկ եզա-նակով և տեսակարար կշիռներ փոփոխությունների չափման միջոցով . . .	37
Օրգանական քիմիա	
Վ. Վ. Դովալյան—Քլորոմեթիլման ռեակցիայի կիրառումը ացետալդեհիդի և ֆորմալդեհիդի էսթերի ա-ալիլիզացիայի նկատմամբ	47
Վ. Գ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քեփյան, Լ. Խ. Ֆրեյդլին և Բ. Գ. Պոլկովնիկով—Թեթ-լոսպատեությունների և նրա ածանցյալների հեղուկում կմախքավոր նեֆելի հա-տալիզացիայի վրա	55
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամանյան և Է. Գ. Մեթոդյան—Մեթիլ-β-ալիֆատիկ-թիլիզացիայի ամինամեթիլումը	65
Հ. Տ. Ստայան և Ա. Գ. Վարդանյան—Քլորոֆորմիլիզացիայի ռեակցիան կոռ-դում տեղադրված մի քանի արոմատիկ ամինների հետ	71

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Неорганическая и аналитическая химия

Գ. Գ. Ուրազով և Բ. Ս. Միխրայան—Изучение взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах. Сообщение I	3
Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Սայադյան—Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Сообщение I. Исследование процесса щелочной обработки нефелинового концентрата	21
Ա. Վ. Աբրահամյան—Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта. Сообщение IV. Исследование процесса перекристаллизации базальта термографическим методом и путем изменения удельных весов	37

Органическая химия

Վ. Վ. Վովալյան—Применение реакции хлорметилирования к α-алкилпроизводным ацетоуксусного эфира	47
Վ. Գ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քեփյան, Լ. Խ. Ֆրեյդլին և Բ. Գ. Պոլկովնիկով—Гидрирование циклооктатетраена и его производных на скелетном никелевом катализаторе	55
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամանյան և Է. Գ. Մեթոդյան—Химия винилацетилена. Сообщение III. Амнометилирование метил-β-алкоксиэтилкетон	65
Հ. Տ. Ստայան և Ա. Գ. Վարդանյան—Реакция γ-хлоркротилсульфохлаорида с некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами	71