

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 230

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

XIII

Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 230 1965

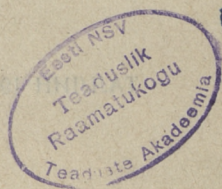
УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XIII

ТАЛЛИН 1965

СОДЕРЖАНИЕ

1. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Изучение структуры керогена горючих сланцев, методом дегидрогенизации серой. Сообщение 3. Дегидрогенизация керогенов сланцев Кашпирского, Ухтинского и Кендерлыкского месторождений. Элементарная сера в горючих сланцах	3
2. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. О содержании в керогенах некоторых горючих сланцев гидроароматического водорода повышенной лабильности	13
3. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Определение сопряженных двойных связей в керогенах некоторых горючих сланцев СССР	23
4. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Исследование гидроксильных групп керогена сланца-кукерсита	33
5. Х. В. Липпмаа. Аналитическое применение донор-акцепторных комплексов кислородных соединений. I	43
6. А. Я. Аарна, Е. Б. Карьяма. Криоскопическое определение молекулярного веса двухатомных фенолов	57
7. Х. В. Липпмаа. Аналитическое применение донор-акцепторных комплексов кислородных соединений. II	61
8. Х. Я. Киппер, Х. Т. Раудсепп. Исследование синтеза и свойств оксибензофуранов. Сообщение II	67
9. Х. Я. Киппер, И. Р. Клесмент, С. Я. Салусте, О. Г. Эйзен, Х. Т. Раудсепп. Исследование синтеза и свойств оксибензофуранов. Сообщение III. Хроматографическое разделение оксибензофуранов	77
✓ 10. Л. П. Аарет, Я. Я. Ансо, М. А. Вейдерма, Ю. К. Трууза. Исследование процесса вызревания простого суперфосфата	87
✓ 11. М. А. Вейдерма. Результаты и задачи исследовательских работ по изучению свойств и процессов переработки оболочных фосфоритов	95
12. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Исследование фотоэлектрических свойств поликристаллического сульфида кадмия, легированного медью и хлором	101
13. П. Л. Кукк. Исследование токового шума и пороговой чувствительности поликристаллических сернисто-кадмиевых фотоспротивлений	109
14. П. Л. Кукк. Исследование шума в поликристаллическом сульфиде кадмия зондовым методом	125



Er. 7222

УДК 662. 67. 094. 18:546. 22. 541. 6

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СЕРОЙ

(Сообщение 3)

Дегидрогенизация керогенов сланцев Кашпирского, Ухтинского и Кендерлыкского месторождений. Элементарная сера в горючих сланцах

Исходя из результатов опытов по окислению керогена кашпирского сланца [1, 2, 3], можно полагать, что в нем содержится некоторое количество конденсированных или алкил-замещенных ароматических структур, а поэтому вероятно также наличие гидроароматических циклов. Относительно ухтинского и кендерлыкского сланцев такие данные отсутствуют.

В опытах использовали концентраты кашпирского (шахта № 3, 1 пачка) и ухтинского (район р. Айювы, слой J₃, Нижний Волжский ярус) сланцев, приготовленные многократным центрифугированием размолотых до 0,100 мм и обработанных 5%-ной уксусной кислотой сланцев из растворов хлористого цинка в сочетании с отмучиванием глинистых компонентов [4]. Выход беззольного вещества кашпирского сланца составил 89%, ухтинского — 85%. Проба кендерлыкского сланца была отобрана из более крупной партии, доставленной на Сланце-перерабатывающий комбинат им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве для опытной переработки [5]. Вследствие преимущественно глинистого характера минерального материала и тесной ассоциированности минерального и органического составляющих этого сланца удовлетворительной степени его обогащения достичь не удалось. Использованный концентрат был приготовлен двукратным центрифугированием размолотого до 0,100 мм и обработанного 5%-ной уксусной кислотой сланца из водного раствора хлористого цинка плотностью 1700 кг/м³. Выход керогена составил 90%. Характеристика исходных сланцев и полученных концентратов приведена в таблице 1. Содержание конституционной влаги вычислялось по ме-

тоду В. С. Крыма [6], а содержание органической массы — по формуле (обозначения по табл. 1):

$$O^c = 100 - A^c - W_m^c - CO_2^c_{\text{мин}} - 0,625S_K^c + 2,5(S_A^c - S_{CT}^c).$$

Элементарный состав керогенов рассчитывался по данным элементарного анализа концентратов с введением поправок на содержание органической массы, гигроскопической и конституционной влаги и минеральной углекислоты.

Методика опытов дегидрогенизации серой описана нами ранее [7, 8]. Продолжительность обработки керогенов серой определялась по аналогии с предыдущими опытами [8] и ви-

Таблица 1

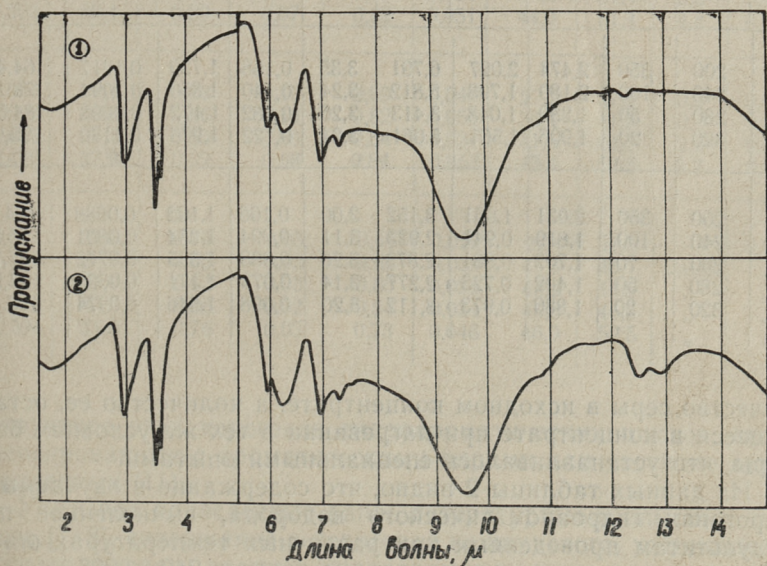
Характеристика исходных сланцев и их концентратов

№№ пп	Показатели	Месторождение					
		Кашпирское		Ухтинское		Кендерльское	
		Сланец	Концентрат	Сланец	Концентрат	Сланец	Концентрат
1	Влажность, W^a %	4,12	1,96	3,76	1,82	0,72	0,67
	На сухое вещество:						
2	Зола, A^c , %	47,25	12,09	48,30	16,01	80,63	43,76
3	Минеральная CO_2^c , %	17,21	0,22	11,96	0,25	3,98	0,17
4	Серa общая, $S^c_{\text{общ.}}$, %	6,38	10,26	5,12	8,23	0,98	1,52
	колчеданная, S_K^c , %	1,33	0,28	0,90	0,48	0,69	0,58
	сульфатная, S_{CT}^c , %	0,25	0,07	0,32	0,09	0,12	0,01
	сульфатная золы, S_A^c , %	3,21	0,03	2,51	0,06	0,16	0,04
5	Экстрагируемое соляной кислотой железо, $Fe_2O_3^c$, %	1,04	0,51	0,89	0,63	3,68	2,36
6	Вода кристаллогидратов, W_m^c , %	1,42	1,07	2,43	1,45	7,04	4,03
7	Органическая масса, O^c , %	40,69	86,35	42,22	81,92	8,02	51,75
8	Элементарный состав керогена концентратов, %						
	C^0	66,03		68,63		81,54	
	H^0	7,67		7,79		10,04	
	S^0	11,48		9,35		1,80	
	N^0	0,96		1,38		1,77	
	+	13,86		12,85		4,85	

¹ Содержание хлора во всех концентратах в пределах погрешности определения по Принсгейму.

зуально по прекращению выделения сероводорода. Результаты опытов приведены в таблице 2. Из данных таблицы 2 явствует, что при термической обработке без добавления серы даже высокосернистые сланцы теряют в примененных условиях в виде сероводорода небольшую часть водорода керогенов. Поэтому соответствующую поправку не вводили, тем более, что выделение сероводорода разложения может быть также связано с дегидрогенизацией гидроароматических циклов. При этом, однако, данные о выделении сероводорода из кашпирского сланца уже при 200°C подтверждают соответствующие наблюдения И. К. Илларионова [9] и расходятся с данными о том, что сероводород появляется в газах термического разложения кашпирского сланца лишь при 300°C [10].

С другой стороны, керогены кашпирского и ухтинского сланцев теряют при низкотемпературном разложении заметную часть серы и поэтому, в отличие от опытов с керогеном кукурсита, для введения поправки на химически связанную серу от всей серы дегидрированного остатка вычитали не ко-



Фиг. 1. Инфракрасные спектры концентратов кашпирского и ухтинского горючих сланцев:

- 1 — концентрат кашпирского сланца;
- 2 — концентрат ухтинского сланца.

Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках из бромистого калия с применением призм из фтористого лития и хлористого натрия

Дегидрогенизация серой керогенов горючих сланцев Кашпирского,

Исследуемый сланец	Условия опыта		Навеска концентрата сланца (сухого), г	Керогена в навеске, г	Навеска серы, г	Весовое соотношение кероген : сера = 1:	Водорода в керогене, г	Выделилось сероводорода, г	Выделилось водорода в виде сероводорода	
	°С	час							г	% на водород керогена
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кашпирский	200	350	2,466	2,129	6,853	3,22	0,163	1,808	0,1070	65,6
	240	100	2,910	2,513	7,964	3,17	0,193	2,327	0,1377	71,3
	260	70	2,175	1,878	6,252	3,33	0,144	1,790	0,1059	73,5
	280	50	2,153	1,859	6,016	3,24	0,143	2,157	0,1276	89,2
	320	20	1,753	1,514	4,811	3,18	0,116	1,871	0,1107	95,4
Ухтинский	200	350	2,474	2,027	6,791	3,35	0,158	1,720	0,1017	64,4
	240	100	2,189	1,793	5,812	3,24	0,140	1,850	0,1094	78,1
	280	50	1,280	1,048	3,413	3,26	0,082	1,172	0,0693	84,5
	320	20	1,906	1,561	5,061	3,24	0,122	1,978	0,1170	95,9
Кендерлыкский	200	350	2,031	1,051	3,152	3,00	0,106	1,163	0,0688	64,9
	240	100	1,819	0,941	2,923	3,11	0,094	1,354	0,0801	85,2
	260	70	1,702	0,881	2,873	3,26	0,088	1,305	0,0772	87,7
	280	50	1,402	0,725	2,277	3,14	0,073	1,171	0,0693	94,9
	320	20	1,880	0,973	3,112	3,20	0,098	1,646	0,0974	99,4

личество серы в исходном концентрате, а количество ее, остающееся в концентрате при нагревании в тех же условиях без серы, что устанавливалось специальными опытами.

Из данных таблицы 2 видно, что содержание в изучаемых керогенах гидроароматического водорода, вычисленное по результатам проведенных при различных температурах опытов, сравнительно постоянно для температур 240—260°.

То же наблюдалось и при дегидрогенизации кукурсита [8]. Характерно, что керогены исследовавшихся сланцев, в особенности кашпирского, интенсивно реагируют с серой уже при 200°С и дегидрируются при этом почти в той же мере, как при 240 и 260°С, что, по нашему мнению, свидетельствует о большем, по сравнению с керогеном кукурсита, удельном весе в

Таблица 2

Ухтинского и Кендерлыкского месторождений

Освобожденный от несвязанной серы остаток, г	Содержание серы в остатке		Распределение серы остатка		Соответствующее присоединившейся сере количество водорода		Водорода керогена выделилось при ароматизации, %	Сравнительные опыты без серы		
	%	г	первичная, г	присоединившаяся, г	г	% на водород керогена		Водорода выделилось в виде сероводорода, %	Серы в остатке на 1 г исходного концентрата, г	
									20	21
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
2,818	36,4	1,03	0,21	0,82	0,051	31,3	34,3	0,7	0,087	
3,503	38,3	1,34	0,23	1,11	0,070	36,3	35,0	1,2	0,079	
2,644	38,1	1,01	0,15	0,86	0,054	37,5	36,0	2,3	0,069	
2,557	38,2	0,98	0,12	0,86	0,054	37,8	51,4	3,5	0,054	
2,263	39,4	0,89	0,07	0,82	0,051	44,0	51,4	4,8	0,042	
2,804	31,2	0,88	0,19	0,69	0,043	27,2	37,2	0,5	0,075	
2,697	35,6	0,96	0,14	0,82	0,051	36,4	41,7	0,9	0,064	
1,639	36,7	0,60	0,06	0,54	0,034	41,5	43,0	2,9	0,049	
2,426	37,9	0,92	0,08	0,84	0,053	43,4	52,5	3,7	0,043	
2,081	23,5	0,49	0,03	0,46	0,029	27,4	37,5	—	0,015	
2,368	27,3	0,65	0,03	0,62	0,039	41,5	43,7	следы	„	
2,324	27,0	0,63	0,03	0,60	0,038	43,2	44,5	„	„	
1,849	30,3	0,56	0,02	0,54	0,034	46,6	48,3	„	„	
2,394	31,8	0,76	0,03	0,73	0,046	46,9	52,5	„	„	

структуре этих керогенов гидроароматических циклов, сконденсированных с ароматическими ядрами или частично ненасыщенных [11].

Учитывая приведенные ранее литературные и опытные данные [7, 8], содержание в керогенах кашпирского, ухтинского и кендерлыкского сланцев гидроароматического водорода (без поправки на реакцию длинных алифатических цепей с серой) можно оценить соответственно в 35, 42 и 45% на водород керогенов.

Исходя из данных о количестве и составе карбоновых кислот, полученных при окислении керогенов кашпирского [2, 3] и кендерлыкского [12, 13] сланцев, содержание в этих керогенах длинных (более шести атомов углерода) алифатических

цепей можно ориентировочно принять равным соответственно 10—15% и 15—20% на углерод керогенов. По ухтинскому сланцу аналогичные сведения отсутствуют, но принимая во внимание одинаковый геологический возраст, близость элементарных составов и подобие инфракрасных спектров (фиг. 1) кашпирского и ухтинского сланцев, содержание в керогене последнего длинных алифатических цепей можно также оценить в 10—15% на углерод керогена. Данные о содержании в исследовавшихся керогенах гидроароматических структурных элементов, полученные после введения поправки на реакцию алифатических цепей с серой [7, 8], приведены в таблице 3.

Для сравнения приведены данные о выходе смолы полукоксования из указанных керогенов и керогена кукурсита.

Таблица 3
Содержание в керогенах гидроароматических структурных элементов

Месторождение горючего сланца	Содержание гидроароматических циклов, %		Выход смолы полукоксования в алюминиевой реторте, % на кероген
	по углероду керогена	по водороду керогена, не менее	
Кашпирское	42—45	30—32	38
Ухтинское	49—52	36—38	45
Кендерлыкское	55—58	37—39	56
Прибалтийское	58—63	39—42	67

Представленные данные свидетельствуют о том, что установленное для каменных углей примерное соответствие содержания в топливе гидроароматических циклов выходу из него смолы полукоксования [14, 15] выполняется и в случае керогенов исследовавшихся сланцев.

В связи с изучением взаимодействия керогенов с элементарной серой были проведены опыты по определению содержания последней в горючих сланцах. Обнаружение элементарной серы в каменных углях [16—18] и сапропелях [19] свидетельствует в пользу гипотезы об элементарной сере как одном из основных источников образования вторичной органической серы каменных углей [17, 18].

Аналізу подвергли образцы кашпирского, ухтинского и кендерлыкского сланцев, характеристика которых приведена в таблице 1, и пробу кукурсита со следующими показателями: влажность — 2,17%; на сухое вещество, в %; зола — 46,27;

минеральная углекислота — 15,63; органическая масса (испр.) — 39,55; общая сера — 2,18; органическая сера — 0,72.

Определение элементарной серы проводили сульфитным методом [18, 20—22], применявшимся также при анализе каменных углей.

Навеску сланца (7—10 г), размолотого до 0,06—0,10 мм, кипятили с 50 мл 5%-ного водного раствора сульфита натрия; по окончании опыта раствор отфильтровывали, добавляли к нему 20 мл 36%-ного водного раствора формальдегида и 15 мл ледяной уксусной кислоты и титровали образовавшийся тиосульфат 0,05 н раствором иода.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4
Определение содержания элементарной серы в горючих сланцах (в %)

	Месторождение горючего сланца	Продолжительность обработки, час			
		1	2	4	6
1	Кашпирское	0,040	0,047	0,050	0,052
2	Ухтинское	0,048	0,052	0,057	0,064
3	Кендерлыкское	0,004	0,005	0,005	0,005
4	Прибалтийское	0,002	0,004	0,005	0,006

В таблице 5 сопоставлены данные о содержании в изучавшихся сланцах элементарной и органической серы, указывающие на явную взаимозависимость этих величин.

Таблица 5
Сопоставление данных о содержании в горючих сланцах элементарной и органической серы

	Месторождение горючего сланца	Содержание органической серы, % на сланец	Найденное содержание элементарной серы, %	
			на сланец	на органическую серу сланца
1	Кашпирское	4,80	0,052	1,1
2	Ухтинское	3,90	0,064	1,6
3	Кендерлыкское	0,93	0,005	0,5
4	Прибалтийское	0,72	0,006	0,8

Элементарная сера изучавшихся сланцев, как и свободная сера каменных углей [17, 18], представлена, по-видимому, пре-

имущественно аморфной разновидностью S_{μ} , обычно образующейся в результате химических реакций в растворах, так как качественные реакции на растворимую в органических растворителях кристаллическую модификацию S_{λ} при помощи пиперидина [23] и медной пластинки [21] дали отрицательные результаты.

Активное взаимодействие керогенов исследовавшихся горючих сланцев с элементарной серой, зависимость содержания элементарной серы от количества органической серы и вероятная принадлежность свободной серы сланцев к аморфной модификации свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что гипотеза о роли элементарной серы в происхождении вторичной органической серы каменных углей может быть распространена и на горючие сланцы.

Выводы

1. Методом дегидрогенизации серой установлено, что вероятными пределами содержания в керогенах кашпирского, ухтинского и кендерлыкского горючих сланцев гидроароматических структурных элементов являются соответственно 42—45%, 49—52% и 55—58% по углероду керогенов.

2. Высказано предположение, что значительная часть гидроароматических циклов в керогенах изучавшихся сланцев, особенно кашпирского, частично дегидрирована или сконденсирована с ароматическими ядрами.

3. Определено содержание элементарной серы в горючих сланцах Кашпирского, Ухтинского, Кендерлыкского и Прибалтийского месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ланин, М. В. Пронина. Изв. АН СССР, 1944, № 10/11, стр. 745.
2. В. А. Проскуряков, В. И. Яковлев, В. М. Потехин. Труды ВНИИТ, вып. 12, стр. 11 (1963).
3. В. И. Яковлев. Окисление волжских сланцев кислородом воздуха. Автореферат. Ленинград, 1964.
4. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 215, стр. 3 (1964).
5. К. Хельп, Н. Серебрянников, В. Ефимов. Бюл. научно-тех. инф. «Горючие сланцы», 1963, № 1—2, стр. 9.
6. Т. А. Зикеев, А. И. Карелин. Анализ энергетического топлива. Госэнергоиздат, М.,-Л., 1948.
7. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 228, стр. 9, (1965).
8. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 228, стр. 27, (1965).
9. И. К. Илларионов. Изв. высш. учебн. заведений. Геол. и разведка. 1961, № 7, стр. 104—9.
10. А. В. Кожевников. Горючие сланцы, ч. II. Изд. «Научная литература», Тарту, 1947.
11. P. A. Plattner. Derhydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen, «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», Berlin, 1944.
12. В. А. Проскуряков, Г. В. Брой-Каррэ. Труды ВНИИТ, вып. 12, стр. 5 (1963).
13. В. А. Проскуряков, Н. А. Емельянова, Е. Н. Новожилов. Ленинградский технол. ин-т им. Ленсовета. Работы в области химии и технологии топлива. Вып. 63, стр. 45 (1964).
14. B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, S. S. Chowdury, A. Lahiri. Proceedings of the Symposium on the Nature of Coal, Jeal-goga, India, 1959, p. 219.
15. B. K. Mazumdar, S. K. Chakkrabartty, A. Lahiri. Fuel, 38, 112 (1959)
16. А. З. Юровский, В. С. Каминский, А. Л. Рубинштейн. Химия и технология топлива и масел, 1957, № 7, стр. 20.
17. В. С. Каминский, А. Л. Рубинштейн, А. З. Юровский. Сб. «Генезис твердых горючих ископаемых», Москва, 1959, стр. 344.
18. А. З. Юровский. Сера каменных углей. Изд. АН СССР, 1960.
19. Е. М. Титов. Труды Лаборатории сапропелевых отложений, Институт Леса, 1951, № 5, стр. 127.
20. В. Болотников, В. Гуров. Журнал резиновой промышленности, 10, 61 (1933).
21. H. E. Morris. R. E. Lacombe, W. H. Lane. Anal. Chem., 20, 1037 (1948).
22. A. R. Vasudeva Murthy. V. R. Bao, Satyanarayana. J. Scient. and Ind. Res., BC 18, № 1, стр. В 40 (1959); РЖХ, 34531 (1960).
23. W. Schneider. Arch. Pharmazie, 289/61, 299 (1956).

УДК 662.67:541.6

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

О СОДЕРЖАНИИ В КЕРОГЕНАХ НЕКОТОРЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ГИДРОАРОМАТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА ПОВЫШЕННОЙ ЛАБИЛЬНОСТИ

1. Дегидрогенизация при помощи п-бензохинона

Опыты по дегидрогенизации элементарной серой [1, 2] дают представление об общем содержании в керогенах гидроароматических циклов, однако не характеризуют форм связи этих циклов между собой и с другими структурными составляющими, в частности с ароматическими ядрами. При дегидрогенизации серой были получены лишь косвенные свидетельства о содержании в керогенах кашпирского и ухтинского сланцев гидроароматических группировок, сконденсированных с ароматическими циклами или частично дегидрированных [2]. Исходя из представления о некотором содержании в керогене кукуерсита ароматических ядер [3—5], вполне возможно наличие в нем смешанных нафтно-ароматических систем.

Для установления содержания подвижного водорода гидроароматических циклов, сконденсированных с ароматическими ядрами, в керогенах горючих сланцев Прибалтийского, Кашпирского и Ухтинского месторождений применяли метод дегидрогенизации п-бензохиноном. п-Бензохинон не взаимодействует с насыщенными циклами, но дегидрирует гидроароматические циклы, сконденсированные с ароматическими ядрами [6—8].

В опытах исходили из концентратов, приготовленных центрифугированием размолотых до 0,10—0,06 мм сланцев Прибалтийского, Кашпирского (1 пачка) и Ухтинского (район г. Айювы, слой J₃) месторождений из растворов неорганических солей [9]. Выход беззольного вещества составил соответственно 87, 89 и 85 %.

Характеристика полученных концентратов приведена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика исходных концентратов

Месторождение сланца	Влага, %	На сухое вещество, %			Элементарный состав керогенов, %				
		Зола А ^c	Минер. СО ₂ ^c	Органич. масса О ^c	С ^o	Н ^o	S ^o	N ^o	O ^o +Cl ^o
Прибалтийское . . .	0,54	5,08	0,47	94,45	77,41	9,57	1,51	0,17	11,34
Кашпирское . . .	1,96	12,09	0,22	86,35	66,03	7,67	11,48	0,96	13,86
Ухтинское . . .	1,82	16,01	0,25	81,92	68,63	7,79	9,35	1,38	12,85

Примечание. Вследствие низкой зольности концентрата кукурсита содержание в нем органического вещества вычисляли по формуле $O^c = 100 - A^c - CO_2^c$, при характеристике же концентратов кашпирского и ухтинского сланцев учитывали также содержание воды кристаллогидратов и разновидностей серы [10].

Для проведения опыта к навеске концентрата керогена (0,4—0,6 г) в стеклянной ампуле прибавляли 20 мл 4%-ного раствора *n*-бензохинона в очищенном от перекисей диоксидом, ампулу запаивали, помещали в пробирочный автоклав и ставили в термостат. Реакцию проводили при 150°C. По окончании опыта твердый продукт отфильтровывали, промывали диоксидом и водой и в ряде случаев высушивали для определения прироста в весе. Объем фильтрата доводили в мерной колбе до 250 мл дистиллированной водой. В 25 миллилитрах полученного раствора определяли содержание *n*-бензохинона иодометрически, а в другой аликвотной части — суммарное содержание хинона и гидрохинона также иодометрически после окисления гидрохинона в хинон гексацианоферратом (III) калия [11]; по разности находили количество образовавшегося гидрохинона. Количеству присоединившегося к керогену хинона определяли, вычитая из количества *n*-бензохинона в исходном реагенте суммарное количество хинона и гидрохинона в реагенте после опыта. Контрольные опыты показали, что диоксид в примененных условиях инертен по отношению к *n*-бензохинону.

Поскольку *n*-бензохинон может взаимодействовать с фенольными гидроксильными группами [7], аналогичные опыты были проведены также с ацетилованными керогенами.

Результаты опытов с керогеном кукурсита приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что при дегидрогенизации исходного керогена *n*-бензохиноном на 1 г керо-

Показатели	Исходный кероген										Ацелированный кероген													
	Продолжительность реакции, час																							
	2	4	8	12	16	20	2	4	8	12	16	20	2	4	8	12	16	20						
Выделилось гидрохинона, $мжв/г$ на сухой концентрат на исходный кероген	1,73	2,85	4,49	5,57	6,11	6,28	1,49	2,35	3,10	3,46	3,64	3,62	1,83	3,02	4,75	5,90	6,47	6,65	1,70	2,68	3,53	3,94	4,15	4,12
	1,32	1,95	2,29	2,48	2,60	2,64	0,57	0,89	1,10	1,33	1,45	1,46	1,40	2,06	2,42	2,63	2,75	2,80	0,65	1,01	1,25	1,51	1,65	1,66
Присоединилось п-бензохинона, $мжв/г$ на сухой концентрат на исходный кероген																								
Вес продукта реакции, % от веса исходного концентрата	105	108	111	111	112	112	101	102	104	106	106	107												

Примечание. Вес концентрата увеличился при ацелировании на 7,31%.

гена выделяется около 7 миллиэквивалентов гидрохинона, при дегидрогенизации же ацетилованного керогена — около 4 миллиэквивалентов. Частично эта разница может быть обусловлена реакцией гидроксильных групп керогена с хиноном, частично — создаваемыми ацетильными группами пространственными препятствиями, роль которых, учитывая бимолекулярный механизм реакции [6], может быть значительной, однако наиболее вероятно, что часть подвижного водорода керогена выделяется уже при ацелировании в присутствии пиридина.

Действительно, при кипячении концентрата керогена ($C^c = 73,26\%$, $H^c = 9,04\%$) в пиридине в течение 25 часов в раствор перешло 0,74% вещества; нерастворимый остаток, высушенный в атмосфере азота, имел состав: $C^c = 73,96\%$, $H^c = 8,80\%$, т. е. кероген потерял при экстрагировании 3,4% водорода, только небольшая часть которого может принадлежать экстракту, остальная же выделилась, очевидно, в результате дегидрогенизации.

Учитывая вышесказанное, содержание в керогене кукурсита лабильного, извлекаемого *n*-бензохиноном водорода можно оценить в 5—6% на водород керогена, что соответствует 7—9% углерода керогена в активированных гидроароматических группировках. Принимая за основу расчета в качестве гипотетической структуру тетралина, получим, что в таком случае 18—22% углерода керогена входит в смешанные нафтенно-ароматические конденсированные системы.

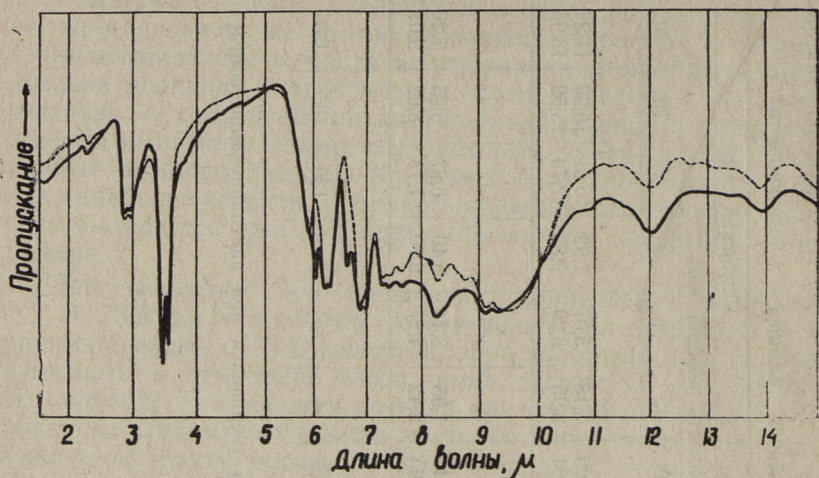
Из таблицы 2 явствует, что дегидрогенизация *n*-бензохиноном сопровождается присоединением хинона к керогену. Из инфракрасного спектра дегидрированного керогена (фиг. 1) видно, что это не адсорбция хинона керогеном, так как в спектре нет ряда характерных для *n*-бензохинона полос поглощения (1315, 1090, 940, 910 и 755 cm^{-1}), но имеются отсутствующие в спектре исходного керогена полосы поглощения 1650 cm^{-1} (валентные колебания $C = O$ хинонов) и 1505 cm^{-1} ($C = C$ колебания ароматических циклов), а интенсивность полос 1160 cm^{-1} и 850 cm^{-1} , характерных для замещенных ароматических циклов, возросла [12]. Аналогичные изменения наблюдались в спектре ацелированного керогена после реакции с бензохиноном.

Как диенофил, *n*-бензохинон может присоединяться по месту сопряженных двойных связей, однако вывода о количественном содержании последних в керогене кукурсита сделать нельзя, так как кроме диенового синтеза могут протекать также различные реакции конденсации и в небольшой степени образование комплексов типа хингидрона.

Взаимодействие ацелилированных керогенов кашпирского и ухтинского сланцев с *n*-бензохиноном

Показатели	Кашпирский сланец										Ухтинский сланец													
	Продолжительность реакции, час																							
	2	4	8	12	16	20	2	4	8	12	16	20	2	4	8	12	16	20						
Выделилось гидрохинона, мкг/г на концентрат на исходный кероген	2,93	4,95	8,03	11,94	12,86	13,00	3,18	5,07	7,92	10,31	10,90	11,24	3,59	6,07	9,85	14,64	15,77	15,94	3,95	6,29	9,83	12,79	13,52	13,95
Присоединилось <i>n</i> -бензохинона, мкг/г на концентрат на исходный кероген	0,88	1,81	4,23	5,58	6,24	6,48	1,95	3,44	5,40	6,27	6,95	7,26	1,08	2,22	5,19	6,84	7,65	7,95	2,42	4,27	6,70	7,78	8,62	9,01
Вес продукта реакции, % от веса ацелилированного концентрата	—	—	—	128	131	132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	130	135	137

Примечание. Вес концентратов кашпирского и ухтинского сланцев увеличился при ацелилировании соответственно на 5,55% и 1,61%.



Фиг. 1. Инфракрасные спектры керогена кукурерита до и после реакции с *p*-бензохиноном (150°C, 16 часов):

————— продукт реакции,
 - - - - - исходный концентрат.

Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках из бромистого калия. Призмы из фтористого лития и хлористого натрия. Толщина таблеток около 1,0 мм, концентрация вещества в таблетке 0,9%.

В опытах с керогенами сланцев Кашпирского и Ухтинского месторождений исходили из ацелированных керогенов.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Из представленных в таблице 3 данных видно, что если в керогене кукурерита относительно немного гидроароматического водорода повышенной лабильности, то в керогенах кашпирского и ухтинского сланцев содержание его значительно: на 1 г керогена выделяется соответственно 16 и 14 миллиэквивалентов гидрохинона, т. е. соответственно 21% и 18% водорода (при расчете на метиновые группы) и 29% и 25% углерода этих керогенов входит в активированные гидроароматические группировки. Если условно исходить из структуры тетралина, то в конденсированных гидроароматическо-ароматических системах содержится 73% углерода керогена кашпирского сланца и 63% углерода керогена ухтинского сланца. При этом еще не учтена возможная дегидрогенизация этих керогенов при ацелировании, определение степени которой затруднялось повышенной растворимостью органического вещества кашпирского и ухтинского сланцев в пиридине (соответственно 1,77% и 4,79%).

2. Дегидрогенизация N-бромсукцинимидом

На основании предыдущих опытов можно полагать, что если в керогенах кашпирского и ухтинского сланцев основная часть гидроароматических циклов входит в более крупные, частично ароматизированные конденсированные системы, то в керогене кукерсита большая часть гидроароматических группировок, по-видимому, представлена частично или полностью насыщенными изолированными и конденсированными циклами. Экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу наличия в керогене кукерсита конденсированных циклов, были получены в опытах с N-бромсукцинимидом.

Реакция аллильного бромирования N-бромсукцинимидом [13], имеющая главным образом препаративное значение, обычно протекает без выделения бромистого водорода. В сочетании с последующим дегидробромированием реакция нашла применение для дегидрирования в основном ненасыщенных полициклических соединений [14, 15] и применялась с этой целью также при изучении структуры каменных углей [16, 17].

К самопроизвольному дегидробромированию при реакции с N-бромсукцинимидом склонны преимущественно ненасыщенные полициклические соединения [13, 15].

В опытах использовали концентрат керогена кукерсита, характеристика которого приведена в таблице 1. К навеске концентрата около 5 г прибавляли 15 г N-бромсукцинимида и 50 мл бензола; смесь кипятили под обратным холодильником. В ходе реакции наблюдалось выделение бромистого водорода, которое продолжалось при высушивании (105°C, атмосфера азота) продукта реакции. Данные опытов приведены в таблице 4.

Из приведенных в таблице 4 данных видно, что кероген теряет в результате реакции 22—23% водорода, при этом выделение 13—14% водорода не сопровождается фиксацией атома брома. Обработанный кероген содержит значительное количество фенольных гидроксильных групп, определявшихся при помощи реакций с гидроокисью бария и ацетатом бария [18, 19].

Продукт реакции керогена с N-бромсукцинимидом дегидробромировали ацетатом калия в ледяной уксусной кислоте и пиридином при кипячении.

Характеристика продуктов дегидробромирования приведена в таблице 5.

Судя по выходу продуктов дегидробромирования и содержанию в них брома (таб. 5), при дегидробромировании выделяется еще 4—6% водорода керогена. Содержание феноль-

Реакция керогена кукурсита с N-бромсукцинимидом

№ опыта	Условия опыта		Выход продукта, % на исходный концентрат	Элементарный состав продукта реакции, %			Водопада керогена выделилось при реакции, %	Соответствующее связанному брому количество водопада, % на исходный	Водопада керогена выделилось без фиксации брома, %	Содержание фенольных гидроксильных групп, мэкв/г	
	°C	час		C	H	Br				N	в продукте реакции
1	80—81	6	161,2	46,83	4,37	38,2	0,27	22,1	13,6	0,68	1,16
2	80—81	6	174,5	42,47	3,98	43,6	0,24	23,2	12,7	0,61	1,13

Примечание. Опыт 2 проводился в присутствии 0,010 г перекиси бензола

Дегидробромирование продуктов реакции керогена кукурсита с N-бромсукцинимидом

№ опыта по таб. 4	Реагент дегидробромирования	Условия опыта		Выход продукта, % на исходный концентрат керогена	Содержание брома в остатке, %	Содержание фенольных гидроксильных групп, мэкв/г	
		°C	час			в продукте реакции	на исходный кероген
1	Ацетат калия	125—127	8	136,2	26,3	0,96	1,38
1	Пиридин	115	4	119,1	13,8	0,95	1,20
2	Ацетат калия	126—129	8	139,8	25,7	0,92	1,36

ных гидроксильных групп при дегидробромировании также возрастает.

Учитывая, что самопроизвольное дегидробромирование присуще прежде всего полициклическим гидроароматическим соединениям, что циклизация алифатических цепей в данных условиях невероятна и что ароматизация при действии N-бромсукцинимида редко бывает полной [15], полученные результаты, по нашему мнению, свидетельствуют в пользу того, что общее содержание в керогене кукурсита полициклических систем, имеющих, вероятно, характер гидроароматических спиртов, составляет не менее 20—30% по углероду.

Выводы

1. Показано, что примерно 8% углерода керогена кукурсита, 21% углерода керогена кашпирского и 18% углерода керогена ухтинского сланцев входит в дегидрируемые *n*-бензохиноном гидроароматические циклы, по всей вероятности, сконденсированные с ароматическими ядрами.

2. Установлено, что керогены горючих сланцев Прибалтийского, Кашпирского и Ухтинского месторождений химически связывают *n*-бензохинон.

3. Высказано предположение, что не менее 20—30% углерода керогена кукурсита входит в конденсированные циклические системы, имеющие характер гидроароматических спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 228, стр. 27 (1965).
2. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Наст. сборник, стр. 3
3. Х. Т. Раудсепп. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1954, № 3, стр. 130.
4. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа. ЖПХ, 30, 419 (1957).
5. А. Ф. Добрянский. Сб. «Низкотемпературные каталитические превращения углеводов», Ленинград, 1962, стр. 12.
6. E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 1954, p. 3548.
7. M. E. Peover. J. Chem. Soc., 1960, p. 5020.
8. B. K. Mazumdar, A. C. Bhatta charyya, S. Ganguly, A. Lahiri, Fuel, 41, 105 (1960).
9. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 215, стр. 3 (1964).
10. Т. А. Зикеев, А. И. Карелин. Анализ энергетического топлива. Госэнергоиздат, М.-Л., 1948.
11. В. Я. Михкельсон. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, стр. 127 (1955).
12. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. Москва, 1957.
13. И. В. Мачинская, В. А. Бархаш. Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 9, стр. 287—381. Москва, 1959.
14. R. A. Barnes. J. Am. Chem. Soc., 70, 145 (1948).
15. R. Filler, Chemical Reviews, 63, 21 (1963).
16. P. H. Given, M. E. Peover, W. F. Wyss. Fuel, 39, 323 (1960).
17. P. H. Dicker, M. K. Flagg, A. F. Gaines, T. G. Martin. J. Appl. Chem., 13, 444 (1963).
18. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко. Зав. лабор., 13, 25 (1947).
19. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, стр. 3 (1955).

УДК 662. 67:541. 6.

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В КЕРОГЕНАХ НЕКОТОРЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СССР

В пользу наличия в керогене кукурсита ненасыщенных связей свидетельствуют результаты опытов по хлорированию керогена [1] и характер его взаимодействия с элементарной серой [2]. Двойные углерод-углеродные связи обнаружены также в керогенах горючих сланцев Югославии [3] и США [4]. На основе спектров электронного парамагнитного резонанса керогена кукурсита сделан вывод о содержании в керогене цепей с сопряженными двойными связями [5]. На возможность наличия сопряженных двойных связей указывает также способность керогена кукурсита присоединять *n*-бензохинон [6]. Исходя из того, что присутствие в керогенах подобных структурных группировок представляет значительный интерес с точки зрения выяснения генезиса горючих сланцев, а сведения об их количественном содержании необходимы при изучении структуры керогенов (в частности, статистическим методом [7, 8]), в настоящей работе сделана попытка определения сопряженных связей в керогенах сланцев Прибалтийского, Кашпирского и Ухтинского (район р. Айювы) месторождений при помощи реакции с малеиновым ангидридом. Метод применялся ранее при исследовании керогена колорадского сланца [9], причем присоединения малеинового ангидрида не наблюдалось.

Возможности метода

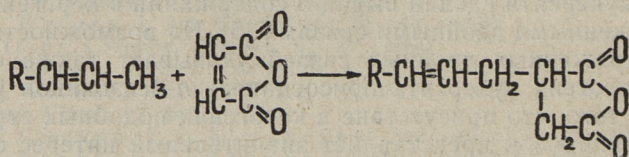
Ангидрид малеиновой кислоты взаимодействует при комнатной или повышенной (100—150°C) температуре с ациклическими и циклическими диенами [10—13] и полиенами [12, 14, 15], содержащими сопряженные двойные связи природными алифатическими [16, 17] и циклическими [18] кислотами, стероидами [19] и витаминами [20], а также с фураном и его производными [10—12, 21—23]. В реакцию не вступают лишь немногие диены с громоздкими заместителями в положениях 2 и 3 [11, 24], общие же размеры реагирующей молекулы при этом значения не имеют [11].

Вследствие вышесказанного реакция с малеиновым ангидридом нашла применение для количественного определения неароматических углерод-углеродных двойных связей в жирах и жирных кислотах [25, 26], в углеводородных смесях [27—29] и смоляных кислотах [30], в том числе и в присутствии соединений с изолированными двойными связями [10, 29, 31].

Однако, применяя реакцию с малеиновым ангидридом для анализа таких сложных веществ как керогены горючих сланцев, необходимо учитывать возможность протекания ряда побочных реакций, искажающих результаты.

Из ароматических углеводородов в обычных для диенового анализа условиях (100—150°C, отсутствие катализаторов) с малеиновым ангидридом реагируют только антрацен и более конденсированные [11, 12, 32]; в керогене кукерсита соответствующие группировки отсутствуют.

Малеиновый ангидрид может взаимодействовать с несопряженными непредельными соединениями



но эта реакция протекает, как правило, при 200°C и выше [33—39].

Как ангидрид карбоновой кислоты, малеиновый ангидрид может реагировать со спиртами с образованием сложных эфиров, что неоднократно наблюдалось при диеновом анализе гидроксилсодержащих соединений и смесей [40—43].

И, наконец, при взаимодействии с концентратом горючего сланца малеиновый ангидрид, по всей вероятности, будет в какой-то мере реагировать с минеральной частью (например, с остаточными карбонатами).

Таким образом, если реакция малеинового ангидрида с ароматическими и несопряженными непредельными группировками в условиях диенового анализа маловероятна, то его взаимодействие с гидроксильными группами и минеральной частью необходимо учитывать.

Эксперимент и результаты

В опытах использовали концентрат керогена кукерсита, выделенный шестикратным центрифугированием размолотого до 0,060 мм сланца из растворов хлористого кальция пони-

жающейся плотности. Выход керогена составил 82%. Характеристика концентрата:

влажность — 0,73%;
 на сухое вещество, — %;
 зола — 4,30;
 минеральная углекислота — 0,42.

Элементарный состав керогена, %: углерод — 77,75; водород — 9,62; сера — 1,54; хлор — 0,59; азот — 0,20; кислород (по разности) — 10,30.

Для проведения реакции 0,5—1 г концентрата, подсушенного над пятиокисью фосфора, нагревали в запаянной стеклянной ампуле с 20 мл 0,1 М раствора малеинового ангидрида. Во избежание вредного влияния малеиновой кислоты [12, 19] ангидрид перед использованием дважды перегоняли. В качестве растворителей применяли сухие ацетон, метилэтилкетон, бензол и *m*-ксилол. Опыты проводили при 100, 140 и 180°C. По окончании опыта твердый продукт реакции отфильтровывали и промывали; количество прореагировавшего ангидрида (в миллиэквивалентах малеиновой кислоты) определяли по разности результатов титрования фильтрата и контрольного опыта 0,2 *n* водным раствором гидроокиси калия при интенсивном перемешивании. Полученные данные приведены в таблице 1.

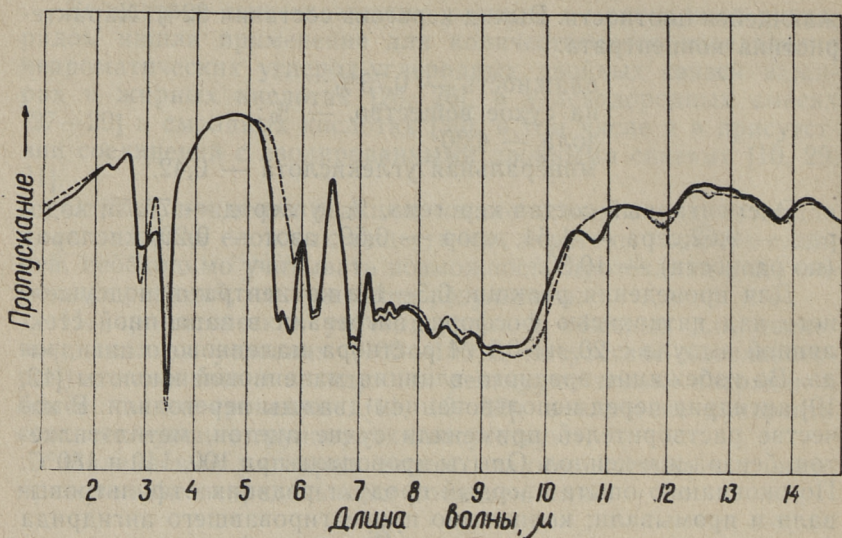
Таблица 1
 Расход малеинового ангидрида при взаимодействии
 с концентратом керогена кукурсита (мэкв/г)

Температура опыта, °С	Растворитель	Продолжительность опыта, час					
		3	6	12	24	48	96
100	ацетон	0,06	0,11	0,21	0,33	0,43	0,49
140	бутанон-2	0,17	0,29	0,51	0,62	0,74	0,87
	бензол	0,50	0,63	0,78	1,04	1,32	1,48
	<i>m</i> -ксилол	0,51	0,66	0,84	1,01	1,25	1,57
180	бутанон-2	0,55	0,67	0,94	1,32	1,66	—
	бензол	1,06	1,23	1,54	1,89	2,35	—

Из представленных данных вытекает, что

1) реакция протекает быстрее в ароматических растворителях и,

2) хотя в примененных условиях реакция диенового синтеза должна протекать до конца, расход малеинового ангидрида



Фиг. 1. Инфракрасные спектры керогена кукуерсита до и после обработки бензольным раствором малеинового ангидрида при 180°C в течение 24 часов.

— — — — — исходный кероген,
 ————— обработанный кероген.

Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках из бромистого калия. Толщина таблеток около 1,0 мм, концентрация керогена 0,8%. Призма из хлористого натрия

рида продолжает возрастать, что говорит о протекании побочных реакций.

Из приведенных на фиг. 1 инфракрасных спектров керогена до и после обработки малеиновым ангидридом видно, что наряду с ожидаемыми в спектре изменениями (появление характерной для ангидридов карбоновых кислот полосы поглощения 1800 см^{-1} и полосы внеплоскостных деформаций гидроксильных групп этих кислот 930 см^{-1} , а также возрастание интенсивности поглощения карбонильными группами карбоновых кислот в области 1720 см^{-1} [44, 45]), наблюдается уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп 3380 см^{-1} , причем полоса приобретает характерную для карбоновых кислот форму. Таким образом, изменение в спектре свидетельствует о том, что при реакции керогена с малеиновым ангидридом действительно имеет место этерификация, и, следовательно, при прямом определении сопряженных двойных связей получаются явно завышенные результаты.

Реакция керогена кукурсита с раствором малеинового ангидрида в бензоле при 140°C

Показатели	Исходный кероген					Ацетилированный кероген					
	Продолжительность опыта, час										
	3	6	12	24	48	96	3	6	12	24	48
Расход малеинового ангидрида, мэв/г , на сухой концентрат на исходный кероген	0,50	0,63	0,78	1,04	1,32	1,48	0,20	0,31	0,45	0,57	
	0,52	0,66	0,82	1,09	1,39	1,55	0,23	0,35	0,51	0,58	0,65
Прирост веса пробы, %	1,1	1,5	2,0	3,0	4,6	5,6	0,5	0,8	1,5	1,7	2,0
Расход щелочи на омыление, мэв/г , на продукт реакции на исходный кероген	1,32	1,40	1,49	1,72	2,02	2,13	3,08	3,16	3,24	3,31	3,29
	1,40	1,49	1,60	1,86	2,22	2,37	3,51	3,61	3,73	3,82	3,81
К керогену присоединилось кислотных и потенциально-кислотных групп, мэв/г	0,22	0,31	0,42	0,68	1,04	1,19	0,17	0,27	0,39	0,48	0,47

Примечание. Вес концентрата увеличился при ацелировании на 7,40%. Расход щелочи на омыление исходного и ацелированного керогена составлял соответственно 1,18 мэв/г и 3,09 (3,34 в пересчете на исходный кероген) мэв/г .

С целью учета побочных реакций более подробно исследовалось взаимодействие керогена с бензольным раствором малеинового ангидрида при 140°C. Поскольку и нормальный диеновый синтез, и реакция с изолированными двойными связями, и этерификация протекают с сохранением кислотных или потенциально-кислотных групп, то разность чисел омыления обработанного и исходного керогенов соответствует сумме этих реакций и позволит таким образом учесть реакцию малеинового ангидрида с минеральной частью, а также возможное разложение реагента, катализуемое концентратом и не учитываемое контрольным опытом. Омыление проводили 0,5 *n* спиртовым раствором гидроксида калия в течение 3 часов на водяной бане в свободной от углекислого газа среде.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Из представленных в таблице 2 данных видно, что количество присоединившихся к керогену кислотных и потенциально-кислотных групп действительно на 0,3—0,4 *мэкв/г* меньше расхода реагента. Для исключения реакции этерификации кероген предварительно ацетиловали. Из данных таблицы 2 вытекает, что ацетилованный кероген связывает на 0,3—0,7 *мэкв/г* меньше реагента, что соответствует его расходу на этерификацию гидроксильных групп неацетилованного керогена. Данные о присоединении ацетилованным керогеном малеинового ангидрида, найденные по разности чисел омыления продукта реакции и исходного ацетилованного керогена, показывают, что предельное значение достигается при 140°C за 24 часа и составляет 0,4—0,5 *мэкв/г*, что, по-видимому, и соответствует количеству неароматических сопряженных двойных связей в керогене кукерсита (1,2—1,5% на углерод керогена).

Таблица 3

Характеристика концентратов горючих сланцев
Кашпирского и Ухтинского месторождений

Горючий сланец	Вла- га, %	На сухое вещество, %						Орга- нич. масса
		Зола	Ми- нер. СО ₂	С е р а				
				Об- щая	Кол- чедан- ная	Суль- фат- ная	Орга- ниче- ская	
Кашпирский	1,96	12,09	0,22	10,26	0,28	0,07	9,91	86,35
Ухтинский	1,82	16,01	0,25	8,23	0,48	0,09	7,66	81,92

Реакция ацелированных керогенов сланцев Каширского и Ухтинского месторождений с раствором малеинового ангидрида в бензоле при 140°C

Показатели	Каширский сланец						Ухтинский сланец					
	Продолжительность опыта, час											
	3	6	12	24	48	3	6	12	24	48		
Расход малеинового ангидрида, $\text{мэв}/\text{г}$ на сухой концентрат на исходный кероген	0,79	1,04	1,69	1,94	2,15	0,83	1,08	1,70	2,06	2,51		
	0,97	1,27	2,07	2,38	2,63	1,03	1,34	2,11	2,56	3,11		
Прирост веса пробы, %	1,2	2,4	4,1	4,6	4,9	0,7	1,0	2,5	3,8	5,2		
	3,90	4,08	4,40	4,41	4,45	3,74	3,86	4,02	4,15	4,16		
Расход щелочи на омыление, $\text{мэв}/\text{г}$ на продукт реакции на исходный кероген	4,84	5,13	5,62	5,67	5,73	4,68	4,84	5,11	5,35	5,45		
	0,58	0,87	1,36	1,41	1,47	0,47	0,63	0,90	1,14	1,24		

Примечание. Вес концентратов каширского и ухтинского сланцев увеличился при ацелировании соответственно на 5,55 и 1,61%.

Расход щелочи на омыление ацелированных керогенов этих сланцев составлял соответственно 4,02 и 4,14 $\text{мэв}/\text{г}$ (4,26 и 4,21 $\text{мэв}/\text{г}$ в перерасчете на исходные керогены).

Учитывая некоторую возможность реагирования малеинового ангидрида по месту изолированных двойных связей, полученное значение правильнее рассматривать как максимальное.

Проведенные опыты дают дополнительные данные к характеристике еще определенно не установленной природы полосы поглощения $1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ в инфракрасных спектрах твердых горючих ископаемых, в том числе и кукурсита, одной из возможных интерпретаций которой является наличие ациклических сопряженных двойных связей [45, 46]. Поскольку после обработки керогена кукурсита малеиновым ангидридом даже в довольно жестких условиях ни форма, ни интенсивность данного максимума не изменились, то, по нашему мнению, ациклические сопряженные двойные связи не являются основной причиной наличия в инфракрасном спектре керогена кукурсита указанной полосы поглощения.

В опытах с керогенами сланцев Кашпирского и Ухтинского месторождений применялись концентраты, приготовленные многократным центрифугированием размолотых сланцев из растворов хлористого цинка и отмучиванием [46]. Характеристика концентратов приведена в таблице 3, данные о присоединении к ацетилованным керогенам малеинового ангидрида представлены в таблице 4.

В соответствии с приведенными в таблице 4 данными содержание сопряженных двойных связей в керогенах кашпирского и ухтинского сланцев можно оценить соответственно в 1,5 и 1,3 мэкв/г (по малеиновой кислоте) или в 5,5 и 4,5% на углерод керогенов, т. е. значительно больше, чем в керогене кукурсита, что и понятно, учитывая более молодой возраст этих сланцев. Однако поскольку не исключается наличие в этих сланцах высококонденсированных ароматических структур [47—49], то результаты должны также рассматриваться как максимальные.

Выводы

1. Усовершенствована методика диенового анализа с учетом побочных реакций, имеющих место при взаимодействии концентратов горючих сланцев с малеиновым ангидридом.

2. Показано, что посредством неароматических сопряженных двойных связей, способных к реакции диенового синтеза, в керогенах горючих сланцев Прибалтийского, Кашпирского и Ухтинского месторождений связано соответственно не более 1,5, 5,5 и 4,5% углерода керогенов.

3. Установлено, что содержание ациклических сопряженных двойных связей не является основной причиной наличия в инфракрасном спектре керогена кукурсита полосы поглощения 1630 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. P. N. Kogerman. Archiv für die Naturkunde Estlands, 10, N2 (1931).
2. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 228, стр. 27 (1965).
3. G. Stefanovitiš, D. Vitorovič. J. Chem. Eng. Data, 4, 162 (1959).
4. U. S. A. Bureau of Mines. Inf. Circ. Nr. 7968, p. 64 (1960).
5. М. Я. Губергриц, Б. Х. Бродская, К. А. Куйв, Л. П. Паальме. Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 4, стр. 75 (1961).
6. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Наст. сборник, стр. 13.
7. С. С. Семенов. Изв. АН ЭССР, 3, 391 (1954).
8. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, стр. 160 (1955).
9. F. M. Brower, E. L. Graham. Ind. Eng. Chem., 50, 1059 (1958).
10. J. A. Norton. Chemical Reviews, 31, N 2 (1942).
11. K. Alder. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, Berlin, 1944.
12. М. С. Клетцель. Органические реакции. Сб. 4, стр. 7 (1951).
13. A. B. Meggy, R. Robinson. Nature, 140, 282 (1937).
14. R. Kuhn, T. Wagner — Jauregg. Helv. Chim. Acta, 13, 9 (1930).
15. K. Alder, H. Brachel, K. Kaiser. Ann., 608, 195 (1957).
16. R. S. Morrel, H. Samuels. J. Chem. Soc., 1932, p. 2251.
17. R. S. Morrel, W. R. Davis. J. Chem. Soc., 1936, p. 1481.
18. W. Sandermann. Ber., 71, 2005 (1938).
19. W. Bergmann, F. Hirschmann. J. Org. Chem., 4, 40 (1939).
20. К. Kawakami. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 26, 77 (1935); C. A. 29, 2545 (1935).
21. M. G. Van Campen, J. R. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 55, 430 (1933).
22. H. H. Hodgson, R. R. Davies. J. Chem. Soc., 1939, p. 806.
23. R. B. Woodward, H. Baer. J. Am. Chem. Soc., 70, 1161 (1948).
24. Ch. Weizmann, E. Bergmann, L. Haskelberg. J. Chem. Soc., 1939, p. 391.
25. Н. Р. Kaufmann, J. Baltes. Fette u. Seifen, 43, 93 (1936); C. A. 30, 7885 (1936).
26. Н. Р. Kaufmann, J. Baltes, H. Büter. Ber., 70 B, 903 (1937).
27. А. А. Коротков. Синтез каучук, № 4, стр. 23 (1933).
28. S. F. Birch, W. D. Scott. Ind. Eng. Chem., 24, 49 (1932).

29. H. Grosse-Oetringhaus. *Petroleum Z.*, 35, 567 (1939); C. A. 34, 975 (1940).
30. W. Sandermann. *Seifensieder Ztg.*, 64, 402 и 421 (1937); C. A. 31, 8228 (1937).
31. Г. Дьячков, М. Ермолова. *Каучук и резина*, № 3, стр. 24 (1937); C. A. 31, 6138 (1937).
32. E. Marneli, A. Pancotto, V. Crestani. *Gazz. chim. ital.*, 67, 669 (1937); C. A. 32, 4571 (1937).
33. Вuu-Hoi, Dat-Xuong. *Bull. soc. chim. France*, 1948, p. 751.
34. H. Plimmer. *J. Oil and Colour Chemist Assoc.*, 32, 99 (1949).
35. K. Alder, H. Söll. *Ann.*, 565, 57 (1949).
36. K. Alder, H. Söll. *Ann.*, 565, 72 (1949).
37. Y. Shigeno, S. Komori. *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 6, 179 (1956); C. A. 51, 8453 (1957).
38. E. Eslami. *J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci., Lab. Bellevue*, Nr.61, p. 333 (1962); C. A. 60, 403 (1964).
39. Англ. патент 954901, 8 апр. 1964; C. A. 60, 15739 (1964).
40. S. Sabetay, Y. R. Naves. *Bull. soc. chim.*, 4, 2105 (1937).
41. R. J. Bruce, P. G. Denley. *Chem. and Ind.*, 1937, p. 937.
42. W. G. Bickford, F. G. Dollear, K. S. Markley. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2744 (1937).
43. W. G. Bickford, F. G. Dollear, K. S. Markley. *Oil and Soap*, 15, 256 (1938); C. A. 33, 421 (1939).
44. Л. Беллами. *Инфракрасные спектры молекул*. М., 1957.
45. А. Кросс. *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*. М., 1961.
46. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. *Труды Таллинского политехн. ин-та*, серия А, № 215, стр. 3 (1964).
47. В. А. Ланнн, М. В. Пронина. *Изв. АН СССР, отд. техн. наук*, № 10/11 (1944).
48. В. И. Яковлев. *Окисление волжских сланцев кислородом воздуха*. Автореферат. Ленинград, 1964.
49. В. А. Проскураков, В. И. Яковлев, В. М. Потехин. *Труды ВНИИТ*, вып. 12, стр. 11 (1963).

УДК 662. 67:541. 6

А. Я. Аарна, К. Э. Уров

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП КЕРОГЕНА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Общее содержание в керогене кукерсита гидроксильных групп, определенное методом ацетилирования, оценивается в 0,8—2,2 *мэв/г* [1, 2]. Вследствие преимущественно нейтрального характера гидроксильных групп керогена [2] метилирование диазометаном дает значительно более низкие результаты [3, 4]. Поскольку ацетилирование уксусным ангидридом в пиридине не дает количественных результатов при наличии в веществе третичных спиртовых [5, 6] и фенольных гидроксильных групп определенных типов [5, 7], а также имеются указания о его неколичественном протекании [8—10] и других трудностях [11, 12] при анализе твердых топлив, в настоящей работе для уточнения общего содержания гидроксильных групп в керогене были использованы реакции с 3,5-динитробензоилхлоридом и гексаметилдисилазаном.

Количественные данные о содержании в керогене кукерсита первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп отсутствуют. Отмечено наличие в инфракрасном спектре керогена полосы поглощения третичных спиртов [13]. Опыты по дегидрогенизации керогена элементарной серой [14] и N-бромсукцинимидом [15] показали, что значительная часть гидроксильных групп керогена связана с гидроароматическими циклами.

В настоящей работе приводятся результаты опытов по установлению количественного распределения гидроксильных групп керогена кукерсита на первичные, вторичные и третичные.

Экспериментальная часть

В опытах использовали концентраты кукерсита, приготовленные двумя способами. Концентрат № 1 был получен ступенчатым центрифугированием размолотого до 0,060 мм и обработанного 5%-ной уксусной кислотой сланца из растворов

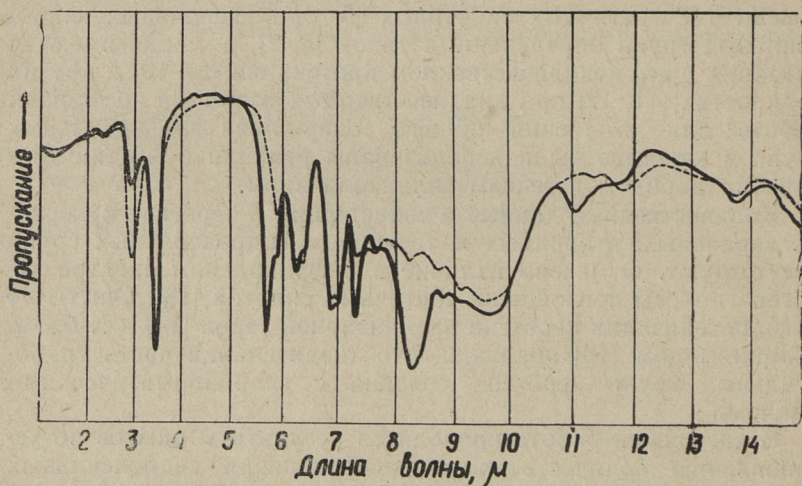
хлористого кальция плотностью 1400, 1300, 1200, 1150 и 1120 кг/м³. Выход беззольного вещества составил 87%. Концентрат пониженной зольности (концентрат № 2) был приготовлен методом селективного размола [16] в сочетании с центрифугированием из растворов плотностью 1130 и 1110 кг/м³; в концентрат перешло 22% керогена исходного сланца.

Характеристика полученных концентратов приведена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика исходных концентратов

Наименование образца	Вла-га, %	Зо-ла Ас, %	Ми-нер. СО ₂ ^с , %	Sc колч. %	Элементарный состав керогена, %					
					С	Н	S	N	Cl	O
Концентрат № 1	0,54	5,08	0,47	0,31	77,41	9,57	1,51	0,17	0,59	10,75
Концентрат № 2	0,50	2,88	0,18	0,17	78,41	9,89	1,35	0,16	0,51	9,68



Фиг. 1. Инфракрасные спектры исходного и ацелированного керогена кукерсита:

- исходный кероген,
- ацелированный кероген.

Спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках из бромистого калия. Призма из хлористого натрия. Толщина таблеток около 1,0 мм, концентрация керогена — 0,8%

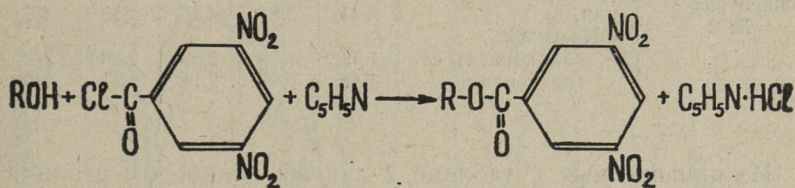
Содержание в концентратах № 1 и 2 гидроксильных групп, определенное ацелированием, составило соответственно 2,13 и 2,10 (2,27 и 2,18 на кероген) *мэкв/г*.

Ацелирование проводилось в течение 4 часов при 100°C, соотношение кероген : реагент — 1:5, соотношение ангидрид уксусной кислоты : пиридин в реагенте — 1:4.

На фиг. 1 приведен инфракрасный спектр тщательно высушенного ацелированного концентрата № 1.

Наличие в инфракрасном спектре ацелированного керогена заметной полосы поглощения гидроксильной группы 3400 $см^{-1}$ обусловлено, по-видимому, неполнотой этерификации гидроксильных групп керогена, так как небольшое количество карбоксильных групп керогена не может вызвать поглощения такой интенсивности. Из других изменений в спектре интересно отметить, что полосы валентных колебаний $C=O$ и $C-O$ ацетатов сдвинуты в области, характерные для фенолацетатов (1775 и 1205 $см^{-1}$) [17], что очевидно связано с принадлежностью значительной части гидроксильных групп керогена гидроароматическим циклам [14, 15] и служит дополнительным свидетельством в пользу этого.

3,5-динитробензоилхлорид, впервые примененный для определения гидроксильных групп И. В. Березиным [18], активно реагирует со спиртовыми, в том числе и третичными, и фенольными гидроксильными группами [19, 20]:



Для приготовления реагента к раствору 33 г частично гидролизованного продажного 3,5-динитробензоилхлорида в 350 мл сухого пиридина прибавляли 5 мл хлористого тионила для перевода 3,5-динитробензойной кислоты в ее хлорид. Примерно 50 мл полученного раствора отгоняли (избыток хлористого тионила) и остаток профильтровывали. К навеске концентрата керогена около 0,5 г прибавляли 20 мл реагента и нагревали смесь на кипящей водяной бане в отсутствие доступа влаги. Продукт реакции отфильтровывали, промывали и высушивали. В остатке определяли содержание азота по Кьельдалю с предварительным восстановлением нитро-групп

иодистоводородной кислотой [21]. Содержание гидроксильных групп рассчитывали по формуле:

$$\text{ОН} = \frac{N_2 - N_1}{0,1941 (14,43 - N_2)}$$

где: ОН — содержание в концентрате гидроксильных групп, *мэв/г*;

N_1 — содержание азота в исходном концентрате, %;

N_2 — содержание азота в продукте реакции, %.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

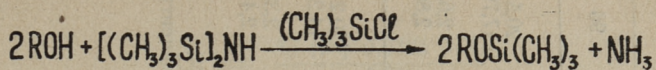
Определение гидроксильных групп керогена при помощи 3,5-динитробензоилхлорида

Наименование образца	Показатели	Продолжительность реакции, час				
		1	2	4	8	20
Концентрат № 1	Содержание азота в продукте реакции, %	3,62	4,05	4,50	4,78	4,83
	ОН <i>мэв/г</i> , на концентрат	1,65	1,93	2,25	2,47	2,51
	на кероген	1,76	2,05	2,39	2,63	2,67
Концентрат № 2	Содержание азота в продукте реакции, %	3,41	3,82	4,19	4,55	4,53
	ОН <i>мэв/г</i> , на концентрат	1,52	1,78	2,03	2,29	2,28
	на кероген	1,58	1,85	2,11	2,37	2,36

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что реакция керогена кукурсита с 3,5-динитробензоилхлоридом заканчивается за 8—10 часов, причем содержание гидроксильной группы в керогене составляет около 2,7 *мэв/г*. Кероген концентрата № 2 присоединяет меньше 3,5-динитробензоильной группы — примерно 2,4 *мэв/г*.

В инфракрасном спектре продукта реакции сохраняется незначительное поглощение при 3480 см^{-1} , которое может быть отнесено за счет карбоксильных групп керогена.

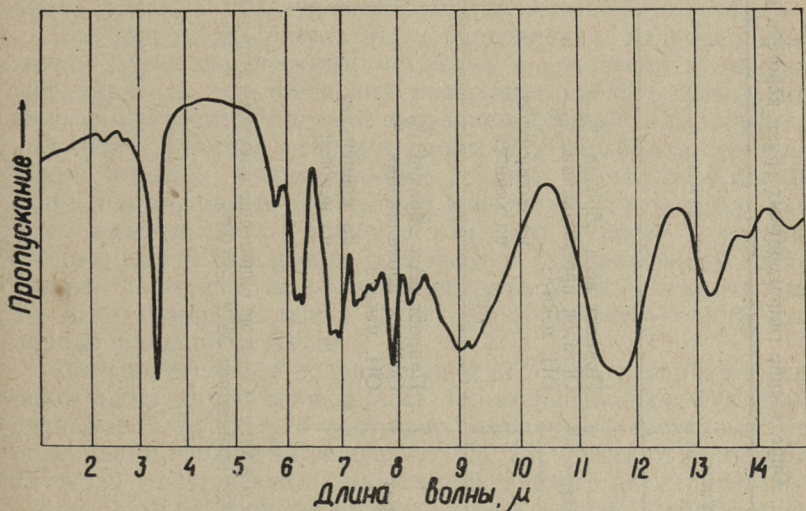
Гексаметилдисилазан, впервые примененный для анализа спиртов в 1958 году [22], реагирует с гидроксильными группами всех типов, включая блокированные хелатными связями, и карбоксильными группами с образованием триметилкремниевых эфиров [7, 20, 23, 24]:



Гексаметилдисилазан синтезировали из триметилхлорсилана и сухого аммиака в основном по Лангеру [23].

Для определения гидроксильных групп к навеске концентрата керогена 0,4—0,6 г прибавляли 2,5 мл гексаметилдисилазана, 1—2 капли триметилхлорсилана и 10 мл сухого пиридина. Реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах при 150°C. По окончании опыта ампулу вскрывали, кероген отфильтровывали, промывали пиридином и петролейным эфиром (пределы кипения 50—60°C) и высушивали при 105°C до постоянного веса.

Содержание гидроксильных групп определяли по весу продукта реакции и содержанию в нем кремния, определявшегося в виде двуокиси кремния. Для этого к навеске сухого продукта реакции в платиновом тигле добавляли 2—3 мл олеума, выпаривали содержимое тигля на песчаной бане досуха и озолляли при 900°C. (При прямом озолении часть кремния улетучивается).



Фиг. 2. Инфракрасный спектр керогена кукерсита, обработанного гексаметилдисилазаном при 150°C в течение 48 часов.

Спектр снят на спектрофотометре ИКС-14 в таблетке из бромистого калия с призмой из хлористого натрия. Толщина таблетки 0,96 мм, концентрация вещества 0,91%

Определение гидроксильных групп керогена кукерсита при помощи гексаметилдисилазана

Наименование образца	Показатели	Продолжительность реакции, час					
		3	6	12	24	48	96
Концентрат № 1	Прирост веса образца, % Остаток прокаливания, % ОН, <i>мэкв/г</i> на концентрат на кероген	17,7	19,2	19,5	20,3	20,3	20,5
		15,20	16,08	16,65	17,42	17,80	17,79
Концентрат № 2	Прирост веса образца, % Остаток прокаливания, % ОН, <i>мэкв/г</i> на концентрат на кероген	2,03	2,25	2,37	2,55	2,62	2,63
		2,16	2,40	2,52	2,71	2,79	2,80
Концентрат № 2	Прирост веса образца, % Остаток прокаливания, % ОН, <i>мэкв/г</i> на концентрат на кероген	17,4	17,8	18,6	20,0	19,8	20,2
		12,81	13,20	13,65	14,02	14,22	14,25
Концентрат № 2	Прирост веса образца, % Остаток прокаливания, % ОН, <i>мэкв/г</i> на концентрат на кероген	2,00	2,08	2,19	2,29	2,33	2,35
		2,07	2,16	2,27	2,37	2,42	2,44

Примечание: Остаток окисления олеумом и прокаливания исходных концентратов составляет: концентрат № 1 — 5,66%; концентрат № 2 — 3,03%.

Содержание гидроксильных групп рассчитывалось по формуле:

$$\text{ОН} = \frac{A_2 (1 + 0,01 \delta) - A_1}{6,01},$$

где: ОН — содержание гидроксильных групп в концентрате, *мэв/г*;

A_1 — остаток прокаливания исходного концентрата, %;

A_2 — остаток прокаливания продукта реакции, %;

δ — прирост веса концентрата при реакции, %.

Результаты опытов приведены в таблице 3, инфракрасный спектр продукта реакции — на фиг. 2.

Учитывая, что содержание карбоксильных групп в керогене обоих концентратов составляло 0,02 *мэв/г*, по данным таблицы 3 содержание гидроксильных групп в керогене концентрата № 1 составит примерно 2,8 *мэв/г*, в керогене концентрата № 2 — 2,4 *мэв/г*. Почти полное исчезновение полосы поглощения гидроксильной группы в инфракрасном спектре продукта реакции (фиг. 2) свидетельствует о практически полной этерификации гидроксильных групп керогена.

К ожидаемым в спектре изменениям относится появление очень интенсивных полос поглощения групп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1250, 840 и 755 см^{-1}) [17].

Совпадающие результаты определения гидроксильных групп двумя химическими методами в сочетании с методом инфракрасной спектроскопии позволяют сделать вывод, что кероген кукурсита содержит в среднем 2,8 *мэв/г* гидроксильных групп, в которых связано около 42% кислорода керогена. Таким образом, гидроксильные группы являются основной функцией кислорода в керогене кукурсита. Полученные данные свидетельствуют также о том, что кероген несколько неоднороден в отношении содержания гидроксильных групп, так как часть его (кероген концентрата № 2) содержит лишь 2,4 *мэв/г* гидроксильных групп, что соответствует 40% кислорода фракции керогена.

Для определения содержания в керогене первичных гидроксильных групп проводилась их этерификация фталевым ангидридом в условиях, в которых вторичные и третичные гидроксильные группы не реагируют [25, 26]. Навеску концентрата около 1 г нагревали с навеской фталевого ангидрида 1,0—1,2 г и 5 мл бензола на кипящей водяной бане. По истечению определенного времени к смеси прибавляли 45 мл воды и 5 мл пиридина, нагревали еще 10 минут и титровали избыток фталевой кислоты 0,2 м раствором гидроокиси калия. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Фталирование керогена кукурсита

Продолжитель- ность опыта, час	Расход фталевого ангидрида, <i>мэв/г</i>			
	Концентрат № 1		Концентрат № 2	
	на концен- трат	на кero- ген	на концен- трат	на кero- ген
1	0,07	0,07	0,06	0,06
2	0,21	0,22	0,18	0,19
4	0,24	0,26	0,22	0,23
6	0,24	0,26	0,23	0,24

Из приведенных данных видно, что расход фталевого ангидрида достигает предельного значения за 3—4 часа и составляет 0,24—0,26 *мэв/г*, что и соответствует примерному содержанию первичных гидроксильных групп в керогене кукурсита.

Данные о содержании в керогене кукурсита первичных гидроксильных групп свидетельствуют о преимущественно циклической природе керогена. Определяющее значение в баланс конечных групп керогена, очевидно, имеют метильная, карбоксильная и первичная гидроксильная группы. Содержание метильной группы в керогене можно на основании данных о выходе и составе летучих с водяным паром кислот при окислении [27, 28] и содержании метоксильной группы [4] оценить в 0,5—0,7 *мэв/г*; содержание карбоксильной группы составляет до 0,3 *мэв/г* [1, 2]. Учитывая содержание первичных гидроксильных групп получим, что кероген кукурсита содержит 0,7—1,2 *мэв/г* конечных групп или лишь 1—2 конечные группы на 100 атомов углерода.

Для определения содержания в керогене третичных гидроксильных групп, которое по разности между общим содержанием гидроксильных групп и содержанием ацетилируемых групп можно ориентировочно оценить в 0,2—0,5 *мэв/г*, использовали их свойство замещаться хлором при действии концентрированной соляной кислоты при комнатной температуре [29—31]. Навеску концентрата керогена 2,8—3,0 г обрабатывали 50 мл соляной кислоты (плотность 1,18 *г/см³*) при комнатной температуре в течение 48 часов. Содержание хлора в промытом и высушенном остатке определяли по Прингсгейму. Результаты опытов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Взаимодействие керогена кукурсита с концентрированной соляной кислотой

Наименование образца	Содержание хлора в концентрате, %		Вес остатка, % от веса исходного концентрата	Присоединилось хлора, мэкв/г	
	до обработки	после обработки		на концентрат	на кероген
Концентрат № 1	0,55	2,02	99,57	0,41	0,44
Концентрат № 2	0,49	1,83	99,53	0,38	0,39

Из представленных данных видно, что к керогену присоединилось около 0,4 мэкв/г хлора. Поскольку не исключается присоединение хлора в результате некоторых других реакций, содержание в керогене кукурсита третичных гидроксильных групп 0,4 мэкв/г следует считать максимальным.

На основании проведенных опытов можно дать примерное распределение гидроксильных групп керогена кукурсита по типам: первичные — 10%, вторичные — 75%, третичные — 15%.

Выводы

1. Уточнено содержание гидроксильных групп в керогене кукурсита. Показано, что кероген содержит в среднем 2,8 мэкв/г гидроксильных групп, в которых связано около 42% кислорода керогена. Гидроксильные группы являются основной функцией кислорода в керогене кукурсита.

2. Установлено приблизительное распределение гидроксильных групп керогена кукурсита по типам: первичные — 10%, вторичные — 75%, третичные — 15%.

3. Показано, что отдельные фракции керогена кукурсита несколько различаются по содержанию гидроксильных групп.

4. В совокупности с данными о содержании в керогене кукурсита метильных и карбоксильных групп, незначительное содержание в нем первичных гидроксильных групп свидетельствует о преимущественно циклическом характере керогена: на 100 атомов углерода приходится 1—2 конечные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Б. Е. Гуревич, Н. С. Орлова. Труды ВНИИПС, вып. 3, стр. 11 (1955).
2. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, стр. 3 (1955).
3. Н. А. Орлов, О. А. Радченко. Химия твердого топлива, 5, 506 (1934).
4. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Н. Д. Докшина. Труды ВНИИТ, вып. 8, стр. 28 (1959).
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том II. Методы анализа. Москва, 1963, стр. 344 и 978.
6. R. A. Glenn, E. D. Olleman. Anal. Chem., 26, 350 (1954).
7. S. Friedman, M. L. Kaufman, W. A. Steiner, I. Wender, Fuel, 40, 33 (1961).
8. J. D. Brooks, R. A. Durie, S. Sternhell. Australian J. Appl. Sci., 9, 63 (1958).
9. R. Jones, S. Sternhell. Fuel, 41, 457 (1962).
10. C. Kröger, G. Darsow. Erdöl und Kohle, 17, 88 (1964).
11. J. D. Brooks. Proceedings of the Symposium on the Nature of Coal. C. F. R. I, Jealgora, India, 1959, p. 167.
12. О. Н. Брагиловская. Сб. научн. тр. Укр. н.-и. углехим. ин-та, вып. 14, стр. 113 (1963).
13. М. Я. Губергринц, Б. Х. Бродская, К. А. Куйв, Л. П. Паальме. Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 4, стр. 75. Таллин, 1961.
14. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 228, стр. 27 (1965).
15. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Настоящий сборник, стр. 13.
16. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 215, стр. 3 (1964).
17. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. Москва, 1957.
18. И. В. Березин. Доклады АН СССР, 99, 563 (1954).
19. W. T. Robinson, R. H. Cundiff, P. S. Markunas. Anal. Chem., 33, 1030 (1961).
20. W. Wildenhein, G. Heinichen, G. Henseke. J. pr. Chem., 20, 35 (1963).
21. Weygand—Hilgetag. Organisch — chemische Experimentierkunst. Leipzig, 1964, S. 1025.
22. S. H. Langer, R. A. Friedel, I. Wender, A. G. Sharkey. Anal. Chem., 30, 1353 (1958).
23. S. H. Langer, S. Connell, I. Wender. J. Org. Chem., 23, 50 (1958).
24. S. Friedman, Ch. Zahn, M. L. Kaufman, I. Wender. U. S. Bur. Mines, Bull. Nr. 609, 1963.
25. S. Sabetau, J. R. Naves. Ann. chim. anal., 19, 35 (1937).
26. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том II. Методы анализа. Москва, 1963, стр. 329.
27. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль. Изв. АН ЭССР, 2, 551 (1953).
28. В. П. Цыбасов. Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 3, стр. 563.
29. H. J. Lucas. J. Am. Chem. Soc., 52, 802 (1930).
30. G. M. Bennet, F. M. Reynolds. J. Chem. Soc., 1935, p. 131.
31. J. F. Norris, A. W. Olmsted. Org. Synth., 8, 50 (1928).

УДК 543. 85

Х. В. Липпмаа

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДОНОР- АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I

Полный групповой анализ смеси высококипящих кислородных соединений — очень сложная задача. Даже аналитические методы для определения гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп имеют только ограниченную применимость в случае соединений с температурой кипения выше 250°C [68, 69]. Количественное определение содержания альдегидов, хинонов и сложных эфиров еще сложнее и для определения высококипящих простых эфиров до сих пор не существует аналитических методов. Методы, обоснованные на гидролизе про-стоэфирной связи, дают достоверные результаты только для низкокипящих алкильных эфиров (примерно до C_4H_9O —) [70, 71]. Эти трудности связаны с неспособностью эфирного кислорода к образованию дополнительных неполярных ковалентных связей, отсутствием только простым эфирам характерных реакций расщепления и, наконец, большим химическим разнообразием простых эфиров. Ни одна кислородная функциональная группа не объединяет столь разнообразных соединений, как соединения с простым кислородным мостиком. В химических свойствах диэтилового эфира, фурана и ксантона почти нет ничего общего, хотя они все содержат формально одинаковую связь $C - O - C$. Соответственно, для полного определения простых эфиров в сложной смеси фактически требуется определение групп $C - O - C$ с сильно отличающимися электронными структурами. При этом отличная структура определяет кроме химических свойств и спектры соединений. Это обстоятельство может быть основой для аналитического определения эфиров, тем более, что соответствующие полосы поглощения сильные и характерные [72, 73, 74]. Все эти полосы поглощения расположены в области от 250 см^{-1} до 1500 см^{-1} и поэтому часто перекрываются полосами другого

происхождения [85]. Перекрытие вызывает осложнения отнесений полос к различным колебаниям даже в простых молекулах. Для определения полос поглощения, связанных с колебаниями связей кислородного атома, иногда применяют химические методы, наблюдая за изменениями характерных частот под влиянием реагентов, образующих слабые связи с кислородными атомами [12]. Так отнесены в ИК-спектрах полосы тетрагидрофурана [75, 76] и диоксана [12]. Молекулярные соединения являются единственными характерными соединениями простых эфиров, и хотя применение соответствующих реакций для анализа менее удобно, чем применение реакций, связанных с образованием или разрывом сильных ковалентных связей (определение гидроксильной, карбонильной, карбоксильной, альдегидной и др.), нет других возможностей. Методы гидролитического разрыва простоэфирной связи связаны с многочисленными осложнениями и могут быть применены только после предварительного определения характера присутствующих в смеси соединений.

Молекулярные соединения кислородных соединений

Образование молекулярных соединений с простыми эфирами и другими кислородными соединениями связано наличием свободных электронных пар у атома кислорода. Кислородные соединения, так же как и азотистые и сернистые, являются *n*- (ониум) основаниями в номенклатуре Мулликена [77, 78, 79]. Ароматические эфиры могут одновременно являться и π -основаниями. Первые могут отдать электроны для образования дативной связи в молекулярном соединении от несвязывающей молекулярной орбиты, а последние — от связывающей орбиты ароматической или алифатической π -связи. В молекулярных соединениях кислородсодержащих групп роль кислоты выполняют обычно *v*-кислоты с вакантными орбитами (как AlX_3 , TiX_4 и др.) или *d*-кислоты (диссоциативные кислоты, как HCl), которые являются слабыми кислотами Льюиса, но потенциально сильными кислотами Бренстеда, и только редко π -кислоты, способные принимать электрон в систему π -связей своей молекулы (тринитробензол, тетрадианэтилен, йод) и *i*-кислоты (ионные кислоты, как Ag^+ и H^+). Последние два типа кислот дают слабые связи с *n*-основаниями и в настоящей работе не рассматриваются. Кислородные соединения образуют самые сильные связи с σ -кислотами. При этом следствием донор-акцепторного взаимодействия возникает новая связь с частичной передачей электронной пары от донора к акцептору по схеме Льюиса [80]. Схема Мулликена является очень общей и включает все возможные частные

случаи связей между донорами и акцепторами, в том числе соединения с донор-акцепторной связью (связь с передачей неподеленной пары электронов) между *n*-основаниями и *σ*-кислотами, оксониевые соединения из *n*-оснований и *d*-кислот и даже комплексы с переносом заряда [81], состоящие из *π*-оснований и *π*-, *d*- или *i*-кислот.

Для аналитических целей представляют интерес только соединения с донор-акцепторной связью типа $R_2O \cdot AlX_3$ или $R_2O^+ - AlX_3^-$. Эти соединения значительно прочнее оксониевых соединений, где роль кислоты играет HCl или HF [12], и соединений с переносом заряда, образование которых не связано с присутствием неподеленных пар электронов донора.

Соединения с донор-акцепторной связью образуются обычно с соотношением компонентов 1:1 или 2:1, причем в избытке акцептора почти всегда в соотношении 1:1 [21, 33, 29]. Только полифункциональные соединения с несколькими кислородсодержащими группами (диоксан [34] и спирты, азотистые соединения и N_2O_4 [6, 32, 14]) образуют соединения в других соотношениях.

Прочность связи тем больше, чем ниже энергия ионизации основания (и больше ее основность), чем больше сродство к электрону у кислоты и чем ближе могут располагаться центры зарядов (чем меньше пространственные затруднения). При этом существует ряд основностей [77]: $NR_3 > PR_3 > AsR_3 > SbR_3 = OR_2 > SR_2 > SeR_2 > TeR_2$. На факт, что прочность связи в подобных соединениях увеличивается с увеличением полярности эфира, указывал уже Меншуткин [82]. Как правило, комплексы кетонов прочнее комплексов эфиров. Среди эфиров наиболее устойчивыми являются соединения с алициклическими эфирами, наименее устойчивыми соединения с ароматическими и ненасыщенными эфирами. Алифатические эфиры занимают промежуточное положение [12]. Максютин [83] приводит следующий ряд основностей эфиров: диэтиловый эфир $>$ фэнетол $>$ дивиниловый эфир $>$ дифениловый эфир $>$ винилкрезиловый эфир.

Наилучшими акцепторами являются галогениды элементов, расположенных в средней части периодической системы вдоль диагонали Be—W, а в частности производные галоидов Al, B, Ti, Zr, Sn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Be, Zn и Sb. Среди производных галоидов наименее активными акцепторами являются йодиды, наиболее активными — хлориды ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $BeCl_2$, $ZnCl_2$) и иногда фториды (BF_3) [12, 16].

Донор-акцепторные соединения с перечисленными активными кислотами являются промежуточными продуктами многих реакций органического синтеза. В соответствующих условиях (полное отсутствие влаги и галоидоводородных кислот HX,

низкая температура) эти соединения обычно устойчивые и с потерей НХ реагируют только спирты [14], фенолы [61] и некоторые альдегиды [49]. Эфиры не реагируют, исключение составляют только трехчленные эпоксины, которые реагируют с раскрытием цикла [23] и триоксан [21]. В более жестких условиях эти реагенты могут быть применены для разложения эфиров, как алифатических [17], так и алициклических [30] и ароматических [84]. Ненасыщенные углеводороды могут полимеризоваться под влиянием сильных кислот, но винилфениловый эфир [25], кумарон [88] и дибензилиденкетон [49] дают молекулярные соединения без полимеризации.

Образование соединений с донор-акцепторной связью сопровождается изменением всех физико-химических показателей системы. При соотношениях, соответствующих образованию устойчивых соединений, эти изменения скачкообразные и могут быть использованы для исследования системы, даже для количественного анализа и титрования.

$TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ и другие подобные реагенты могут быть применены для кондуктометрического [90, 91] и высокочастотного [14, 47, 92, 93] титрования очень слабых оснований в хлористом ацетиле [90, 91], ацетонитриле [94], бензоле [47] и нитробензоле [92, 93]. В последнем случае в результате лучшей проводимости раствора может быть применено потенциометрическое титрование [92, 93] и могут быть применены индикаторы. В основном были так определены азотистые соединения, только Хичкок определил некоторые эфиры и кетоны высокочастотным титрованием с $SnCl_4$ в бензоле [14, 47]. Иногда были использованы и термометрические [28, 40, 6, 15, 16, 27, 29, 43], вискозиметрические [44], манометрические [5, 26] денсиметрические [44] и другие методы для определения состава образующихся соединений. Эти методы, однако, не употребляемы для анализа смесей, так как свойства отдельных групп кислородных соединений сильно перекрываются и только один показатель (проводимость, температура и др.) не может быть применен для определения конечной точки. Нужной селективностью обладает только инфракрасная спектроскопия, но эту методику практически невозможно связывать с титрованием, поскольку некоторые реакции образования комплекса очень медленные и требуют даже нагревания в течение нескольких часов [61]. Несмотря на затруднения, образование комплексов может быть применено для определения полос поглощения эфирных групп в инфракрасных спектрах.

В таблице 1 дается обзор о молекулярных комплексах кислородных соединений, изготовленных до 1965 г.

Таблица 1

№	Донор	Акцептор
эфиры:		
1	диметиловый эфир	SnCl ₄ 2:1 [1], ZrCl ₄ 2:1 [2], BeCl ₂ 2:1 [3, 12], BeBr ₂ 2:1 [4], BeJ ₂ 2:1 [4], BF ₃ [5, 35, 36], TiCl ₄ [цит. 21].
2	диэтиловый эфир	FeCl ₃ [7, 37, 38], MgBr ₂ 2:1 [8], MgCl ₂ [8], MgJ ₂ [9], BF ₃ [5, 10, 35, 36] 1:1 [11], AlCl ₃ [12, 38], AlBr ₃ [8, 13, 39], BeCl ₂ 2:1 [12], SnCl ₄ 2:1 [1, 13, 14, 15, 47], GeCl ₄ [15], TiCl ₄ [38, цит. 21], SnBr ₄ 2:1 [16], HGeCl ₃ [17], ZnCl ₂ [38], SnCl ₂ [38], BCl ₃ [18], BeBr ₂ 2:1 [12], N ₂ O ₄ [19].
3	<i>n</i> -пропиловый эфир	N ₂ O ₄ [20], FeCl ₃ [7, 37], SnCl ₄ [47], TiCl ₄ [21].
4	<i>n</i> -бутиловый эфир	FeCl ₃ [7, 37], BeCl ₂ [3, 12], N ₂ O ₄ [20], TiCl ₄ [цит. 21], SnCl ₄ 2:1 [14].
5	диизоамиловый эфир	FeCl ₃ [7].
6	третичный дибутиловый эфир	N ₂ O ₄ [20].
7	пропиленоксид	BF ₃ [22], BCl ₃ [22, 23], FeCl ₃ [24].
8	винилфениловый эфир	SnCl ₄ [25].
9	виниламинофениловый эфир	SnCl ₄ [25].
10	диметиллиловый эфир этиленгликоля	BeCl ₂ [3].
11	диэтиловый эфир этиленгликоля	N ₂ O ₄ 2:1 [20].
12	этиленоксид	BCl ₃ [22, 23], BF ₃ [22, 26].
13	пиперонал	TiCl ₄ [цит. 21].
14	тетрагидрофуран	BCl ₃ [22, 23], SnCl ₄ [14] 2:1 [15, 28, 29, 47], FeCl ₃ [37], MgBr ₂ [8], TiBr ₄ 2:1 [30, 34], BeCl ₂ 2:1 [12], TlCl ₄ 1:1, 2:1 [21], CCl ₄ [15], N ₂ O ₄ 1:1 [19], LiBH ₄ [31], BF ₃ 1:1 [10, 26], SnBr 2:1 [16], SiHCl ₃ 1:1 [16].
15	2,5-диметилтетра- гидрофуран	N ₂ O ₄ 2:1 [27], SnCl ₄ 2:1 [28], BF ₃ 1:1 [33].

№	Донор	Акцептор
16	2-метилтетра- гидрофуран	SnCl_4 2:1 [28], BF_3 [33].
17	перфлуоротetraгид- рофуран	N_2O_4 [20].
18	тетрагидропиран	BF_3 1:1 [22, 26], FeCl_3 [37], TiBr_4 2:1 [30, 34], BeCl_2 2:1 [12], SnCl_4 [15, 28], TiCl_4 1:1 [21], BCl_3 1:1 [22, 23], SnBr_4 2:1 [16].
19	2-метилтетрагидропиран	N_2O_4 2:1 [19, 20], BF_3 [33].
20	4-метилтетрагидропиран	SnCl_4 2:1 [28].
21	1,4-диоксан	BCl_3 [53], SnCl_4 1:1, 2:1 [14, 40, 47], FeCl_3 [37], BF_3 1:1, 1:2 [22], SbCl_3 1:1 [41], C_2J_2 1:1 [42], TiBr_4 1:1 [30], HgCl_2 1:1 [41], BeCl_2 1:1 [12], TiCl_4 1:1, 2:1 [55].
22	1,3-диоксан	N_2O_4 [20].
23	1-хлор- 2,3-эпок- сипропан	BCl_3 [23].
24	анизол	BeCl_2 [3], SiCl_4 1:1, 1:2 [43], SnCl_4 [43, 44], 2:1 [46], TiCl_4 1:1 [21, 45].
25	1,3-диоксолан	FeCl_3 [37], N_2O_4 3:2 [27].
26	триоксан	N_2O_4 [20].
27	дифениловый эфир	SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 [43], TiCl_4 [45].
28	фенетол	SnCl_4 [46], TiCl_4 1:1 [45].
29	<i>m</i> -метиланизол	SnCl_4 [46].
30	<i>o</i> -метиланизол	SnCl_4 [46].
31	<i>n</i> -пропилфениловый эфир	SnCl_4 [46].
32	цинеол	SnCl_4 [47].
33	2,6-диметилтетра- гидропиран	BF_3 [33].
34	морфолин	SnCl_4 2:1 [29].
35	пиперонал	TiCl_4 [цит. 21], SnCl_4 [48], SnBr_4 [48].
36	триметиленоксид	BF_3 [26], BCl_3 [23], N_2O_4 1:1, 2:1 [27].
	Кетоны:	
1	диметиловый кетон	BF_3 [49, 52], TiCl_4 [50, 51, 52, 57], SnCl_4 [39, 47, 52], AlBr_3 [39, 52], MgCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 [52], AlCl_3 [39].

№	Донор	Акцептор
2	метилэтилкетон	BF_3 [49, 54], TiCl_4 [50, 51, 54], SnCl_4 [47], SbCl_3 [54].
3	метилпропилкетон	BF_3 [49].
4	диэтиловый кетон	BF_3 [49], TiCl_4 [50, 51].
5	<i>n</i> -дипропиловый кетон	BF_3 [49, 56, 58], TiCl_4 [50, 51], MgCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 [52].
6	диизопропиловый кетон	BF_3 [49].
7	этил- <i>n</i> -пропилкетон	TiCl_4 [50, 51].
8	метил-изопропиловый кетон	BF_3 [49].
9	метил- <i>n</i> -бутиловый кетон	TiCl_4 [50, 51].
10	метил-изобутиловый кетон	TiCl_4 [50, 51], BF_3 [49].
11	метиламиловый кетон	BF_3 [49].
12	диизобутиловый кетон	BF_3 [49].
13	этил-изобутиловый кетон	TiCl_4 [50, 51].
14	этил- <i>n</i> -бутилкетон	BF_3 [49].
15	метилгексировый кетон	BF_3 [49], TiCl_4 [50, 51].
16	ацетофенон	BF_3 [49, 52, 58, 59], ZnCl_2 [52, 59], TiCl_4 1:1, 2:1 [52, 60], MgCl_2 [52], SnCl_4 [52], AlCl_3 [52, 59], FeCl_3 [52, 59], AlBr_3 [52], HgBr_2 [64], CdBr_2 , CdJ_2 [65].
17	<i>n</i> -гидроксиацетофенон	ZnCl_2 [61], TiCl_4 [61].
18	<i>o</i> -гидроксиацетофенон	ZnCl_2 [61], TiCl_4 [61].
19	2-гидрокси-5-метил-ацетофенон	ZnCl_2 , TiCl_4 [61].
20	<i>n</i> -хлорацетофенон	ZnCl_2 , TiCl_4 [62].
21	<i>n</i> -метилацетофенон	ZnCl_2 , TiCl_4 [62].
22	<i>n</i> -метоксиацетофенон	ZnCl_2 , TiCl_4 [62].
23	<i>n</i> -нитроацетофенон	TiCl_4 [62].
24	<i>n</i> -аминоацетофенон	ZnCl_2 , TiCl_4 [62].
25	<i>m</i> -нитроацетофенон	TiCl_4 [63].
26	<i>m</i> -бромацетофенон	TiCl_4 [63].
27	<i>m</i> -метилацетофенон	TiCl_4 [63].
28	<i>m</i> -метоксиацетофенон	TiCl_4 [63].
29	этилфенилкетон	TiCl_4 [50, 51].

№	Донор	Акцептор
30	бензофенон	TiCl ₄ [50, 51, 52, 60], BF ₃ [52, 58, 59], CdBr ₂ , CdJ ₂ [65], HgBr ₂ [64], MgCl ₂ , ZnCl ₄ , SnCl ₄ , AlCl ₃ , FeCl ₃ , AlBr ₃ [52].
31	аценафтенон	HgBr ₂ [64], CdBr ₂ , CdJ ₂ [65].
32	циклогексанон	SnCl ₄ [47].
33	ксантон	TiCl ₄ , BF ₃ , SbCl ₃ [54].
34	дибензилиденацетон	BF ₃ [49].
	Фенолы:	
1	фенол	TiCl ₄ [67].
2	<i>o</i> -бромфенол	TiCl ₄ [67].
3	<i>m</i> -бромфенол	TiCl ₄ [67].
4	<i>p</i> -хлорфенол	TiCl ₄ [67].
5	<i>m</i> -нитрофенол	TiCl ₄ [67].
6	<i>m</i> -крезол	TiCl ₄ [67], FeCl ₃ [66].
7	β -нафтол	TiCl ₄ [67].
8	гваякол	FeCl ₃ [66].
9	резорцин	FeCl ₃ [66].
10	пирокатехин	FeCl ₃ [66].
11	тимол	FeCl ₃ [66].
12	карвакрол	FeCl ₃ [66].
13	1, 2, 3-, 1, 2, 4-, 1, 3, 5-, 1, 4, 5- ксиленолы	FeCl ₃ [66].
14	1-, 2-тетралолы	FeCl ₃ [66].

Из таблицы следует, что посредством молекулярных соединений исследованы главным образом акцепторы, а не доноры. Исследовано всего только 36 простых эфиров, 34 кетона и 14 фенолов, причем среди исследованных соединений отсутствуют многие важные группы соединений. Сдвиги характерных полос поглощения в инфракрасных спектрах исследованы только для 13 эфиров.

Мало исследованы ароматические эфиры и кетоны.

Для выяснения общих закономерностей в сдвигах инфракрасных полос поглощения были изготовлены молекулярные соединения с некоторыми акцепторами.

Изготовление молекулярных соединений

Соединения изготовлялись по описанной ранее методике в сухой камере [85]. Поскольку большинство исследованных соединений были нерастворимы в апротных растворителях, были применены суспензии в сухом парафиновом масле. Это вызывает некоторые дополнительные сдвиги полос поглощения, обусловленные взаимодействием молекул в твердой фазе, но частично компенсируется тем, что спектр сравнения также снимался от суспензии твердого чистого вещества. Последняя методика критикуется Гайворонским [50], однако несмотря на это, очень широко применяется многими авторами [52, 55—62]. Спектры твердого комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и его эфирного раствора хорошо совпадают [12, 86, 87].

На ничтожное значение подобных эффектов указывают и очень малые сдвиги спектральных линий тех групп, которые не подвергаются непосредственному воздействию акцептора [88]. Целесообразно употреблять жидкий акцептор. Как твердые, так и газообразные акцепторы вызывают дополнительные осложнения. Из жидких акцепторов самые сильные донор-акцепторные связи дают SnCl_4 и TiCl_4 . При сравнении разных акцепторов в комплексах ацетофенона и бензофенона получили следующий ряд активностей: $\text{HgCl}_2 < \text{ZnCl}_2 < \text{BF}_3 < \text{SnCl}_4 < \text{TiCl}_4 < \text{AlCl}_3 < \text{FeCl}_3 < \text{AlBr}_3$ [50]. Этот ряд соответствует активностям катализаторов в синтезе Фриделя-Крафтца [97].

Из таблицы 2 следует, что в комплексах простых эфиров самые большие сдвиги наблюдаются в соединениях с TiCl_4 . Это согласуется с тем, что атом титана имеет октаэдрические d^2sp^3 орбиты, которые в результате острой направленности обеспечивают сильную донор-акцепторную связь [12, 21]. Кроме того, размеры атомов галогена в TiCl_4 соответствуют минимальным пространственным затруднениям при образовании донор-акцепторной связи. TiBr_4 и TiI_4 являются менее активными акцепторами [21].

Как видно из таблицы, в случае изученных доноров разницы сдвигов полос поглощения в соединениях, полученных с SnCl_4 и TiCl_4 небольшие, но равновесие в случае SnCl_4 достигается гораздо медленнее, спектр комплекса постепенно изменяется. Изменения в спектрах 7—9 не могут быть следствием разложения вератрола, поскольку в спектрах 8 и 9 не удается обнаружить даже следов комплекса гваякола с SnCl_4 . Кроме того, окна кювет из KBr легче очищать от соединений TiCl_4 , чем от липких соединений SnCl_4 . Полное удаление же FeCl_3 невозможно без дополнительной шлифовки окон. Предварительные опыты с безводным FeCl_3 , изготовленным в кварцевом реакторе из металлического железа в потоке хлора при

Сдвиги характерных полос при образовании соединений
с $TiCl_4$ и $SnCl_4$ (особенно сильные линии указаны жирным шрифтом, слабые в скобках)

№	Соединение	Характерные частоты cm^{-1}									
		1243	1078	1023	930	893	837	750	740	735	736
1	Дипропиран	1243	1078	1023	930	893	837	750			
2	+ $TiCl_4$	1300	1078		973		822				
3	+ $SnCl_4$	1306	(1078)	1028	965	893					
4	Вератрол	1339	1180		1040	(903)	(819)	748	740		
5	+ $TiCl_4$ 1)	1339	1180	1130	1040	(895)	780	748	735		
6	+ $TiCl_4$ 2)	1339	1173	1125	1029	(840)	810	740			
7	+ $SnCl_4$ 3)	1339	1178	1125	(1051)	(920)	(818)	740			
8	+ $SnCl_4$ 4)	1339	1180	1130	(1043)	(893)	(850)	752	736		
9	+ $SnCl_4$ 5)	1339	(1185)	(1153)	(1045)	(850)	762	748			
10	Кумарин	1760	1605		1317	(1228)	1096	950			
11	+ $TiCl_4$	(1719)	1644	1550	1317	1176	1119	951			
12	+ $SnCl_4$	(1719)	1605	1537	1317	1176	1119	950			

- 1) соединение красного цвета, образуется в избытке вератрола
- 2) соединение желтого цвета, образуется в избытке $TiCl_4$
- 3) с избытком $SnCl_4$, сразу после изготовления
- 4) с избытком $SnCl_4$, 2 часа после изготовления
- 5) с избытком $SnCl_4$, 2 дня после изготовления.

450—500°C [95, 96], показали, что этого акцептора непременно нужно использовать в растворителе. В парафиновом масле реакции практически не происходят, несмотря на длительное растирание с донором. Полосы поглощения растворителя (обычно бензола) сильно мешали бы исследованию полос поглощения кислородных соединений и поэтому FeCl_3 в следующих опытах не применялось.

Выводы

1. Образование донор-акцепторных комплексов со сильными кислотами Льюиса является общим свойством кислородных соединений. Происходящие при этом изменения физико-химических показателей, в частности сдвиги инфракрасных полос поглощения могут быть применены для группового анализа этих соединений.

2. Составлен полный обзор о донор-акцепторных комплексах кислородных соединений.

3. Предварительными опытами показано, что наилучшим доступным реагентом для образования донор-акцепторных комплексов является четыреххлористый титан.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Теренин, Н. Ярославский. *Acta phys. chim. URSS*, 17, 240 (1942). CA 37, 65537.
2. G. Rossmu, H. Stamm. *Ann.*, 618, 59 (1958).
3. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко. *Ж. неорг. химии*, 5 (8), 1705 (1960).
4. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова. *Ж. неорг. химии*, 8 (2), 525 (1963).
5. D. E. McLaughlin, M. Tamges. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5618 (1960).
6. Т. Н. Сумарокова, Д. С. Сакенова. *ЖОХ*, 34 (8), 2696 (1964).
7. Фомин, Моргунов. *ЖОХ*, 5, 1385 (1960).
8. R. Hamelin, S. Hayes. *Compt. rend.*, 252, 1616 (1961).
9. W. Zeil. *Z. Elektrochem.*, 56, 789 (1952).
10. R. C. Osthoff, C. A. Brown, J. A. Hawkins. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5480 (1951).
11. T. C. Waddington, F. Klanberg. *J. Chem. Soc.*, 2339 (1960).
12. Н. Я. Турова, К. Н. Семененко, А. В. Новоселова. *Ж. неорг. химии*, 8 (4), 882 (1963).
13. В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин. *ДАН СССР*, 109, 799 (1956).
14. E. T. Hitchcock, P. J. Elving. *Anal. Chim. Acta*, 28, 417 (1963). (1963).
15. H. H. Sisler, H. H. Batey, B. Pfahler, R. Mattair. *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (11), 382 (1948).

16. H. H. Sisler, E. E. Schilling, W. O. Growes. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1), 426 (1951).
17. О. М. Нефедов, С. П. Колесников. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 11, 2068 (1963).
18. Е. А. Никитина. *Успехи химии*, 15, 707 (1946).
19. B. Rubin, H. H. Sisler, H. Shechter. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 877 (1952).
20. J. C. Whanger, H. H. Sisler. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5188 (1953).
21. P. M. Hamilton, R. McBeth, W. Bekebrede, H. H. Sisler. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2881 (1953).
22. J. Grimley, A. K. Holliday. *J. Chem. Soc.*, 1212 (1954).
23. J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc.*, 348 (1957).
24. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцел, В. Д. Оппенгейм, А. В. Топчиев. *ДАН СССР*, 142, 347 (1962).
25. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина. *ДАН СССР*, 149 (4) 862 (1963).
26. D. McLaughlin, M. Tamres, S. Searles. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 562 (1960).
27. H. H. Sisler, P. E. Perkins. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1135 (1956).
28. F. J. Cioffi, S. T. Zenchelsky. *J. Phys. Chem.*, 67 (2), 357 (1963).
29. S. T. Zenchelsky, P. R. Segatto. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4796 (1958).
30. R. F. Rolsten, H. H. Sisler. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (5), 1068 (1957).
31. T. L. Kolski, G. W. Schaeffer. *J. Phys. Chem.*, 64, 1696 (1960).
32. Ю. Н. Вольнов. *Ж. физ. химии*, 31, 133 (1957).
33. D. E. McLaughlin, M. Tamres, S. Searles, S. Nukina. *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 17, 112 (1961). *CA* 55, 21951h.
34. R. F. Rolsten, H. H. Sisler. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (8), 1819 (1957).
35. J. Lascombe, J. LeCalve, M. T. Forel. *Compt. rend.*, 258 (23), 5611 (1964).
36. S. M. Bauer, G. F. Finlay, A. W. Laubengayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 889 (1943).
37. P. A. McCusker, T. J. Lane, S. M. S. Kennard. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2976 (1959).
38. Sohachiro Hayakawa. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 28, 447 (1955). *CA* 52, 13418e.
39. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин. *Опт. и спектроскопия*, 3, 480 (1957).
40. J. R. Goates, J. B. Ott, N. F. Mangelson. *J. Chem. Eng. Data*, 9 (3), 330 (1964). *CA* 61, 6448f.
41. L. W. Daasch. *Spectrochim. acta*, 726 (1959).
42. P. Cagnaux, B. Susz. *Helv chim. acta*, 43, 948 (1960).
43. H. H. Sisler, J. C. Cory. *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (6), 1515 (1947).
44. М. М. Усанович, Е. Пицугина. *ЖОХ*, 26, 2415 (1956).
45. J. R. Goates, J. B. Ott, N. F. Mangelson, R. J. Jensen. *J. Phys. Chem.*, 68 (9), 2617 (1964).
46. H. H. Sisler, W. J. Wilson, B. J. Gibbins, H. H. Batey, B. Pfahler, R. Mattair. *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (11), 3818 (1948).
47. E. T. Hitchcock, P. J. Elving. *Anal. chim. acta*, 28, 301 (1963).
48. *Словарь органических соединений*. т. 3. ИЛ, Москва, 1949, стр. 503.
49. R. Lombard, J. P. Stephan. *Bull. soc. chim. France*, 1369 (1957). *CA* 52, 9953b.

50. В. И. Гайворонский. Материалы 4-ой научной конференции аспирантов. Сб., Ростовский ун-т, 1962. Стр. 146 и сл.
51. О. А. Осипов, В. И. Гайворонский. ЖОХ, 33, 1346, (1963).
52. В. P. Susz. Compt. rend., 248, 2569 (1959).
53. A. K. Holliday, J. Sowler. J. Chem. Soc., 11 (1952).
54. P. N. Gates, E. F. Mooney. J. Chem. Soc., 4648 (1964).
55. В. P. Susz. Rev. chim., acad. rep. populaire Roumaine, 7 (1), 579 (1962). CA 59, 6213e.
56. P. Chalandon, B. P. Susz. Helv. chim. acta, 41, 697 (1958).
57. D. Cassimatis, B. P. Susz. Helv. chim. acta, 43, 852 (1960).
58. P. Chalandon, B. P. Susz. Arch. sci., 9, 461 (1959). CA 51, 10237d.
59. В. P. Susz, P. Chalandon. Helv. chim. acta, 41, 1332 (1958).
60. В. P. Susz, A. Lachavanne. Helv. chim. acta, 41, 634 (1958).
61. J. Göhring, G. P. Rossetti, B. P. Susz. Helv. chim. acta, 46, 2639 (1963).
62. G. P. Rossetti, B. P. Susz. Helv. chim. acta, 47, 289 (1964).
63. G. P. Rossetti. Helv. chim. acta, 47, 2053 (1964).
64. V. Balzani, L. Moggi. Ann. chim., 53 (1—2), 166 (1963). CA 60, 10180e.
65. V. Balzani, L. Moggi. Ann. chim., 53 (1—2), 173 (1963). CA 60, 10180f.
66. W. Hüchel, R. Wehrung. Arch. pharm., 291, 650 (1958). CA 54, 5010e.
67. D. Schwartz, W. Cross. J. Chem. Eng. Data, 8 (3), 463 (1963). CA 59, 8631e.
68. А. Я. Аарна, X. В. Липпмаа, В. Т. Палуоя. Труды ТПИ, серия А, № 215, 97 (1964).
69. А. Я. Аарна, X. В. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 215, 109 (1964).
70. L. Meites. Handbook of Analytical Chemistry. McGraw Hill Book Co., New York—London, 1963.
71. Губен-Вейль. Методы органической химии, 2, Методы анализа. ГХИ, Москва, 1963.
72. В. Вест. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.
73. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Мир, Москва, 1965.
74. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, Москва, 1957.
75. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин. Ж. стр. химии, 2, 480 (1961).
76. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин. ДАН СССР, 139, 102 (1961).
77. R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc., 74 (2), 811 (1952).
78. R. S. Mulliken. J. Phys. Chem., 56 (7), 801 (1952).
79. L. E. Orgel, R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957).
80. E. S. Gold. Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verl. Chemie, Weinheim, 1962.
81. В. П. Парини. Успехи химии, 31 (7), 822 (1962).
82. Б. Н. Меншуткин. Об эфирах и других молекулярных соединений бромистого и йодистого магния, СПб, 1907. Цит. [12].
83. Ю. К. Максутин, Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина, В. А. Шевельева. ЖФХ, 38 (11), 2604 (1964).
84. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, ЖПХ, 30, 312 (1957).
85. А. Я. Аарна, X. В. Липпмаа. Статья в печати.
86. G. Briegleb, W. Lauppre. Z. phys. Chem., 35B, 42 (1937).
87. H. Luter, D. Mootz, F. Radwitz. J. prakt. Chem., 5 (4), 242 (1957).
88. А. Я. Аарна, X. В. Липпмаа. См. наст. сб.
89. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии ИЛ, Москва, 1949.

90. Kamla Goyal, Ram Chand Paul, Sarjit Singh Sandhu. *J. Chem. Soc.*, 322 (1959).
91. Baldev Singh Manhas, Ram Chand Paul, Sarjit Singh Sandhu. *J. Chem. Soc.*, 325 (1959).
92. C. B. Riolo, T. F. Soldi, C. Occhipinti. *Ann. chim.*, 53, 1531 (1963). *CA* 60, 15203.
93. C. B. Riolo, T. F. Soldi, C. Occhipinti. *Ann. chim.*, 51, 1178 (1961). *CA* 56, 10916a.
94. E. T. Hitchcock, P. J. Elving. *Anal. chim. acta*, 27, 501 (1962).
95. T. J. Lane, P. A. McCusker, B. C. Curran. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2076 (1942).
96. G. Bornemann. *Anorg. Preparate. Leipzig. Verl. von L. Voss*, 1926, S. 234.
97. O. C. Dermer, D. M. Wilson, V. H. Dermer. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2881 (1941).

УДК 541. 24. 08

А. Я. Аарна, Е. Б. Карьяма

КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

В настоящее время одним из наиболее широкое распространение получившим методом определения молекулярного веса является криоскопический метод Бекмана [1] и его модификации [2, 3, 4]. Точность измерения разности температур до и после введения определяемого вещества в растворитель и правильный выбор растворителя обеспечивают получение надежных результатов измерения молекулярного веса. Употребляемый растворитель должен хорошо растворять определяемое вещество, не реагировать с ним, не вызывать ассоциацию молекул определяемого вещества.

Для определения молекулярных весов в наших лабораториях широко используется криоскопический метод с применением термометра сопротивления [4], который обеспечивает точность измерения температур в $0,001^\circ$. В качестве растворителя применяется сухой бензол. Однако при определении молекулярных весов двухатомных сланцевых фенолов и на их базе полученных продуктов приходилось сталкиваться с рядом трудностей, как плохая растворимость веществ в бензоле и завышенные результаты молекулярных весов.

Так, Рятсеп [5] указывает, что при определении молекулярных весов 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина имеются расхождения между молекулярными весами, полученными криоскопическим и эбулиоскопическим методами определения. Данные, полученные при измерении молекулярного веса криоскопическим методом, выше теоретических, что указывает на возможность ассоциации молекул определяемых веществ в бензоле.

Целью настоящей работы было найти подходящий растворитель для определения молекулярных весов двухатомных фенолов криоскопическим методом.

В качестве растворителя для криоскопического определения молекулярных весов нами был выбран нитробензол, хотя Нурксе и Сиповский [6], основываясь на неудобную очистку

нитробензола, отказались от его применения. С другой стороны Роберт и Бури [7] указывают, что сухой нитробензол является прекрасным растворителем для криоскопического определения молекулярных весов.

Нитробензол «чистый, реактивный» очищался трехкратной кристаллизацией при $-5 \div -8^\circ\text{C}$ так, что в общей сложности половина из взятого количества сливалась в виде маточного раствора. После этого нитробензол сушился еще над хлористым кальцием.

Для получения сравнительных данных определения молекулярных весов в бензоле и нитробензоле, в качестве анализируемых веществ применяли резорцин, 2,5-диметилрезорцин и их производные. Также было проведено определение молекулярных весов тех же веществ эбулиоскопическим методом в ацетоне [8]. 2,5-диметилрезорцин был получен методом селективной кристаллизации [5] из дистиллированных двухатомных фенолов подсмольной воды переработки горючих сланцев. Пределы кипения используемой фракции двухатомных фенолов были $272-290^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст. Диметилловые эфиры и ди-ацетаты резорцина и 2,5-диметилрезорцина были синтезированы нами, используя данные исследований Е. Клармана [9]. Глубину протекания реакции этерификации и ацетилирования

Таблица 1

Результаты определений молекулярных весов

№№ пп	Наименование вещества	Константа вещества, в $^\circ\text{C}$	Метод определения			Теорет. вычислен- ный мол. вес.
			Криоскопический		Эбулиоскопический	
			в бензоле	в нитробензоле		
1	Резорцин	т. п. 109,5	149	112	—	110
2	Диметилловый эфир резорцина	94—95,5/ 5 мм рт. ст.	135	137	137	138
3	Ди-ацетат резорцина	124—131/ 5 мм рт. ст.	197	195	198	194
4	2,5-диметил- резорцин	т. п. 140	147	136	129	138
5	Диметилловый эфир 2,5-диметил резор- цина	84—102/ 5 мм рт. ст.	162	162	163	166
6	Ди-ацетат 2,5-диметил- резорцина	135—145/ 5 мм рт. ст.	221	220	219	222

двухатомных фенолов проверяли определением гидроксильных групп. Полученные продукты — бесцветные жидкости, температуры кипения которых приведены в таблице 1.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что молекулярные веса диметилловых эфиров и диацетатов резорцина и 2,5-диметилрезорцина имеют сравнительно хорошее совпадение с теоретическими данными. Из этих данных вытекает, что молекулярные веса производных дифенолов, в которых обгидроксильные группы замещены, могут быть определены криоскопическим методом с применением в качестве растворителя бензола или нитробензола.

Результаты эбулиоскопического определения также хорошо совпадают с теоретически вычисленными данными.

Определение молекулярных весов резорцина и 2,5-диметилрезорцина в бензоле криоскопическим методом связано с неточностями. Во-первых, для получения совпадающих результатов параллельных определений пришлось уменьшить концентрацию анализируемого вещества (вместо навески в 100 мг — употреблять 30 мг на 20 мл растворителя). При большей концентрации анализируемого вещества происходило его выкристаллизование из раствора в начале опыта. Во-вторых, даже при указанной небольшой концентрации анализируемого вещества получены завышенные результаты молекулярных весов (147 и 149 вместо 110 и 138). Увеличенные результаты молекулярных весов вызваны частичной ассоциацией молекул резорцина и диметилрезорцина в бензоле.

Производя определения молекулярных весов в нитробензоле, навеска анализируемого вещества увеличена до 50—60 мг на 20 мл нитробензола. Растворение навески в нитробензоле происходит легко при комнатной температуре. Молекулярные веса резорцина и 2,5-диметилрезорцина хорошо совпадают с

Таблица 2

Результаты определения молекулярных весов фенольных фракций

№№ п.п.	Молекулярные веса, определенные в бензоле		Молекулярные веса, определенные в нитробензоле в 1965 г.
	1962 г.	1963 г.	
1	126	126	122
2	139	137	141
3	155	155	146
4	164	162	163
5	184	184	178
6	201	205	195

теоретически вычисленными, что указывает на отсутствие ассоциации молекул анализируемых веществ в нитробензоле.

В продолжении работы было произведено определение молекулярных весов в нитробензоле шести фракциям масляных фенолов, молекулярные веса которых криоскопическим методом в бензоле были определены уже раньше.

В таблице 2 приведены результаты определения молекулярных весов указанных фенольных фракций.

Из этих данных видно, что при хранении фракций сланцевых фенолов в течение длительного периода не наблюдается изменения молекулярных весов. В низкокипящих фракциях, где отсутствуют двухатомные фенолы, не наблюдается больших расхождений в результатах определения молекулярных весов в бензоле или нитробензоле. Существенные расхождения появляются во фракциях, где имеется значительное содержание двухатомных фенолов.

Выводы

1. Показано, что для определения молекулярных весов двухатомных фенолов бензол в качестве растворителя не пригоден.

2. Предложено растворителем при криоскопическом определении молекулярных весов двухатомных фенолов использовать нитробензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Векманн. *Z. phys. Chem.*, 2, 638 (1888); 7, 323 (1891); 44, 161 (1904).
2. К. Вейганд. *Мет. эксперимента в орг. химии*, часть 3, 1951 г.
3. Н. Мейер. *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*. Berlin, 1931.
4. В. Я. Михкельсон. *Журнал анал. химии*, 9, 22 (1954).
5. А. Я. Рятсеп. Автореферат диссертации. ТПИ, 1965 г.
6. Х. Нурксе, Г. В. Сиповски. *Химия и технология горючих сланцев*, 12, 152 (1963).
7. H. M. Roberts, C. R. Bury. *J. Chem. Soc.*, 123., 2037 (1923).
8. В. Я. Михкельсон, *Труды ТПИ, Серия А*, 210, 267 (1964).
9. E. Klargmann. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3391 (1931).

УДК 543.85

Х. В. Липпмаа

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДОНОР- АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II

Характерные инфракрасные полосы поглощения кислородных соединений занимают широкий диапазон частот. Важнейшие частоты приводятся в следующей таблице 1 [1, 2, 3, 4, 5, 6], стр. 62.

1. Изготовление и спектры молекулярных комплексов кислородных соединений

Из таблицы 1 следует, что только гидроксильные и карбонильные группы могут быть однозначно определены из инфракрасного спектра. Характерные полосы поглощения всех других групп перекрываются.

Для выяснения возможности отнесения перекрывающихся полос поглощения к отдельным группам были изготовлены молекулярные комплексы кислородных соединений с сильным акцептором — четыреххлористым титаном [7], а для определения полос, связанных с кислотными гидроксильными группами в фенолах и кислотах — соединения с сильными основаниями, где исследуемое вещество служит донором протона. Последние соединения хорошо известны [8]. Образование сильных внутри- или межмолекулярных водородных связей ведет к уменьшению частот валентных колебаний O—H и изменению частот валентных колебаний C—OH.

Все комплексы с четыреххлористым титаном были изготовлены по ранее описанной методике [9], все спектры сняты в парафиновом масле. Спектры полученных соединений приводятся в таблицах от 2 до 6 (см. Приложение).

В таблице 7 приведены инфракрасные спектры комплексов кислородных соединений с аминами. Эти соединения были изготовлены по следующей методике: смешивали 0,05 молярный раствор кислородного соединения в четыреххлористом угле-

Таблица 1

Основные инфракрасные полосы поглощения кислородных соединений

Группа соединений	Тип и частотный диапазон колебаний, в см ⁻¹		
Спирты Фенолы	Валентные колебания	ν O—H	2500—3640
	Валентные колебания	ν C—OH	1010—1220
	Плоские деформационные колебания	δ O—H	1160—1470
	Неплоские деформационные колебания	γ O—H	650—750
Эфиры	Асимметричные валентные колебания	ν C—O—C ν = C—O—C	1050—1170 (1180) 1200—1300
	Симметричные валентные колебания	ν —C—O—C	1020—1075
Кетали, спирокетали		ν C—O—C— —O—C	1200—1040 1350—650
Эпоксиды	Симметричные валентные колебания кольца	ν кольца	1250
	Асимметричные валентные колебания кольца	ν кольца	790—950
Кетоны	Валентные колебания	ν >C=O	1690—1780
		ν =CC=O	1615—1720
Карбоновые кислоты (насыщенные)	Валентные колебания Комбинированные плоские деформационные и валентные колебания	ν —C=O	1760—1710
		ν CCO	1150—1270
Сложные эфиры	Валентные колебания Асимметричные и симметричные валентные колебания	ν C=O	1650—1785
		ν C—O	1320—1080
α - и γ - Пироны			1560—1740
Фураны	Колебания кольца	ω кольца	1000—1040
	Валентные колебания	ν CC	1470—1600
	Плоские деформационные колебания	δ CH	1020—1260
	Неплоские деформационные колебания	γ CH	740—920

роде с 10%-ным раствором амина в четыреххлористом угле-
роде. Работали с компенсацией.

Из приведенных данных следует:

1. Алифатические и алициклические простые эфиры имеют сильные полосы поглощения в области $1070\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ от валентных колебаний связи С—О. Эти полосы расширяются и почти исчезают в результате сдвига на больше, чем 100 см^{-1} к меньшим волновым числам в соединениях этих эфиров с TiCl_4 . Это обстоятельство обеспечивает надежное определение подобных эфирных групп.

2. Эфиры фенолов также имеют сильные полосы поглощения в области $1020\text{--}1075\text{ см}^{-1}$ от симметричных валентных колебаний связи С—О и в области $1200\text{--}1275\text{ см}^{-1}$ от асимметричных колебаний. Последние являются особенно сильными при ароматических эфирах. Эфиры двухатомных фенолов показывают сдвиги этих полос к меньшим волновым числам, подобно алифатическим эфирам. В эфирах одноатомных фенолов сдвиги могут быть очень малыми, ниже точности измерения на ИКС-14, несмотря на образование кристаллических соединений (анизол). Обычно появляется новая сильная полоса на частоте $940\text{--}990\text{ см}^{-1}$.

3. Фураны и бензофураны имеют кроме вышеуказанных еще несколько полос поглощения, обусловленных главным образом деформационными колебаниями ядра ($1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$). Все эти полосы преимущественно сдвигаются к меньшим волновым числам и расширяются под воздействием TiCl_4 .

4. Карбонильная группа в кетонах, альдегидах, хинонах и кислотных производных имеет характерные валентные колебания связи С=О в области $1740\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (в дикетонах и пиронах до 1560 см^{-1}) и более слабые полосы, обусловленные комбинированными валентными и деформационными колебаниями связи С—СО в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. При образовании комплекса с TiCl_4 частота валентных колебаний С=О сильно уменьшается и наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг полос в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, часто к большим частотам. Если эти полосы являются дублетами (ненасыщенные кетоны и альдегиды), то интенсивности линии перемещаются.

5. В инфракрасных спектрах соединений фенолов с TiCl_4 наблюдается значительное уменьшение интенсивности и часто сдвиг к меньшим частотам полос в области $1180\text{--}1280\text{ см}^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями связи С—ОН. Часто наблюдается появление новой сильной полосы в области $920\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и слабое влияние на полосы валентных колебаний связи О—Н.

6. В комплексах фенолов с аминами наблюдается появление новой сильной полосы валентных колебаний ассоциированных связей O—H в области $2500\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ и одновременный сдвиг и изменение интенсивности полос валентных колебаний связи C—OH в области $1050\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ и различных полос поглощения на более низких частотах.

7. Появление новой полосы в комплексах с аминами на частоте 1900 см^{-1} является признаком присутствия карбоксильных групп и его производных. Поглощение на более высоких частотах обусловлено и кислыми спиртовыми группами.

8. В комплексах с аминами частоты характерных полос поглощения эфирных и карбонильных групп существенно не изменяются.

9. Изменения, происходящие с углеводородами под воздействием TiCl_4 , на спектрах мало отражаются. Появляется одна новая полоса поглощения при 815 см^{-1} , что не мешает исследованию спектров кислородных соединений.

10. Бифункциональные соединения, которые способны образовать сильные внутри- и межмолекулярные водородные связи, не образуют молекулярных соединений с TiCl_4 и аминами в употребленных условиях. Эти химически инертные вещества тоже не реагируют с реагентами для определения функциональных групп или реагируют неполностью [10, 11].

Из полученных данных следует, что образование молекулярных соединений открывает некоторые новые возможности в анализе кислородных соединений. Как и при всех других методах качественного или количественного определения функциональных групп и здесь наблюдаются недостатки и отклонения, однако в большинстве случаев возможно получение более надежных результатов.

Для практического применения вышеуказанных закономерностей при анализе кислородных соединений, необходимо иметь от каждого соединения четыре спектра, один из которых снят в присутствии акцептора (TiCl_4), второй — в присутствии сильного основания (10%-ный раствор пиридина в CCl_4), а третий и четвертый — спектры чистого вещества в виде суспензии в парафиновом масле и раствора в CCl_4 . Последние два спектра необходимы для сравнения сдвигов полос поглощения. Исследуемое вещество должно иметь высокую степень чистоты. Образующиеся соединения являются в парафиновом масле достаточно инертными и в кювете между пластинками из бромистого калия с атмосферной влагой не реагируют.

2. Исследование состава донор-акцепторных комплексов

Многие из приведенных в этой статье соединений изготовлены впервые и охарактеризованы только инфракрасным спектром. Весьма вероятно, что в избытке $TiCl_4$ комплексные соединения образуются в соотношении компонентов 1:1. Однако не ясно, в каком соотношении образуются комплексы с бифункциональными соединениями. Поэтому были изготовлены некоторые молекулярные соединения и определены соотношения компонентов.

Для изготовления комплексных соединений использовали пробирки центрифуги, которые были закрыты резиновыми пробками. Пробирку с веществом в сухой камере продували сухим азотом и после охлаждения вещества прибавили избыток $TiCl_4$. После нескольких часов при помощи шприца прибавили четыреххлористый углерод и после центрифугирования осадка раствор удаляли шприцом. Процесс повторяли 3—4 раза. Затем комплексное соединение разлагали 0,5—1 нормальным раствором нитрата аммония и определяли титан весовым методом в виде окиси титана [12].

Результаты опытов приводятся в таблице 8.

Таблица 8

Соотношения компонентов в комплексах с четыреххлористым титаном

№	Донор	Соотношение компонентов
1	Тетрагидрофуран	1,02
2	Дигидропиран	0,96
3	Вератрол	1,24
4	Диметиловый эфир гидрохинона	2,07
5	Гваякол	2,10
6	Кумарон	1,04

Оказывается, что в большинстве случаев каждая кислородсодержащая функциональная группа образует соединение с акцептором. Исключение составляет вератрол, который склонен к образованию нескольких соединений, что отражается и в инфракрасных спектрах этих соединений [9].

При помощи инфракрасных спектров можно следить и за полнотой образования комплексов кислородных соединений. Только в спектре антрахинона наблюдается наложение комплекса и исходного вещества, во всех других спектрах наложений невозможно обнаружить.

Выводы

1. Исследованы молекулярные комплексы кислородных соединений с акцептором $TiCl_4$. Из этих многие соединения изготовлены впервые.

2. Определен состав пяти новых молекулярных соединений простых эфиров.

3. Разработана методика для определения в исследуемом веществе следующих функциональных групп:

- а) алифатический или алициклический простой эфир;
- б) фенольная гидроксильная группа;
- в) карбоксильная группа;
- г) карбонильная группа.

Кроме того, во многих случаях можно получить дополнительные данные о присутствии в веществе фенольноэфирных групп или фуранового цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. «Мир», Москва, 1965.
2. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, Москва, 1957.
3. В. Вест. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.
4. Н. М. Рауен, Р. Кун. Biochemisches Taschenbuch, I. Springer, 1964.
5. J. P. Phillips. Spectra-structure Correlation. Acad. Press, NY.—London, 1964.
6. F. C. Nachod, W. D. Phillips. Determination of Organic Structures by Physical Methods. Vol. 2. Acad. Press, NY.—London, 1962.
7. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа. Сборник статей в печати.
8. Дж. Пиментель, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. «Мир», Москва, 1964.
9. Х. В. Липпмаа. См. наст. сборник, стр. 43.
10. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа, В. Т. Палуоя. Труды ТПИ, серия А, № 215, 97 (1964).
11. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа. Труды ТПИ, сер. А, № 215, 109 (1964).
12. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. ГХИ, Москва, 1957.
13. F. J. Cioffi, S. T. Zenchelsky. J. Phys. Chem., 67 (2), 357 (1963).

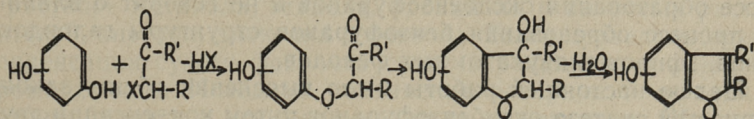
УДК 547. 728. 1

Х. Я. Куннер, Х. Т. Раудсеп

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ОКСИБЕНЗОФУРАНОВ

(Сообщение II)

В нашей предыдущей работе [1] был описан синтез 6-окси-3-метилбензофурана по схеме:



Названный метод может являться универсальным методом синтеза оксibenзофуранов. Из использованных разных двухатомных фенолов и α -галогидных карбонильных соединений можно получать всевозможные замещенные и незамещенные (если $R = R' = H$) оксibenзофураны.

Однако весьма незначительное количество известных в настоящее время оксикумаронов свидетельствует о трудностях, возникающих при синтезе оксibenзофуранов. Отметим, что при синтезе простейшего представителя оксibenзофуранов, 6-оксibenзофурана Каррером, Гладфельдером и Видмером [2] выход целевого продукта составлял только 1,1% от теоретического.

Важным этапом в образовании оксibenзофуранов является замыкание фуранового кольца. Образование фуранового кольца следует рассматривать как процесс нуклеофильного присоединения ароматического ядра к карбонильной группе феноксикетона, зависящий от электронной плотности при ортоатоме углерода в ароматическом ядре. Образование фуранового ядра зависит, следовательно, от положения —ОН группы в молекуле оксифеноксикетона. Повышенная электронная плотность при других углеродных атомах ароматического ядра может содействовать образованию продуктов поликонденсации.

С другой стороны, группы R и R' в галоидокетоне R—СНХ—СО—R' должны оказывать существенное влияние как на процесс циклизации, так и отщепления H₂O. Значение этих факторов должно определить применимость вышеназванного метода при синтезе оксибензофуранов.

За последнее время опубликовано несколько работ о синтезе оксибензофуранов из двухатомных фенолов, моноэфиров двухатомных фенолов и α -галоидокетонов. Синтезирован [3] 5-окси-2,3-диметилбензофуран конденсацией 4-метоксифенола с хлорэтилметилкетонем, последующей циклизацией образовавшегося оксифеноксикетона с концентрированной серной кислотой и отщеплением метильной группы иодистоводородной кислотой в уксусной кислоте. Синтезированы 2,3-диметил и 2-метил-3-фенил производные оксибензофуранов тем же методом, путем применения при циклизации вместо серной кислоты POCl₃ или полифосфорной кислоты и при отщеплении метоксигруппы хлористым пиридином [4, 5, 6]. Однако авторы не указывают на какие-нибудь общие закономерности в процессе образования оксибензофуранов и не говорят о влиянии на процесс образования бензофуранов структуры галоидокетонов, эфиров и двухатомных фенолов.

Целью настоящей работы было выяснение общих закономерностей синтеза оксибензофуранов путем конденсации двухатомных фенолов или их моноэфиров с α -галоидокетонами.

Экспериментальная часть

Синтез оксибензофуранов проводился в два этапа. В первом этапе конденсированием двухатомных фенолов или их моноэфиров с α -галоидокетонами в присутствии щелочных реагентов были получены оксифеноксикетоны (или алкоксифеноксикетоны). Во втором этапе полученные оксифеноксикетоны (или алкоксифеноксикетоны) циклизировали в соответствующие бензофураны в присутствии щелочных или кислых реагентов. Как показано нами [1], реакция циклизации протекает в некоторых случаях уже в процессе конденсации фенола с галоидокетоном. При использовании моноэфиров двухатомных фенолов полученные циклизацией эфиры деалкилировали нагреванием в присутствии хлористого пиридина.

В настоящей работе в качестве исходных веществ использовали резорцин, пирокатехин, гидрохинон и *o*-нитрофенол, монометильный эфир пирокатехина, моноэтиловый эфир гидрохинона и, с другой стороны, хлор- и бромацетоны, хлорэтилметилкетон, хлорметил-этилкетон, хлор- и бромацетофеноны. Процессы конденсации были проведены при возможно низкой температуре, но так, чтобы продолжительность реакции не пре-

вышала 2—3 часов. Ход реакции конденсации контролировали анализами. Продукты реакции выделялись из реакционной смеси путем экстракции эфиром. Из полученного экстракта соединения фенольного характера выделялись раствором щелочи. Для разделения продуктов реакции использовался также метод распределительной хроматографии со стационарной фазой — метанол на силикогеле, подвижная фаза — смеси бензола и метанола. Разделение продуктов реакции описано подробно в предыдущей работе [1].

1. Конденсация резорцина с α -галоидокетонами

Исследовалась реакция конденсации резорцина с хлор- и бромацетоном, хлорэтил-метилкетонем, хлорметил-этилкетонем, хлор- и бромацетофеноном. В качестве щелочного реагента использовали алкогольы натрия, едкий натрий, карбонат и бикарбонат натрия. Реакция проводилась в водной среде, в растворе метанола, этанола, пропанола и инертных растворителей, ацетона, диоксана и бензола. Были проведены опыты конденсации сухого фенолята суспензированного в бензоле с бромацетоном. Исходные соединения резорцин и α -галоидокетоны брались в эквимолекулярных количествах. Щелочной реагент использовался с 10% избытком. При использовании в качестве щелочного реагента карбоната и бикарбоната натрия и калия последние брались с 50% избытком. Температуру реакции выбирали таким образом, чтобы продолжительность конденсации не превышала 2—3 часов. Продукты реакции содержат нейтральную часть, образовавшуюся при конденсации двух молекул галоидокетона с резорцином, и неустойчивые соединения, которые даже при вакуумной дистилляции переходят в нерастворимые высокомолекулярные продукты. Фенольная часть, растворимая в щелочи, содержит непрореагировавший резорцин, оксифеноксикетон или соответствующий оксibenзофуран и продукты поликонденсации, которые не перегоняются при вакуумной перегонке и вымываются при хроматографировании из колонны только метанолом. Результаты опытов приведены в таблице 1. В таблице 1 приведены также результаты опытов из нашей предыдущей работы [1].

Результаты опытов показывают, что при конденсации резорцина с α -галоидокетонами большое влияние на ход реакции имеет строение галоидокетона. При конденсации резорцина с хлор- и бромацетоном и хлорметил-этилкетонем образуются соответствующие 3-оксифеноксикетоны. Однако последние при нагревании с 2-нормальным раствором NaOH циклизируются и дают почти со 100% выходом соответствующие окси-

Таблица 1

Результаты синтеза оксибензофуранов из резорцина и α -галогенокетонов.
Взято 100 ммолей резорцина и 100 ммолей галогенокетона

№№ п/п	Галогидо-кетон	Щелочный реагент	Растворитель	Продолжительность реакции, в часах	Температура реакции, °С	Выход нейтральных компонентов, в г	Выход резорцина в миллимолях	Целевой продукт	Выход целевого продукта, в % от теорет. *
1	$\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,0	25	1,5	16,9	3-оксифенокси-ацетон	34,6
2	"	NaOH	H_2O	2,0	20	4,5	26,5	"	30,8
3	"	Na_2CO_3	"	2,0	55	2,1	33,4	"	41,8
4	"	NaHCO_3	"	2,0	47	2,5	25,5	"	52,3
5	"	"	CH_3OH	2,0	65	1,9	40,6	"	58,5
6	"	"	диоксан	1,7	104	2,6	47,5	"	48,0
7	"	"	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	1,7	90	3,3	30,6	"	39,4
8	"	"	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	1,9	97	2,7	28,5	"	48,0
9	"	Na -фенолят	C_6H_6	2,0	80	0,9	34,2	"	65,2
10	$\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$	NaHCO_3	CH_3-OH	2,0	65	1,5	17,3	"	59,5
11	"	"	H_2O	2,0	65	0,9	18,9	"	70,5
12	$\text{CH}_3\text{CHClCOCH}_3$	"	"	3,0	80	1,5	31,5	2,3-диметил-6-оксибензофуран	35,5
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	"	"	3,0	80	1,5	16,4	3-оксифенокси-метил-этилкетон	
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	"	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	2,0	79	2,0	30,5	3-фенил-6-оксибензофуран	
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	"	"	2,0	79	2,0	22,0	3-оксифенокси-ацето-Фенон	

* В пересчете на прореагировавший резорцин.

Результаты конденсации пирокатехина, гидрохинона и *o*-нитрофенола с бромацетоном.
Взято 100 ммолей фенола и 100 ммолей бромацетона

№ п/п	Наименование фенола	Щелочный реагент	Растворитель	Продолжительность реакции, в часах	Температура реакции, °С	Выход нейтральных компонентов, в г	Выход резорцина, в ммольях	Целевой продукт, в ммольях	Продукты, поликонденсации, в г	Целевой продукт	Выход целевого продукта в % от теорет.
1	Пирокатехин	NaOH	H ₂ O	2,0	20	1,8	61,8	18,0	2,0	2-окси-фенокс-ацетон	47,0
2	—, —	Na-алкоголят	CH ₃ CH ₂ OH	1,0	70	3,1	29,5	23,8	5,6	—, —	33,8
3	—, —	Na-фенолят	C ₆ H ₆	2,0	80	2,4	25,4	25,3	5,0	—, —	33,9
4	Гидрохинон	NaHCO ₃	H ₂ O	2,5	47	1,4	35,6	17,8	3,8	4-окси-фенокс-ацетон	27,7
5	—, —	—, —	CH ₃ —OH	2,0	65	2,2	34,5	20,1	3,2	—, —	30,8
6	—, —	Na-фенолят	C ₆ H ₆	2,0	80	смолообразные продукты					
7	<i>o</i> -нитрофенол	—, —	Диоксан	2,0	104			57,0		2-нитро-фенокс-ацетон	57,0
8	—, —	—, —	C ₆ H ₆	2,0	80			55,0		—, —	55,0

бензофураны. При конденсации резорцина с хлорэтил-метил-кетонем и хлорацетофеноном в присутствии бикарбоната натрия соответствующие оксибензофураны образуются уже в процессе конденсации. Из этого можно сделать вывод, что при конденсации резорцина с α -галоидокетонами в присутствии бикарбоната натрия образуются с удовлетворительными выходами оксибензофураны или оксифеноксикетоны, причем последние легко переводятся в соответствующие оксибензофураны. На процесс циклизации оказывает влияние строение галогенкетонеров. Фенильная группа при карбонильной группе кетона содействует образованию оксибензофурана. Аналогично, оксибензофураны с алкильными группами в положении 2,3 образуются из соответствующих галоидокетонеров уже в процессе конденсации в присутствии NaHCO_3 . При этих исходных соединениях не удалось изолировать из реакционной смеси оксифеноксикетонеров. Характер растворителя в процессе конденсации имеет меньшее значение. Можно отметить более низкую температуру реакции в полярных растворителях, однако выход целевых продуктов при этом не увеличивается. Из щелочных реагентов, используемых при конденсации, лучшие результаты получены с бикарбонатом натрия.

2. Конденсация пирокатехина, гидрохинона и *o*-нитрофенола с бромацетоном

Конденсация орто-, пара-диоксibenзола и орто-нитрофенола с бромацетоном протекает достаточно гладко с образованием соответствующих оксифеноксикетонеров. Конденсация в присутствии разных растворителей дает примерно одинаковые результаты. Интересно отметить, что при конденсации фенолята гидрохинона (как и резорцина) суспендированного в сухом бензоле, с галоидокетонами образовывались только смолистые вещества, между тем как этот метод при конденсации других фенолов, моноэфиров фенолов и *o*-нитрофенола дает хорошие результаты. Результаты опытов конденсации приведены в таблице 2.

Попытки циклизации полученных оксифеноксикетонеров не дали положительных результатов. При циклизации были использованы как щелочные, так и кислотные реагенты, однако при этом образовывались только смолистые и высокомолекулярные вещества, из которых даже методами хроматографии не удалось изолировать оксибензофуранов. Не давал результатов также термический метод циклизации при температурах $400\text{--}600^\circ$ в токе CO_2 . Во всех случаях, кроме непрореагировавшего исходного вещества, были получены нерастворимые в растворителях темные поликонденсаты и только при цикли-

зации 4-оксифеноксиацетона удалось проанализировать продукты реакции.

При нагревании 1,52 г 4-оксифеноксиацетона с 15 мл 1,8 нормального водного раствора NaOH в течение 1 часа образовалось 0,06 г нейтральных соединений и 1,18 г фенольных соединений, из которых хроматографированием выделено 40,5% 4-оксифеноксиацетона, 32,8% гидрохинона и 26,7% продуктов конденсации.

При пропускании 0,273 г 4-оксифеноксиацетона в токе CO₂, при скорости CO₂ — 12 мл/мин, через нагретую до 560° кварцевую трубку диаметром 20 мм, было собрано в приемнике 0,150 г вещества, содержащего 12,1% 4-оксифеноксиацетона, 57,4% гидрохинона и 30,5 неидентифицируемых продуктов.

Необходимо отметить, что при циклизации 4-оксифеноксиацетона образуется значительное количество гидрохинона, что указывает на легкость расщепления эфирной связи в оксифеноксикетоне.

Из результатов опытов можно сделать вывод, что 2-оксифеноксикетоны и 4-оксифеноксикетоны не циклизируются с образованием соответствующих оксibenзофуранов, как это наблюдается при 3-оксифеноксикетонах. Следует, что повышенная электронная плотность при атоме углерода, находящегося в орто-положении по отношению к оксикетонной группе в ароматическом ядре, индуцированная со стороны находящейся в пара положении OH группы, делает возможным нуклеофильное присоединение ароматического ядра к карбонильной группе (напр. у 3-оксифеноксикетонов). Нахождение —OH группы в других положениях, как например при 2-оксифеноксикетонах и 4-оксифеноксикетонах, не активизирует ароматического ядра и в нужном положении, вследствие чего не происходит нуклеофильного присоединения к карбонильной группе и образования цикла.

3. Конденсация моноэфиров пирокатехина и гидрохинона с галоидокетонами

Как показала предыдущая серия опытов, оксифеноксикетоны, образующиеся при конденсации α -галоидокетонов с пирокатехином, ортонитрофенолом и гидрохиноном, не дают продуктов циклизации — оксibenзофуранов, что объясняется деактивизацией углеродного атома в бензольном ядре, принявшего участие в образовании фуранового кольца, находящегося со стороны OH группы в метаположении по отношению к названному углеродному атому. Можно предположить, что этерификация OH группы резко уменьшит дезактивирую-

щее действие гидроксильной группы и создаст возможность для образования фуранового кольца.

Поэтому в дальнейших опытах синтеза оксибензофуранов были использованы моноэфиры фенолов: 4-этоксифенол и 2-метоксифенол. В качестве галоидокетонов применяли хлор-ацетон и хлорэтилметилкетон. Синтез алкоксифеноксикетонов проводился в присутствии карбоната калия и бикарбоната натрия. Лучшие результаты получены в присутствии растворителя диоксана. Интересно отметить, что при конденсации моноэфиров двухатомных фенолов с хлорэтилметилкетонном получают более высокие выходы, чем при конденсации с хлорацетоном. По некоторым литературным данным [4] бром-ацетофенон дает также более низкий выход алкоксифеноксикетонов, чем хлорэтилалкилкетон. Результаты синтеза алкоксифеноксикетонов даны в таблице 3.

Таблица 3

Результаты конденсации 4-этоксифенола и 2-метоксифенола с хлорацетоном и хлорэтилметилкетонном

№№ п/п	Продукт реакции	Щелоч- ной реа- гент	Раствор- итель	Про- дол- жи- тель- ность реак- ции в ча- сах	Тем- пера- тура реак- ции, в °С	Вы- ход, в % от теор.
1	4-этокси-фенокси-ацетон	NaHCO ₃	H ₂ O	3	65	31,2
2	—, —	"	Диоксан	3	104	39,0
3	4-этокси-фенокси-бутанон-2	"	"	8	104	67,0
4	2-метокси-фенокси-бутанон-2	K ₂ CO ₃	"	12	104	80,6

Для циклизации алкоксифеноксикетоны нагревали с хлор-окисью фосфора. К алкоксифеноксикетонам прибавляли двойное количество POCl₃. Образовавшуюся гомогенную смесь нагревали при постоянном перемешивании, пока не начиналась экзотермическая реакция с выделением HCl. Определением выделившегося HCl контролировали ход протекания реакции. Реакция циклизации 3-(4-этоксифенокси)-2-бутанона и 3-(2-метоксифенокси)-2-бутанона начиналась при 60°. Реакция проводилась охлаждением реакционной смеси при 75°. После нагревания в течение 10 минут, при этой же температуре, реакционная смесь была вылита в холодную воду. Путем экстракции бензолом были выделены продукты реакции. Оксибензофураны выделялись вакуумной перегонкой.

Реакция циклизации 4-этоксифеноксиацетона с POCl_3 начиналась при 80°C . В течение 30 минут выделялось теоретическое количество HCl . Однако из продуктов реакции не удалось выделить оксибензофурана.

Для отщепления эфирной группировки, полученные алкоксибензофураны нагревали с двукратным количеством хлористого пиридина при 210°C в течение 60 минут. Реакционную смесь растворяли в воде, экстрагировали бензолом. Из бензольного экстракта оксибензофураны выделяли раствором щелочи. При подкислении щелочного раствора оксибензофуран выпадал в виде кристаллов.

Выход 5-этокси-2,3-диметилбензофурана при циклизации составлял 90% от теоретического, выход 5-оксибензофурана при деэтировании — 82,5%. Соответствующие выходы при синтезе 7-окси-2,3-диметилбензофурана равны 73,5 и 86,2% от теоретического. В сводной таблице 4 приведены температуры плавления синтезированных соединений.

Таблица 4

Температура плавления синтезированных соединений

№№ п/п	Наименование соединений	Температура плавления, в $^\circ\text{C}$		Литератур- ный источ- ник
		получено	литературные данные	
1	3-оксифенокси-ацетон	83—84	84	[1]
2	3-метил-6-окси- бензофуран	103	103	[7]
3	2,3-диметил-6-окси- бензофуран	108	107,5—108	[5]
4	3-фенил-6-оксибензо- фуран	139,5—140	141	[6]
5	3-оксифенокси-аце- тофенон	118—118,5	118	[4]
6	2-оксифеноксиацетон	98—99	98—99	[8]
7	4-оксифеноксиацетон	108	—	—
8	2-нитрофеноксиацетон	69	69	[9]
9	2,3-диметил-5-этокси- бензофуран	50—51	—	—
10	2,3-диметил-7-ме- токсibenзофуран	39	38,5	[6]
11	2,3-диметил-5-окси- бензофуран	79—80	80	[6]
12	2,3-диметил-7-окси- бензофуран	100—101	99,5	[6]

Выводы

1. Показано, что при конденсации резорцина с α -галоидокетонами в присутствии щелочных реагентов (NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 и т. д.) образуются 6-оксибензофураны и 3-оксифеноксикетоны. Последние при нагревании в присутствии щелочей переходят в соответствующие 6-оксибензофураны.

2. Показано, что при конденсации пирокатехина, гидрохинона и *o*-нитрофенола с α -галоидокетонами в присутствии щелочных реагентов образуются оксифеноксикетоны, которые однако не циклизируются в соответствующие оксибензофураны ни в присутствии щелочных и кислых реагентов, ни при нагревании при температуре до 560° .

3. Показано, что моноэфиры пирокатехина и гидрохинона при конденсации с α -галоидокетонами, $\text{R}-\text{CHX}-\text{CO}-\text{R}'$, дают алкоксифеноксикетоны, которые при действии POCl_3 переходят в эфиры оксибензофуранов. Деалкилирование полученных эфиров нагреванием с хлористоводородной солью пиридина дает соответствующие оксибензофураны.

4. Показано, что при конденсации двухатомных фенолов и их моноэфиров с галогенкетонами целесообразно применять в качестве конденсирующего щелочного реагента карбонаты и бикарбонаты калия и натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. X. T. Раудсепп, X. Я. Киппер. Труды ТПИ, серия А, № 215, 1964, 79—86.
2. P. Karrer, A. Glattfelder, Fr. Widmer. *Helv.* 3, 541 (1920).
3. J. S. Veer, H. F. Davenport, A. Robertson. *J. Chem. Soc* 1953, 1262-4; ref. *C. A.* 48, 3962 (1954).
4. Royer René, Hudry Claude. *Bull. soc. chim. France*, 1961, № 5, 939—943; ref. *РЖХим.* 1962, № 10Ж 229.
5. Bisagni Emile, Royer Rene. *Bull. soc. chim. France*, 1962, № 5, 925—932; ref. *РЖХим.* 1963, 19Ж 152.
6. Royer René, Bisagni Emile, Hudry Claude, Chentin Andréé, Desvoye Marie-Louise. *Bull. soc. chim. France*, 1963, № 5, 1003—1007; ref. *РЖХим.* 1964, 2Ж 180.
7. K. Freis, M. Nöhren. *B.* 58, 1027 (1925); ref. *C.* 1925, II, 818.
8. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, I Band. Стр. 423, Berlin, 1918.
9. *B.* 30, 1634 (1897).

УДК 547. 728. 1

*Х. Я. Кунпер, И. Р. Клесмент, С. Я. Салусте,
О. Г. Эйзен, Х. Т. Раудсепп*

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ОКСИБЕНЗОФУРАНОВ

(Сообщение III)

Хроматографическое разделение оксибензофуранов

Фенолы сланцевой смолы, как показали исследования одного из авторов настоящей статьи [1, 2], содержат большое количество гетероциклических фенолов типа оксибензофуранов (оксикумаронов), идентификацию которых, однако, методами хроматографии не являлось до сих пор возможным вследствие полного отсутствия данных о свойствах оксибензофуранов при их хроматографировании. Поэтому представляет большой интерес выяснение свойств оксибензофуранов при их хроматографировании, что дало бы возможность для более детального выяснения состава сланцевых фенолов. С другой стороны, изучение свойств соединений при их хроматографировании, сравнение полученных данных с результатами хроматографирования других ароматических оксисоединений позволило бы выяснить общие закономерности влияния структуры ароматических оксисоединений на их свойства при хроматографировании.

1. Синтез оксибензофуранов

Использованные при проведении настоящей работы оксибензофураны синтезировали по ранее разработанному методу [3, 4]. Алкилированные 6-оксибензофураны были синтезированы из соответствующих α -хлоркетонов и резорцина, а алкилированные 5-оксибензофураны и 7-оксибензофураны из соответствующих α -хлоркетонов и моноэфиров пирокатехина и гидрохинона. Использовались следующие α -хлоркетоны, температуры кипения которых приведены в таблице 1.

Температуры кипения α -хлоркетонов

Наименование хлоркетонов	Температура кипения	
	°С	Давл., мм Hg
α -хлоргептилметилкетон	95—97	5
α -хлоргексилметилкетон	90—91	5
α -хлорбутилэтилкетон	170—172	760
α -хлорпропилпропилкетон	63—65	5
α -хлорметилфенилкетон	40—41	5
α -хлорэтилметилкетон	114—115	760

Для синтеза 6-оксибензофуранов в колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, смешивали 0,1 моля резорцина, 0,1 моля α -хлоркетона, 0,12 молей K_2CO_3 и 50 мл сухого диоксана. Конденсация проводилась при температуре кипения реакционной смеси в течение 3 часов. Образовавшиеся оксифеноксикетоны циклизировали нагреванием в присутствии раствора NaOH. Выделенные экстракцией оксибензофураны очищались перегонкой и кристаллизацией.

5-оксибензофураны и 7-оксибензофураны синтезировали в три этапа. В первом этапе, аналогично конденсации резорцина с хлоркетонами, конденсировали моноэфиры пирокатехина и гидрохинона с хлоркетонами при температуре кипения реакционной смеси. Полученные алкоксифеноксикетоны циклизировали при 60—75°C с помощью $POCl_3$. Из синтезированных алкоксибензофуранов отщепляли алкоксигруппы нагреванием с хлористым пиридином при температуре 215—220°C. Выделенные экстракцией бензолом оксибензофураны очищались перегонкой в вакууме и кристаллизацией. В таблице 2 приведены элементарные составы и некоторые физико-химические показатели синтезированных оксибензофуранов.

2. Хроматография оксибензофуранов в тонком слое

Хроматографические показатели ароматических оксисоединений зависят в значительной степени от структуры ароматического соединения. Адсорбционная способность хроматографируемых индивидуальных ароматических оксисоединений к твердой фазе зависит главным образом от состояния гидроксильной группы и в меньшей степени от ароматического ядра.

Таблица 2

Элементарные составы и некоторые физико-химические показатели оксисбензофуранов

№№ п/п	Наименование оксисбензофуранов	Получено			Вычислено			Температура кипения при 5 мм, в °С	Температ. плавления, в °С	Коэффициент преломления
		С%	Н%	—ОН, мэкв/г	С%	Н%	—ОН, мэкв/г			
1	2-гексил-3-метил-6-оксисбензофуран	77,6	8,72	4,33	77,6	8,62	4,31	190—200	82	1,5393
2	2-гексил-3-метил-7-оксисбензофуран	77,3	8,76	4,00				160—162	53	
3	2-гексил-3-метил-5-оксисбензофуран	77,5	8,70	4,36				190—230	78	
4	2-пентил-3-метил-6-оксисбензофуран	77,1	8,34	4,62				160—170	66	
5	2-пентил-3-метил-7-оксисбензофуран	77,1	8,29	4,63				140—150	—	
6	2-пропил-3-этил-6-оксисбензофуран	76,5	8,01	4,96				130	—	1,5551
7	2-пропил-3-этил-5-оксисбензофуран	76,5	7,98	4,64				140	—	1,5552
8	2-этил-3-пропил-6-оксисбензофуран	76,1	7,87	4,92				130—131	138	1,5568
9	3-фенил-6-оксисбензофуран	79,6	4,83	5,32				са 200	103	
10	3-метил-6-оксисбензофуран								80	
11	2,3-диметил-5-оксисбензофуран								108	
12	2,3-диметил-6-оксисбензофуран								99,5	
13	2,3-диметил-7-оксисбензофуран									

Rf некоторых оксибензофуранов и фенолов при хроматографировании в тонком слое на окиси алюминия и силикогеле

№№ п/п	Наименование	Окись алюминия			Силикогель			
		хлороформ + этил- ацетат 4:1	бензол + метанол 9:1	хлоро- форм 3X	бензол + метанол 19:1	бензол	хлоро- форм	окраска с нодом
1	3-метил-6-оксибензофуран	0,32	0,52	0,33	0,41	0,29	0,33	зеленая
2	2,3-диметил-5-оксибензофуран	0,37	0,47	0,40	0,39	0,28	0,26	б. желтая
3	2,3-диметил-6-оксибензофуран	0,41	0,55	0,43	0,42	0,31	0,25	коричневая
4	2,3-диметил-7-оксибензофуран	0,25	0,48	0,23	0,45	0,32	0,31	коричневая
5	2-этил-3-пропил-6-оксибензофуран	0,55	0,67	0,65	0,50	0,38	0,43	фиолетовая
6	2-пропил-3-этил-5-оксибензофуран	0,52	0,61	0,47	0,46	0,32	0,30	желтая
7	2-пропил-3-этил-6-оксибензофуран	0,57	0,67	0,66	0,50	0,38	0,48	фиолетовая
8	2-пентил-3-этил-6-оксибензофуран	0,58	0,71	0,63	0,53	0,40	0,44	фиолетовая
9	2-пентил-3-метил-7-оксибензофуран	0,43	0,61	0,43	0,51	0,35	0,40	фиолетовая
10	2-гексил-3-метил-5-оксибензофуран	0,45	0,59	0,45	0,52	0,29	0,26	коричневая
11	2-гексил-3-метил-6-оксибензофуран	0,60	0,68	0,63	0,58	0,49	0,44	желтая
12	2-гексил-3-метил-7-оксибензофуран	0,46	0,61	0,45	0,59	0,43	0,45	фиолетовая
13	3-фенил-6-оксибензофуран	0,34	0,53	0,34	0,47	0,31	0,27	коричневая
14	2-метоксифенол	0,48	0,69	0,68	0,62	0,46	0,51	зеленая
15	2-метокси-4-метилфенол	0,48	0,70	0,68	0,63	0,44	0,53	коричневая
16	2-бутил-4-метоксифенол	0,62	0,69	0,68	0,60	0,44	0,43	желтая
17	4-оксиацетофенон	0,20	0,44	0,14	0,37	0,24	0,20	желтая
18	4-бутилфенол	0,45	0,62	0,30	0,55	0,33	0,31	коричневая
19	1-нафтол	0,36	0,52	0,30	0,54	0,41	0,38	желтая фиолетовая

Поэтому различные группы в ароматическом ядре оказывают большое влияние на свойства ОН-группы и тем самым также на хроматографические показатели индивидуальных соединений, Кроме того, на свойства гидроксильной группы могут оказать влияние близстоящие группы вследствие стерических эффектов. Поэтому хроматографические показатели соединения могут характеризовать в большой степени структуру хроматографируемого соединения. Определение хроматографических показателей было проведено на адсорбентах: окись алюминия и силикогель. При хроматографировании использовались пластинки размером 20×20 см. Толщина слоя адсорбента 0,5 мм [5]. Используемая окись алюминия марки «для хроматографии» проходила через сито с отверстиями 0,1 мм. Используемый силикогель марки ШСК измельчали, просеивали. Применяли фракцию 0,07—0,12 мм. Для определения хроматографических показателей капля 10% раствора исследуемых оксibenзофуранов наносилась на пластинку и элюировалась разными сольвентами. После сушки пятна проявляли парами иода. Использовалось также многократное элюирование [6]. В таблице 3 на стр. 80 приведены R_f исследованных оксibenзофуранов при хроматографировании их на окиси алюминия и силикогеле. В таблице приведены также R_f некоторых фенолов и их моноэфиров.

Сравнивая данные хроматографирования исследованных оксibenзофуранов, необходимо отметить, что фенольные соединения более крепко адсорбированы на окиси алюминия, чем на силикогеле. Это можно объяснить основными свойствами окиси алюминия. Фенольные соединения образуют с окисью алюминия фенолятные связи, которые более крепки, чем связи с силикогелем, обусловленные только силами адсорбции. Это показывает, что главное значение при хроматографировании фенольных соединений на окиси алюминия имеет степень поляризованности ковалентной связи между водородным и кислородным атомами гидроксильной группы. Можно предположить, что это потому, что основное влияние на R_f имеют индукционные эффекты со стороны ароматических ядер и заместителей. Это подтверждается и результатами опытов.

На поляризуемость связи в —ОН группе оксibenзофуранов несомненно должен оказать влияние кислородный атом фуранового кольца. Результаты опытов показывают, что при равных заместителях в бензофурановом кольце —ОН группа в положении 7 (в ортоположении относительно кислородного атома фуранового ядра) наиболее поляризована. Далее следует —ОН группа в положении 5 (пара-положение относительно кислородного атома фуранового ядра) и —ОН группа в положении 6 (опыты 2, 3, 4, таблица 3). R_f 6-окси-2,3-диме-

тилбензофурана больше R_f соответствующих 7-окси- и 5-окси-изомеров. Аналогичное явление наблюдается также при R_f окси-2-гексил-3-метил бензофуранов (опыты 10, 11, 12). Хотя в этих соединениях длинная боковая цепь — гексильная группа — увеличивает R_f всех названных соединений и тем самым приравнивает R_f всех изомеров, все же 6-окси-2-гексил-3-метил-бензофуран имеет значительно более высокое значение R_f , чем 5-окси- и 7-оксиизомеры. То же самое наблюдается и при хроматографировании некоторых двухатомных фенолов, R_f которых приведены в таблице 4. При хроматографировании на окиси алюминия ортодиоксисоединения имеют наиболее низкие R_f , чем соответствующие метасоединения. Интересно отметить, что тот же эффект наблюдается при диоксидифениле.

Таблица 4

R_f некоторых двухатомных фенолов при хроматографировании на окиси алюминия и силикогеле в тонком слое

Наименование	Окись алюминия	Силикогель
	этилацетат	хлороформ + этилацетат 3:1
1,3-диоксибензол	0,20	0,27
1,2-диоксибензол	0	0,28
2,7-диоксинафталин	0,23	0,35
2,3-диоксинафталин	0	0,57
4,4'-диоксидифенил	0,48	0,55
2,2'-диоксидифенил	0,05	0,69

Выводы о влиянии других групп в бензофурановом кольце на основании приведенных опытов еще трудно сделать. Можно полагать, что характер групп в положении 3 имеет большее влияние на R_f , чем характер групп в положении 2. Зависимость хроматографических показателей оксисбензофуранов от структуры исследуемых соединений при хроматографировании их на силикогеле выражена менее четко. Несомненно при хроматографировании на силикогеле наибольшее влияние на адсорбционные свойства соединений имеет распределение плотности π -электронов на отдельных участках бензофуранового ядра. Как и при хроматографировании на окиси алюминия длинные алкильные группы уменьшают адсорбционную способность соединений и увеличивают R_f .

Некоторая закономерность наблюдается и в окраске отдельных оксисбензофуранов при их проявлении парами иода:

5-оксибензофураны дают желтую окраску, 7-оксибензофураны бурю окраску, между тем как 6-оксибензофураны дают пятна зелено-фиолетовой окраски.

3. Газо-жидкостная хроматография оксибензофуранов

При изучении хроматографических показателей оксибензофуранов при газо-жидкостной хроматографии использовался хроматограф УХ-1. Хроматографирование проводилось при 200°C, высота колонны 3 метра, неподвижная фаза 15% апиэзон Л на хромосорбе W, газ-носитель — водород, скорость движения газа 120 мл/мин. Относительная продолжительность удерживания дана по сравнению с 1-нафтолом, продолжительность удерживания которого принята за 100. Результаты опытов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Относительное время удерживания некоторых оксибензофуранов при газо-жидкостной хроматографии. Нафтол = 100

№№ п/п	Наименование оксибензофуранов	Относительное время удерживания
1	3-метил-6-оксибензофуран	54
2	2,3-диметил-5-оксибензофуран	91
3	2,3-диметил-6-оксибензофуран	91
4	2,3-диметил-7-оксибензофуран	74
5	2-этил-3-пропил-6-оксибензофуран	240
6	2-пропил-3-этил-5-оксибензофуран	247
7	2-пропил-3-этил-6-оксибензофуран	238
8	2-пентил-3-метил-6-оксибензофуран	437
9	2-пентил-3-метил-7-оксибензофуран	375
10	2-гексил-3-метил-5-оксибензофуран	741
11	2-гексил-3-метил-6-оксибензофуран	655
12	2-гексил-3-метил-7-оксибензофуран	555
13	Нафтол-1	100

Сравнение результатов опытов показывает, что алкилированный 2,3-диметил-оксибензофуран $C_{10}H_{10}O_2$ имеет меньшее относительное время удерживания, чем 1 нафтол $C_{10}H_8O$, между тем как относительное время удерживания высших алкил-оксибензофуранов в несколько раз больше удерживания 1 нафтола. Интересно отметить, что время удерживания 7-оксибензофуранов меньше, чем 5-окси- и 6-оксибензофуранов.

4. Определение стабильности фуранового скелета методом гидрогенизации

Стабильность исследовалась при гидрировании фуранового скелета на хроматографе, снабженном микрореактором для гидрирования [7, 8]. Оксibenзофураны (и фенолы) гидрировались в микрореакторе в токе водорода на палладиевом катализаторе (2 мл, 5% Pd на силикогеле). Продукты гидрирования анализировались газо-жидкостным хроматографом, присоединенным непосредственно к микрореактору. Использовалась колонка высотой 6 м, неподвижная фаза 20% полиэтиленгликоля 4000 на носителе хромосорб W, скорость движения газа 120 мл/мин. При гидрировании фенолов и ароматических углеводородов в качестве носителя использовался силоцел С-22, скорость водорода 60 мл/мин. Результаты опытов показывают, что при гидрогенизации над палладиевым катализатором при 340°C элиминируются атомы кислорода, разрушается фурановое кольцо и в качестве основного продукта образуется алкильное производное бензола с сохранением углеродного скелета исходного оксibenзофурана. Поэтому 5-окси-, 6-окси- и 7-окси-алкилбензофураны дают при гидрогенизации один и тот же продукт реакции.

Результаты гидрогенизации приведены в таблице 6. Продуктов реакции не удалось идентифицировать из-за отсутствия эталонов. Относительное время удерживания полученных углеводородов дано по отношению к индану (время удерживания 100).

Таблица 6

Относительное время удерживания основного продукта гидрогенизации оксibenзофуранов. Продолжительность удерживания индана — 100

№№ п/п	Наименование оксibenзофурана	Относит. время удерживания основного продукта реакции
1	3-метил-6-оксibenзофуран	44
2	2,3-диметил-5-оксibenзофуран	56
3	2,3-диметил-6-оксibenзофуран	56
4	2,3-диметил-7-оксibenзофуран	56
5	2-этил-3-пропил-6-оксibenзофуран	147
6	2-пропил-3-этил-5-оксibenзофуран	147
7	2-пропил-3-этил-6-оксibenзофуран	147
8	2-пентил-3-метил-6-оксibenзофуран	384
9	2-пентил-3-метил-6-оксibenзофуран	384
10	2-гексил-3-метил-5-оксibenзофуран	545
11	2-гексил-3-метил-6-оксibenзофуран	545
12	2-гексил-3-метил-7-оксibenзофуран	545

В зависимости от структуры углеродного скелета происходит некоторая деструкция углеродного скелета боковой цепи.

В таблице 7 приведены результаты анализа продуктов реакции гидрирования метил- и диметилоксибензофуранов.

Таблица 7

Результаты гидрогенизации некоторых оксикумаронов над палладием при температуре 340°C

Наименование исходного оксибензофурана	Выход, в %						
	Бензол	Толуол	Этилбензол	Изопропилбензол	Пропилбензол	2-бутилбензол	Прочие продукты разложения
3-метил-6-оксибензофуран	6,5	0,4	3,8	78,5	4,9	—	5,9
2,2-диметил-5-оксибензофуран	—	—	5,1	—	—	82,5	12,5
2,3-диметил-6-оксибензофуран	—	—	1,7	0,2	0,1	86,0	12,0
2,3-диметил-7-оксибензофуран	4,8	—	2,2	0,6	—	78,7	13,7

Выводы

1. Разработан метод синтеза оксибензофуранов и синтезированы некоторые оксибензофураны, из них 8, не описанных в литературе.

2. Определены R_f синтезированных оксибензофуранов при хроматографировании на окиси алюминия и силикогеле в тонком слое.

Показано, что R_f оксибензофуранов при хроматографировании в тонком слое на окиси алюминия зависят от поляризованности в гидроксильной группе связи водород-кислород. Показана зависимость поляризованности —ОН группы от структуры оксибензофуранов.

3. Определены относительные времена удерживания оксибензофуранов при газо-жидкостной хроматографии.

4. Исследованы процессы гидрогенизации оксибензофуранов на палладиевом катализаторе при 340°C. Показано, что при гидрогенизации оксибензофуранов кислородные атомы элиминируются при сохранении углеродного скелета в виде боковых цепей бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Раудсепп: Сб: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2. Изд. АН Эст. ССР, Таллин, 1956, стр. 107.
2. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского политехн. инст., серия А, № 63, 90. (1955).
3. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер. Труды Таллинского политехн. инст., серия А, № 215, 79 (1964).
4. Х. Я. Киппер, Х. Т. Раудсепп. Настоящий сборник, стр.
5. E. A. Mistryukov. Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 2071 (1961).
6. А. А. Ахрем, А. К. Кузнецова. Тонкослойная хроматография. Изд. «Наука», Москва, 1964.
7. И. Р. Клесмент, С. А. Ранг, О. Г. Эйзен. Нефтехимия, том III, 867 (1963).
8. И. Р. Клесмент. Изв. АН Эст. ССР. Серия физ. хим. и техн. наук № 4. 297, 1964.

УДК 661. 632. 2

*Л. П. Аарет, Я. Я. Ансо,
М. А. Вейдерма, Ю. К Трууза*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЗРЕВАНИЯ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Выпуск и качество простого суперфосфата на большинстве заводов лимитируются стадией его вызревания на складе. Поэтому интенсификация этого медленного, затухающего во времени процесса является актуальной задачей.

Как известно, скорость процесса вызревания суперфосфата определяется химическим и фазовым составом камерного суперфосфата и режимом его обработки на складе [1]. Более детальные исследования этого процесса проведены лишь в лабораторных или полужаводских условиях. Данные о вызревании суперфосфата на заводских складах весьма скудные и ограничиваются небольшим числом исследований. Получение дополнительных данных о вызревании суперфосфата в заводских условиях содействовало бы разрешению вышеупомянутой задачи.

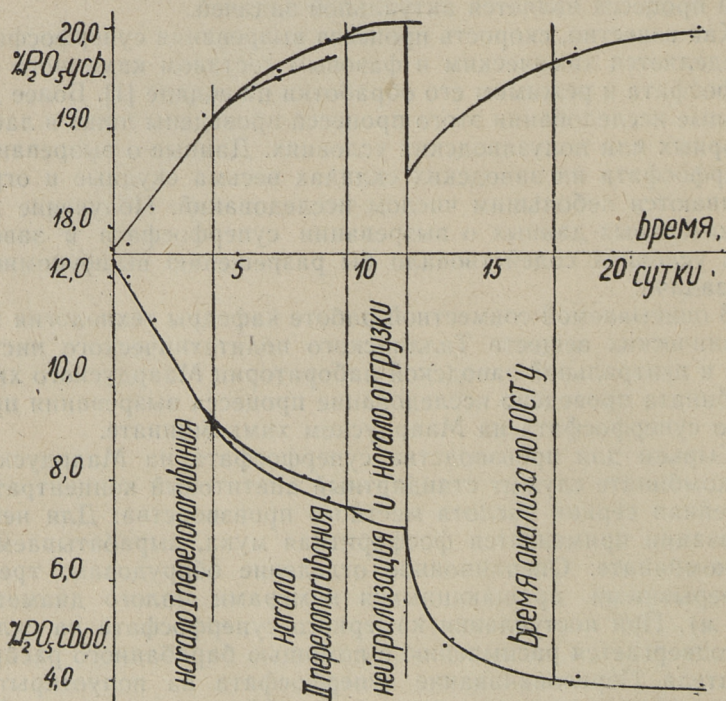
В описываемой совместной работе кафедры технологии неорганических веществ Таллинского политехнического института и центральной заводской лаборатории Маардуского химкомбината проведено исследование процесса вызревания простого суперфосфата на Маардуском химкомбинате.

Сырьем для производства суперфосфата на Маардуском химкомбинате служит стандартный апатитовый концентрат и башенная серная кислота местного производства. Для нейтрализации применяется фосфоритная мука, вырабатываемая на комбинате. Операционное отделение оборудовано тремя непрерывными вращающимися камерами малого диаметра (5,2 м). При поступлении камерного суперфосфата на склад он подвергается распылению с помощью барабанного расбрасывателя. Перелопачивание суперфосфата на полукрытом складе осуществляется мостовыми грейферными кранами. Перед погрузкой в железнодорожные вагоны к вызревшему суперфосфату добавляется фосфоритная мука как нейтрализу-

ющее средство; сама погрузка производится механическим погрузчиком конструкции Гипрохима. Увеличение мощности цеха лимитируется в настоящее время недостаточной площадью и интенсивностью работы склада.

Исследование вызревания суперфосфата производилось в мае—июне месяцах 1964 года путем определения изменений в составе и температуре двух партий суперфосфата в течение протекания всего складского процесса, а также наблюдением изменений, происходящих в суперфосфате после его нейтрализации и отгрузки. Пробы складского суперфосфата были отобраны ежедневно из 25—30 точек кучи, находящихся на глубине 1—1,5 м от поверхности. Измерение температуры суперфосфата внутри куч производилось термометрами сопротивления, длиной 2 м. Итого было проанализировано 81 проба суперфосфата и выполнено более 600 химических определений. Методика анализов была стандартная (2).

Основные показатели технологического режима операционного отделения и складского вызревания суперфосфата в пе-

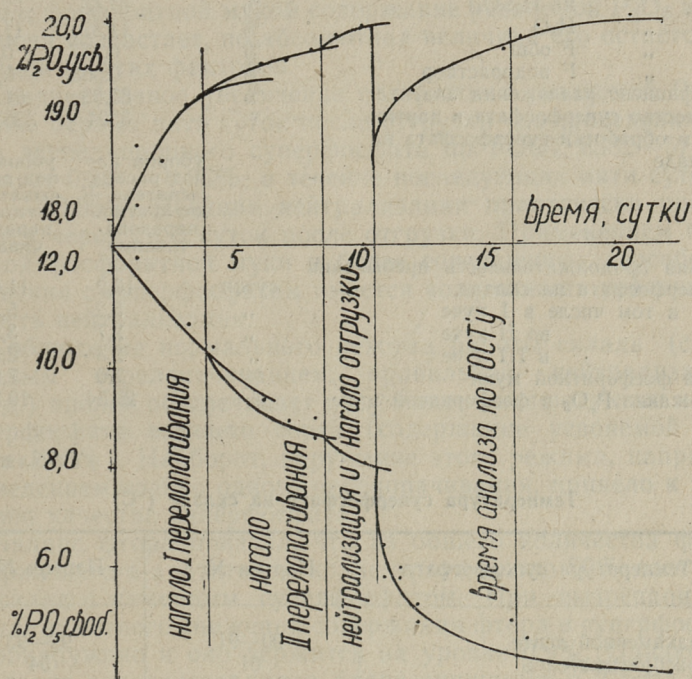


Фиг. 1. Изменение содержания усвояемой и свободной P_2O_5 при вызревании и нейтрализации суперфосфата партии № 1

риод исследования приведены в табл. 1, температурный режим суперфосфата на складе — в табл. 2. Графическое изображение происходящих в составе суперфосфата изменений дано на фигурах 1—4.

Данные исследования показывают, что в течение складского процесса содержание влаги в суперфосфате снижается на 1,5—2%. При этом удаление влаги происходит в основном при расбрасывании и перелопачивании суперфосфата и почти не имеет места при его хранении в кучах. Снижение влагосодержания при одном перелопачивании составляет в среднем около 0,5%. Для исключения влияния меняющегося влагосодержания на ход изменения аналитических показателей по содержанию различных форм P_2O_5 , последние пересчитаны на условный продукт, содержащий 10% влаги. Определения влаги в пробах суперфосфата были выполнены в строго одинаковых условиях.

Среднесуточные изменения в составе суперфосфата обеих партии примерно одинаковые — снижение содержания сво-



Фиг. 2. Изменение содержания усвояемой и свободной P_2O_5 при вызревании и нейтрализации суперфосфата партии № 2

Таблица 1

Технологический режим операционного отделения
и склада суперфосфата в период исследования

Показатели режима	Единица измерения	Партия № 1	Партия № 2
норма серной кислоты		72,1	71,0
концентрация варочной кислоты	%	67,8	67,8
температура варочной кислоты	°С	49,9	50,0
температура пульпы в смесителе	°С	112,1	112,2
коэффициент разложения апатита в пульпе	%	56,1	56,2
температура суперфосфата в камере	°С	115,6	119,5
производительность камер	т/ч	30,1	28,6
выход камерного суперфосфата	т/т	1,92	1,90
анализ камерного суперфосфата:			
содержание P_2O_5 общ	%	20,50	20,85
„ P_2O_5 усв	%	17,60	17,60
„ P_2O_5 своб	%	12,30	12,22
сульфатов (в переоците на H_2SO_4)	%	37,60	37,42
„ H_2O	%	11,32	11,01
„ F общ	%	0,767	0,815
„ F водораствор	%	0,368	0,520
коэффициент разложения апатита	%	85,85	84,49
количество суперфосфата в партии	т	3304	3263
режим обработки суперфосфата на складе		уборка из-под расбрасывателя + двукратное перелопачивание	уборка из-под расбрасывателя + двукратное перелопачивание
средняя продолжительность пребывания суперфосфата на складе,	сутки	10,2	11,0
в том числе в I куче	„	5,2	5,7
во II куче	„	2,7	3,1
в III куче	„	2,3	2,2
норма фосфоритной муки	%	7,6	7,9
содержание P_2O_5 в фосфоритной муке	%	20,54	19,50

Таблица 2

Температура суперфосфата на складе (°С)

Температура суперфосфата	Партия № 1	Партия № 2
на подкамерной ленте	90—91	92—93
под расбрасывателем	61	54
в I куче	61—64	60—65
во II куче	50—53	54—57
в III куче	48—49	52

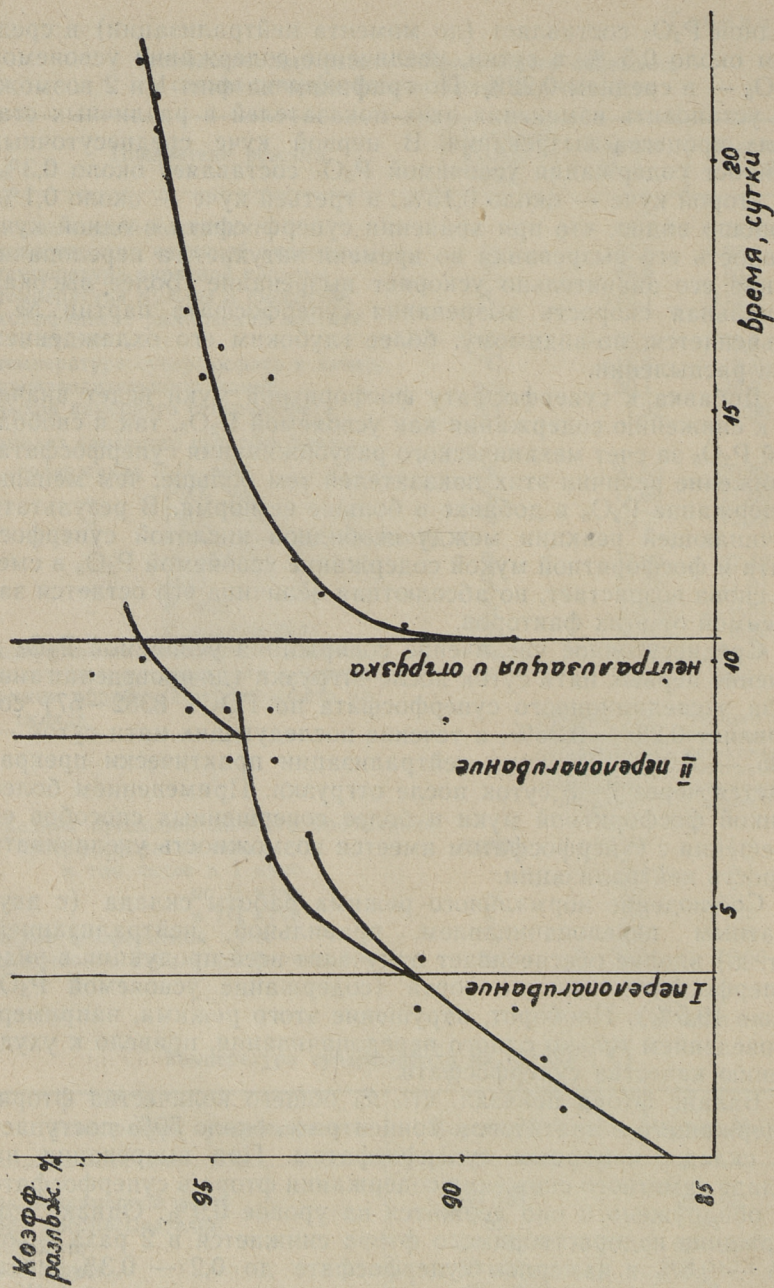
бодной P_2O_5 составляет (до момента нейтрализации) в среднем около 0,5 % в сутки, увеличение содержания усвояемой P_2O_5 — в среднем 0,22%. По графикам на фиг. 1 и 2 возможно установить изменения этих показателей в различных стадиях процесса вызревания. В первой куче среднесуточный прирост содержания усвояемой P_2O_5 составляет около 0,3%, во второй куче — около 0,15%, в третьей куче — около 0,1%. Хорошо видно, что при хранении суперфосфата в одной куче скорость его вызревания во времени затухает, а перелопачивание его значительно ускоряет вызревание. Более высокая начальная скорость вызревания суперфосфата партии № 2 объясняется, по-видимому, более глубоким его охлаждением при распылении.

Добавка к суперфосфату фосфоритной муки ведет вначале к снижению содержания как усвояемой P_2O_5 , так и свободной P_2O_5 за счет механического разубоживания суперфосфата. Снижение величин этих показателей тем больше, чем меньше содержание P_2O_5 в добавке и больше ее норма. В результате начинающей реакции между свободной кислотой суперфосфата и фосфоритной мукой содержание усвояемой P_2O_5 в смеси снова возрастает, но абсолютная величина его остается зависимой от этих факторов.

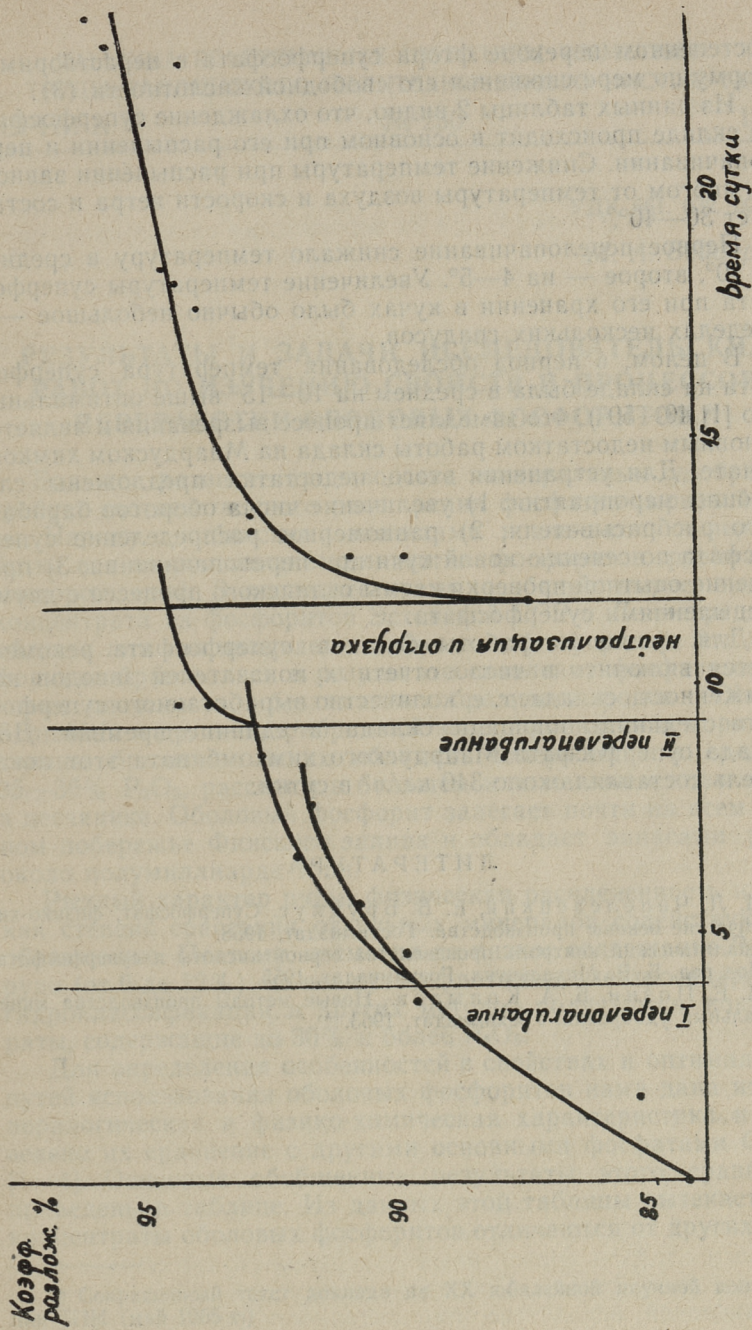
Среднесуточное увеличение содержания усвояемой P_2O_5 в течение первых пяти суток после отгрузки (до проведения анализа экспедиционного суперфосфата по ГОСТ 8382—57) составляет 0,23 — 0,26%, в течение последующих пяти суток — 0,05 — 0,06%. Реакция нейтрализации практически прекращается через 7—8 суток после отгрузки. Применением более тонкой фосфоритной муки и более совершенных способов ее смешения с суперфосфатом имеется возможность увеличивать скорость нейтрализации.

Соблюдение нормального режима работы склада (с двукратным перелопачиванием, правильной нейтрализацией и т. д.) вполне обеспечивает получение всей продукции в виде суперфосфата высшего сорта (содержание усвояемой P_2O_5 выше 19,5%). Наоборот, нарушение этого режима, например, проведением только одного перелопачивания, привело к ухудшению качества суперфосфата.

Баланс фтора показал, что из общего количества фтора, содержащегося в апатитовом концентрате, около 50% поступает на склад с камерным суперфосфатом. При вызревании на складе заметного снижения содержания фтора в суперфосфате не обнаружено и оно держится на уровне 0,9%. Однако содержание водорастворимого фтора снижается в 2 раза — от 0,5 — 0,6% в камерном суперфосфате до 0,2 — 0,3% в вызревшем продукте. Это соответствует литературным данным о



Фиг. 3. Изменение коэффициента разложения фосфата при вызревании и нейтрализации суперфосфата партии № 1



Фиг. 4. Изменение коэффициента разложения фосфата при вызревании и нейтрализации суперфосфата партии № 2

постепенном переходе фтора суперфосфата в нерастворимую форму по мере снижения его свободной кислотности (3).

Из данных таблицы 2 видно, что охлаждение суперфосфата на складе происходит в основном при его распылении и перелопачивании. Снижение температуры при распылении зависит во многом от температуры воздуха и скорости ветра и составляет 30—40°.

Первое перелопачивание снижало температуру в среднем на 10°, второе — на 4—5°. Увеличение температуры суперфосфата при его хранении в кучах было обычно небольшое — в пределах нескольких градусов.

В целом, в период обследования температура суперфосфата на складе была в среднем на 10—15° выше оптимальных (по [1] 40—50°), что замедляет процесс вызревания и является основным недостатком работы склада на Маардуском химкомбинате. Для устранения этого недостатка предложены следующие мероприятия: 1) увеличение числа оборотов барабанного расбрасывателя; 2) равномерное распределение суперфосфата по сечению новой кучи при перелопачивании; 3) проведение опытной проверки схемы складского процесса с двумя распылениями суперфосфата.

Для сравнения работы складов суперфосфата рекомендуется включить в число отчетных показателей заводов напряженность склада, т. е. количество выработанного суперфосфата с единицы площади склада в единице времени. Для склада суперфосфата Маардуского химкомбината этот показатель составлял около 340 кг/м² в сутки.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Брудкус. Суперфосфат, физико-химические основы производства. Госхимиздат, 1958.
2. Аналитический контроль производства серной кислоты и суперфосфата. Под ред. Б. В. Михальчука. Госхимиздат, 1955.
3. М. Е. Позин, Б. А. Копылев. Новые методы производства минеральных удобрений. Госхимиздат, 1963.

УДК 661. 632. 001. 5

М. А. Вейдерма

РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ.*

Большое развитие производства минеральных удобрений требует соответственного расширения фосфатно-сырьевой базы. Наряду с хибинскими апатитами вовлекаются к переработке все возрастающие количества фосфоритов различных месторождений. В последнее время особенно вырос выпуск концентрата из фосфоритов Эстонской ССР и Ленинградской области или так называемых оболочковых фосфоритов. Эти фосфориты образовались в результате скопления фосфатных раковин плеченогих — беззамковых брахиопод родов *Obolus*, *Schmidtia* и др. — в прибрежной зоне ордовикского моря. Раковины брахиопод и их обломки, содержащие в среднем 35—36% P_2O_5 , рассеяны в большем или меньшем количестве в песчанике. Оболочковый фосфорит залегает почти на всем южном побережье Финского залива и обладает запасами руды около полумиллиарда тонн.

Рыхлый характер руды, физическая расчлененность и низкая степень срастания отдельных минералов содействуют ее обогащению. Поэтому, несмотря на низкое содержание P_2O_5 в руде (от 6 до 12%), из нее путем флотации, электросепарации, гидроклассификации и других методов получают концентраты, содержащие до 30% и более P_2O_5 .

Для определения особенностей в свойствах и оптимальных путей использования оболочковых фосфоритов нами дана их минералогическая и физико-химическая характеристика и проведено их сравнение с другими основными фосфатами СССР [1—4]. Основные обобщенные результаты этого сравнения приведены в таблице. Из данных этой таблицы вытекает, что концентраты оболочковых фосфоритов отличаются от других фос-

* Сокращенный текст доклада на XX юбилейной научной конференции ТПИ (май 1965 г.)

форитных концентратов СССР не только бóльшим содержанием P_2O_5 , но и меньшим содержанием примесей, вредных при кислотной переработке. Этих примесей (представленных в таблице в виде Fe_2O_3 и MgO) содержится в пределах норм, допускаемых для кислотной переработки. Соотношение CaO к P_2O_5 в концентратах оболочковых фосфоритов также относительно низко. Поэтому, при их переработке расход кислоты на весовую единицу P_2O_5 в продукте является более низким, чем при использовании большинства других фосфоритных концентратов СССР.

В 6-й графе таблицы дано соотношение $CO_2:P_2O_5$ в фосфатном минерале фосфоритов. Это показывает, что фосфатное вещество фосфоритов СССР относится к фторкарбонат-апатитам, а фосфатный минерал оболочкового фосфорита к разновидности их, называемой франколитом или коллофаном. Это подтверждается также данными термического анализа, рентгеноструктурных исследований, определений физических и оптических свойств.

В 7 графе приведены величины общей удельной поверхности гранулометрического класса концентратов 100—150 μ к (в квадратных метрах на грамм материала), которые определялись методом низкотемпературной адсорбции азота (Брунауэра, Эммета и Теллера). Оказалось, что при одинаковой внешней поверхности материалов общая удельная поверхность меняется в широких пределах — от 0,5 у апатитового концентрата до 15 m^2/g у желваковых (подмосковских, вятских и др.) фосфоритов. При этом внешняя поверхность частиц концентратов составляет менее 2% от их общей поверхности. Оболочковые фосфориты занимают по общей удельной поверхности среднее место.

В 8 графе приведены коэффициенты разложения фосфата в 2%-ном растворе лимонной кислоты, которые показывают, что наиболее высокую лимоннорастворимость имеют оболочковые фосфориты. Однако, как показывают полевые и вегетационные опыты ВИУА и других институтов (графа 9), по агрономической эффективности оболочковые фосфориты уступают желваковым фосфоритам. Это находится в соответствии с выводами Хилла, Каро и других американских авторов о том, что природные фосфаты тем более эффективны при непосредственном применении, чем выше их общая удельная поверхность и содержание связанного в фосфатном веществе углерода. Несоответствие между лимоннорастворимостью и агрономической эффективностью этих фосфоритов объясняется главным образом повышенным содержанием примесей в желваковых фосфоритах. Последние взаимодействуют с лимонной кислотой, вследствие чего активность раствора по отно-

Приложение
(Таблица от 2 до 7)

Фенолы

Характерные частоты в области 1700-700 см⁻¹

1	Соединение Фенол + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ + $\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1605 (1605) 1605	1261 1238 1181 1160 1160	1075 (1030)(1000)(975) (1067) (1020) (965) 921 1075 (1030)(1000)(975)	885 820 810 749 (880) 790 (888) (828)	810 749 790 810 749	685 675 685
2	Тимол + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1638 1608 1525 1300 (1608) 1308	1243 1243 (1243)	1187 1156 1088 1060 1060 1156 1088 (1060) 1017	943 855 855 972 888 855 818	808 788 818	788 722
3	α -Нафтол + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1608 (1608)	1320 1280 1243 1320	1156 1090 1051 1020 (1100)	(960) (877)(860) 790 768 790 (960) 928 877 860 823 790 762	790 768 790 790 823 790 762	790 762
4	β -Нафтол + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1772 1638 (1580)	1288 1257 1250 1218	1172 1167	959 (907)(880) 849 818 740 975 (932) (883) 858 812 750	818 740 812 750	740 750
5	o-Гидроксиацетанил + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1580 1537 1580 1537	1272 1193 1178	1100 1163	880 860 830 830 830 830	860 750 727 700 751 722	700 722
6	Дигидроксиацетанил + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	(1605)(1575) (1605)	1281 1198 1218	1093	842 838	842 749 760	749 760
7	Гидрохинон + $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1525	1210 1210		830 833	830 758 833	758 833

№	Соединение	Характерные частоты в области 1700 - 700 см ⁻¹											
		1713	1624	1273	1164	1084	1030	958	923	757	688		
I	Алеофенон + SpCl ₄	1585 (1598)	1558	1287	1164	1084	1030	958	923	(842)	757	727	688
2	Бензофенон + TiCl ₄	1655	1585	1320	1280	1176	1152	1070	(1028)	994	939	915	897
			1585	1345	1300	1178	1158	(1028)	(994)	940	920		897
3	Бензотрион + TiCl ₄	1646 (1646)	1582 1582	1315	1283	1164	(1078)	(1030)	965	943	(887)	840	793
			1582	1355	1283	1173	(1112)	(1078)	(1030)	965	943	873	849
												803	780
4	Охуронен + TiCl ₄	1614 1642	1577	1308	1205	1152	1153	1090	(950)	918	(890)	(810)	730
									(1000)	(950)	920	860	822
5	Антрахинон + TiCl ₄	1680	1588	1340	1290	1170			(970)	939	(893)	812	(788)
		1680	1625	1588	1340	1170			(970)	939	818		697
6	Х К Н О И + TiCl ₄	1615		1308	(1213)	(1168)	1079		943	893	881		735
									943	877	822		722
7	1-Аленилэтиллин + TiCl ₄	1688	1635	1518	1288	1242	1194	1190	(1017)	942	(893)	860	823
		1688	1650	1518	1302	1255	1164	(1130)	(1075)	(1017)	975	950	893
												860	803
8	2-Аленилэтиллин + TiCl ₄	1694 (1680)	1568	1288	1230	1198	1190	1190	(1017)	960	942	(893)	855
									(1017)	960	942	(893)	855
									(1017)	960	942	(893)	855
									(1017)	960	942	(893)	855
9	Ренонин + TiCl ₄	1680	1590	1305	1270	1205	1175	1088	1063	(1030)	(1000)	977	920
		(1680)	1590	1350	1288	1206	1175	1088	1063	(1030)	(1000)	977	920
			1590	1350	1288	1206	1175	1088	1063	(1030)	(1000)	977	920
												855	820
10	Добеназалегон + TiCl ₄	1655 (1655)	1600	1358	1288	1195	1195	1100	1038	983	(922)	883	(849)
			1600	1348	1288	1195	1195	1100	1038	983	(922)	883	(849)
												760	691
												760	691
11	Дибензоламетан + TiCl ₄	1609 (1607)	1580	1313	1232	1165	1165	1100	1060	1028	1000	975	923
			1580	1354	1288	1232	(1165)	(1110)	(1076)	(1028)	938	890	842
												822	763
												695	695
12	Кумарин + TiCl ₄ + SpCl ₄	1605 1644	1605	1317	1261	1176	1119	1096				950	923
		1627	1605	1317	1261	1176	1119	1096				951	930
												890	830
												751	751
												950	930
												869	828
												768	750
13	3,4-Дигидроксикумарин + TiCl ₄	1624 1664	1600	1360	1288	1243	1196	1178	1150	1107	1033	993	943
												916	900
												(787)	757
												743	719
												662	662
												933	908
												(840)	787
												765	743
												719	682

Простые эфиры

№	Соединение	Характерные частоты в области 1700 - 700 см ⁻¹											
		(1608)	(1520)	(1555)	(1280)	(1262)	(1240)	<u>1120</u> (1041)	(1178)	1080	(960)	(887)	
1	Дибутыловый эфир в парафиновом масле + TiCl_4			(1307)	(1262)	(1240)		<u>1120</u> (1041)		960	940	850	767
2	Дипептиловый эфир в парафиновом масле + TiCl_4	1755 (1620)		(1307)	(1268)		<u>1118</u>	1050	<u>977</u>		867		
3	Дизоамилловый эфир в парафиновом масле + TiCl_4	1308 1308	1288	1247		1030	1178 1178	1030 1044	972	(920)	(887)	(817)	(770) (686)
4	Кумарон в парафиновом масле + TiCl_4	1620 1602	1538	1258 <u>1235</u>		1010	1178 1163	1038 1028	962	951	890	850	817 <u>747</u>
5	Тетрагидрофуран в парафиновом масле + TiCl_4	1610		(1300)	(1213)		1190 1175	<u>1078</u> (1050)	<u>915</u> 955	915	828		680
6	Дюксан в парафиновом масле + TiCl_4		1298	1260		1052	<u>1128</u> (1120)	1089 (1095)	1050	888	878	889	855 <u>832</u>
7	Диметилпропан в парафиновом масле + TiCl_4 + SnCl_4	1657 1608	(1335) (1554)	1300 1306	<u>1247</u> 1210		<u>1078</u> (1078)	(1025)	932	898	887		750 <u>822</u>
8	Анизол в парафиновом масле + SnCl_4 + TiCl_4	1612 1612 1612	1502 (1342) 1502 (1342) 1502 (1338)	1310 1310 1304	<u>1255</u> 1250 1250		1180 (1163) 1180 1168 1180 1150	1058 1052 1046	(1002) (970) (1002) (970) (990) 965	880 880 878	788 750	750	686 686 686
9	Вератрон в парафиновом масле + TiCl_4	1605 1605	1389 1389	<u>1261</u> 1238		990	1180 1180 1178 1125	1040 <u>1029</u>	(970) (903) 900	(850) (819) (840)	810		748 <u>740</u>

Таблица 4
Продолжение

№	Соединение	Характерные частоты в области 1700 - 700 см ⁻¹											
		(1608)	(1305)	(1260)	(1207)	1098	1076	1030	(960)	900	(841)	730	692
I0	Дибензилловый эфир + тлс1 ₄	1608	(1305)	1264	(1201)	(1164)	(1077)	(1030)	913	888	842	809	692
													692
II	Дифениловый эфир + тлс1 ₄	1600	1489 1388	1295 1235	1208 1167	1074	1028(975)	895	880	864(821)	797	748	696
		1600	1489 1388	1294 1236	1208 1167	1074	1028 975	895	867	821	797	748	696
I2	Метилловый эфир β - нафтаола + тлс1 ₄	1689 1610	(1521)	1274 1220	1176(1157)	1126	1036(965)	949	896	(878)	832	812	(766) 740 695
		1689 1610	1521	1274 1230	1176 1157	(1126)	(1036)	965	896	838	812	756	746 (695)
I8	диметиловый эфир гидрохинона + тлс1 ₄	(1650)	1519	1240	1178	1110 1047	(989)			822			710
			1519	1230	1178 1143	(1110)	1057	(1018)	950	858	822		722
I4	Метилловый эфир п-трет-бутилфенола + тлс1 ₄	1628	(1595) 1515	1250	1182	1119 1045	(988)			827(804)	790		
		1628	(1595) 1515	1250	1182	1119 1045	975(938)			827(804)	790		
I5	Гваянол + тлс1 ₄	1600	1510 1320	1260 1222	1180 1155	1110 1040 1027	(918)	(882)			750	737	
		(1600)	1493 1320	1242	1155 1110	(1027)	983(930)	890	963(822)	768	750		
I6	2,3-Диметоксибенз- альдегид + меньше тлс1 ₄ + тлс1 ₄	1680	1590	1320	1174	1068 1000	908			808	783	750	
		(1680)	1590	(1320)	1174	1067	983 920	805	788	750	737		
I7	Анисовый альдегид + тлс1 ₄	2020 1898 1695 1600	1515 1320	1260 1218	1160	1110 1035	968	940	850	830	763		715
			1582 1562 1515 1350(1320)	1280	1163	(1110)	1007			837	760		
I8	Ацетилгуаерол + тлс1 ₄	1680 1610	1386	1302 1266	(1219) 1185	(1142)	1112 1084	(1030)	(1009) 977	952	980	880	849 750
		(1680) 1610	1320 1266	1266 1219	1185 1142(1122)	(1077)	992			930	880	849	760

Таблица 5

Полифункциональные соединения

№	Соединение	Характерные частоты в области 1700 - 700 см ⁻¹																	
		1605	1558	1515	1319	1285	1250	1200	1150	1108	1087	950	895	880	832	768	742	(670)	
1	4-Гидроксикумарин + п101,4	1718	1605	1558	(1515)	1319	1285	1250	1200	1150	1108	(1087)	950	(895)	880	832	768	742	(670)
		1718	1605	1558	(1515)	1319	1285	1250	1200	1150	1108	(1087)	950	(895)	873	832	768	742	(670)
2	β-Мезитилбеллиферон + п101,4	1695	1608	1888	1282	1248	1218	1161	1140	1068	(1020)	982	(900)	868	842	(808)	760	742	(690)
		1695	1608	1888	1282	1248	1218	1161	1140	1068	(1020)	982	900	868	842	760	742	690	
3	2-Ацето-1-Нафтол + п101,4	1628	1576	(1502)	1388	1282	1252	1208	1142	1077	1022	980	(888)	858	798	755	722	670	
		1628	1576	1525	1350	1256	1208	1160	1091	1022	997	900	878	818	750	710	679		
4	п-Гидроксипропиофенон + п101,4	1658	1608	1565	1288	1230	1170	1076	1020	(970)	950	860	808	722					
		1658	1608	1589	(1521)	1300	1230	1170	1076	1020	950	860	808	722					
5	п-Гидроксипропиофенон + п101,4	1658	1608	1302	1260	1175	1120	1088	(1080)	966	838	776							
		1658	1608	1302	1244	1175	(1120)	(1088)	(1080)	966	887	838	822	750					

Таблица 6

У г л е в о д о р о д н

№	Соединение	Характерные частоты в области 1700 - 700 см ⁻¹			
		(1167) (1167)	1035 1035	(963) (963)	(852) (870)
1	Бензол + ТiCl ₄				818
2	Нафталин + ТiCl ₄				780 818 780
3	Антрацен+ТiCl ₄				818
4	Флуорен +ТiCl ₄				818
5	1-Нонен + ТiCl ₄	(1655)(1623) (1655)(1623)	(1167)(1128)(1100)(1075) 970 (972)	893 (844) (828) 873 822	742
6	Винилметиллен + ТiCl ₄	(1614) 1614	(1030)990 922 852 (1030)(990)	875 852 832 820	(689) (753)
7	п-Дивинилбен- зол+ ТiCl ₄	1614 1614	990 908 842 (1067) (966) 890	828 798 828 798	705 705
8	Стильбен + ТiCl ₄	(1614) (1156) 1614 (1156)	(1072)(1030) 916 (842) (1072)(1030) 916 (880)	820	760 688 722 670
9	Лимонен + ТiCl ₄	1742 1670 1167 1133 1607 (1167)	1066 1017 (963) 893 (1066)(1017)(963) (887)	(820)	

№	Соединение	Частоты в см ⁻¹																	
		3560	(3055)	1600	1502	1476	1550	1256	1182	1156	(1067)	(880)	688						
1	Фенол в СО ₂ , + пиридин + триэтиламин	3055	2785	1600	1502	1480	1387	1273	1244	(1165)	(1050)	998	(880)	(888)					
		3055	2627	(2820)	1600	1485	1395	1278	1244	1168	(1052)			(877)					
		(3080)		(1708)	1605	1505	1480	1344	1265	1213	1175	1109	1045	(980)	848	708			
2	о-Крезол в СО ₂ , + пиридин	3140	3080			1460	1378	1262	1253	1175	1110	(1040)	(990)	(922)	847	715			
3	3,4,5-Триметил- Фенол в СО ₂ , + пиридин	3555		2580	1608	1494	1449	(1886)	1320	1258	1190	1140	1029	858	(672)				
		3140		2580	1608	1494	1449	(1886)	1320	1272	(1190)	1140	(1029)	992	850				
4	о-Гидроксиацетил в СО ₂ , + пиридин + диэтиламин + триэтиламин	3555	(3030)	(1588)		1483	1443	1340	1273	1230	1180	1155			703				
		3030	2715	(2590)		1460	1386		1273	1243	1180	1166	(1107)	(982)	(908)	(829)			
		3030		1588		1483	1443	1386		1273	(1180)	(1107)	(982)	(908)	(829)	(690)			
		3080	2715	2590		1483	1443	1386		1273	1180	1166	1107	982	908	829	690		
5	Дигидроксиацетил в СО ₂ , + пиридин + диэтиламин (х) + триэтиламин	3940	(3030)	(1615)	(1570)	1480	1453	1343	1288	1232	1178	1157	(1040)	(998)	(840)	715			
		3030	2895	2658	2540	1480	1443	1385	1275	1228	(1157)	(1040)	(998)	(840)	715				
			2855	2500		1480	1443	1385	(1343)	1288	1230	1205	1175	1040	(998)	(840)	820	720	
		(3227)	3080	2500	2320	1480	1405		1275	1231	1157	1040	840			708			
6	Гидрохинон в СО ₂ , + пиридин + триэтиламин	3080		1530		1242	1208		998	815	715								
		3080		(1615)	1510	1461	1343		1230	(1088)	(998)	(822)	(705)						
		3030		(1712)	2630	1480	1443	1343		1222	1208	(998)	(822)	(705)					
7	Орлин в СО ₂ , + пиридин	3195		1608	1480	1388	1300	(1205)	1150	(1080)	(962)								
		3195		1608	1497	1350	1300	(1205)	1161	(1080)	998	962	880	722					
8	1,7-Дигидрокси- нафталин в СО ₂ , + пиридин	3255		1608	1547	1460	1405	1320	1262	1212	1085	1000	853	823	819				
			3030		1608	1547	1460	1405	(1320)	1288	1242	1193	1157	1060	1035	1000	930	870	823

№	Соединение	Частоты в см ⁻¹											
		1618	1472	1386	1295	1193	1160	1062	(959)	(920)	(758)		
9	2-Метилрезорцин в СО ₂ + пиридин	3195 3075	1618 1472	(1386) 1386	1295 1298 (1230)	1193 1160	1062	(959)	(922)	(887)	(728)		
10	Гваякол в СО ₂ + пиридин	3535 (3535)3170	1600 2945	1370 1370	1260 1260	1176 1176	1040 1039	1027	(910)	(882)	711 705		
11	4-Бензоилрезорцин в СО ₂ + пиридин	3540 2975	1695 2630	1360 1350	1280 1280	1198 1198	1120 1120	(982)	(915)	(841)	695 720		
12	п-Гидроксикаетобензон в СО ₂ + пиридин	3438 2985	1638 2885	1360 1360	1278 1278	1170 1170	(951)	(888)	888	(715)	715		
13	4-Гидроксикамарин в СО ₂ + пиридин	2895 (2895)2725	2540 2540	1820 1842	1274 1274	1149 1179	1100 1100	950	920	868	819 718 718		
14	Протогексаксульфатид в СО ₂ + пиридин	3310 2945	2800 2725	1650 1695	1585 1585	1448 1448	1302 1302	1160 1198	(1000)	(950)	700 710		
15	Фенилсульфатид в СО ₂ + пиридин	3030 2895	2680 2800	1708 1910	1540 1540	1408 (1498)	1293 (1480)	1225 1225	1192 1175	(1140)	(1112)	980 818 718 692 710	
16	Пробковая кислота в СО ₂ + пиридин	2895 2895	2505	1695 1898	1545 1718	1408 (1545)	1205 1238	1200	1000	965	820 718 820 710		
17	Бензой в СО ₂ + пиридин	3420 3420	3030 3030	1680 1698	1585 (1449)	1388 1288	1255 1255	1188 1188	1088 1088	1068	965 970	(849) (845)	715 680
18	2-Ацето-Г-вафил с пиридином	без изменений											
19	Анисовый альдегид с пиридином	без изменений											

Х) Спектр твердого комплекса в парафиновом масле.

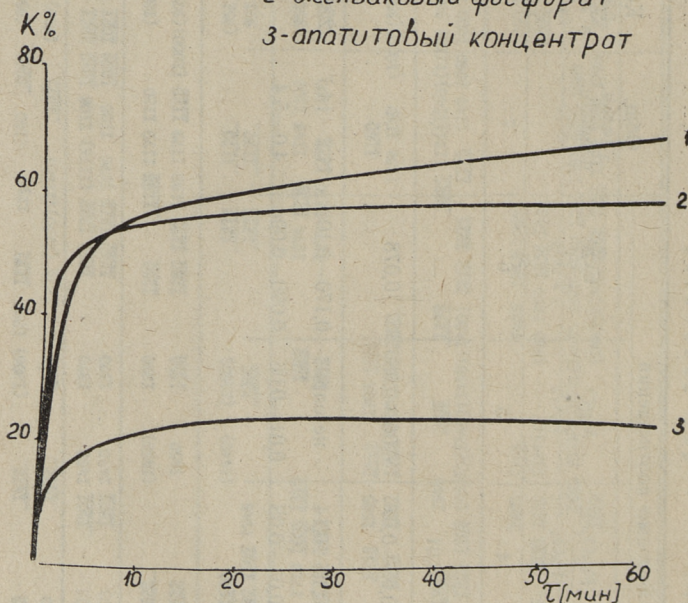
Сравнительная характеристика флотационных фосфатных концентратов СССР

Название концентрата	Содерж. P_2O_5 , %	Весовые соотношения				Общ. удельн. поверхн., $m^2/2$	Кэфф. разлож. в 2% лим. кисл., %	Сравн. эффект. на кисл. почве (фон=100)
		$\frac{CaO}{P_2O_5}$	$\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$	$\frac{MgO}{P_2O_5}$	$\frac{CO_2}{P_2O_5}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Апатитовый	39,4	1,32	0,01	—	—	0,5	7,2	—
Кара-Тауский	27—29	1,40—1,45	0,05—0,07	0,06—0,08	0,078	5,4	18,1	107—110
Желваковых фосфоритов	27—28	1,50—1,60	0,11—0,14	не опр.	0,170—0,190	11,2—14,7	25,5—26,3	152—192
Оболовый	27—32	1,40—1,47	0,03—0,08	0,01—0,06	0,090—0,094	4,0—5,4	32,2	141—162

шению к фосфату снижается и результаты анализа оказываются заниженными.

Кривые разложения фосфатов фосфорной кислотой

- 1-оболовый фосфорит*
- 2-желваковый фосфорит*
- 3-апатитовый концентрат*



Фиг. 1

Нами изучена также кинетика разложения различных фосфатов кислотами. На фигуре 1 представлены характерные им кривые разложения, полученные с применением фосфорной кислоты и в незагустевающих пультах. Разложение оболочковых фосфоритов кислотами в начальной стадии процесса происходит с примерно одинаковой скоростью или несколько медленнее, чем желваковых фосфоритов, в последующих стадиях с более высокой скоростью и полнотой разложения. Причиной более быстрого разложения желваковых фосфоритов в начале процесса, по-видимому, является их более высокая удельная поверхность, а причиной замедления их разложения в последующих стадиях — более высокое содержание примесей и вызванные ими вторичные реакции.

Продукты переработки оболочковых фосфоритов отличаются более высокой усвояемостью содержащегося в них фосфата. Например, соотношение содержаний водорастворимой P_2O_5 , к усвояемой P_2O_5 в них более высокое, чем исходя из желваковых фосфоритов. Во всех стадиях кислотной переработки оболочковые фосфориты разлагаются значительно быстрее апатитового концентрата и концентрата Кара-Тау.

В проведенной нами работе изучена также влияние тонины помола на разложение оболочковых фосфоритов как при непосредственном внесении в почву (совместно с Эстонской сельскохозяйственной академией), так и в процессах кислотной переработки. Показано, что оболочковые фосфориты реагируют сильно на тонину помола. Фракция $+ 180 \text{ мк}$, которая по ныне действующему ГОСТу составляет до 20% от веса фосфоритной муки, почти не обладает агрономической ценностью. В кислотных процессах глубина помола оболочкового фосфорита должна быть не менее тонины помола ныне выпускаемого апатитового концентрата. Поэтому необходимо поставить задачу более тонкого помола фосфоритной муки из оболочковых фосфоритов.

Благодаря своей высокой реакционной способности оболочковые фосфориты применяются в настоящее время на многих заводах как нейтрализующая добавка при производстве простого суперфосфата. Широко используется смесь оболочковой фосфоритной муки с простым суперфосфатом в весовом соотношении 1:1, которая сочетает достоинства ее компонентов и не обладает характерными им неудовлетворительными физико-химическими свойствами [5]. Проведены промышленные опыты получения простого суперфосфата из оболочковой фосфоритной муки [6]. При этом разложение фосфата в камерном продукте составляет 90%, а после 3—5 суточного хранения на складе превышает 95%. В стадии внедрения находится производство двойного суперфосфата по непрерывно-поточным схемам.

Нами совместно с Научным институтом по удобрениям и инсектофунгицидам установлены особенности оболочковых фосфоритов также в процессе их гидротермической переработки с получением обесфторенных фосфатов [7—9]. Они являются более тугоплавкими в сравнении с каратаускими и желваковыми фосфоритами, а обесфториваются при температурах на 100—150° ниже, чем апатитовый концентрат. Эти данные служили нам в основу разработки технологии получения кормовых фосфатов путем переработки оболочковых фосфоритов в печах вращающихся или кипящего слоя.

Из выполненных работ следует, что оболочковые фосфориты являются перспективным сырьем для процессов, требующих

легкоразложимое сырье, в частности, для производства двойного суперфосфата. Желваковые же фосфориты, с учетом их максимальной агрономической эффективности, должны быть и впредь использованы главным образом в виде фосфоритной муки.

Задачами следующих исследовательских и опытных работ по переработке концентратов оболочковых фосфоритов являются:

1. детальное изучение состава, физико-химических и технологических свойств концентратов оболочковых фосфоритов всех основных месторождений и различных способов обогащения;

2. систематическое исследование кислотных процессов переработки оболочковых фосфоритов на фосфорную кислоту, двойной суперфосфат, сложные удобрения и др., опытно-промышленное внедрение их в оптимальных условиях и варианте;

3. опытно-промышленное внедрение процесса гидротермической переработки оболочковых фосфоритов на кормовые фосфаты и удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Я. Ансо, М. А. Вейдерма, С. П. Касесалу. Хим. пром., № 7, 1962.
2. М. А. Вейдерма. Хим. пром., № 5, 1963.
3. М. А. Вейдерма, Я. Я. Ансо, С. П. Касесалу. Труды ТПИ, сер. А, № 198, 1962.
4. М. А. Вейдерма. Труды ТПИ, сер. А, № 210, 1964 (3 статьи).
5. М. А. Вейдерма. Хим. пром., № 10, 1961.
6. М. А. Вейдерма. Труды ТПИ., сер. А, № 198, 1962.
7. М. А. Вейдерма, С. И. Вольфович. Хим. пром., № 8, 1964.
8. М. А. Вейдерма, С. И. Вольфович. Журн. прикл. химии, № 5, 1964.
9. М. А. Вейдерма. Сланцевая и химическая промышленность, № 2, 1965.

УДК 537.311.33

Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ И ХЛОРОМ

Введение

Настоящий комплекс измерений предпринят с целью выяснения некоторых наиболее интересных фотоэлектрических характеристик сильнолегированного сульфида кадмия ($\text{CdS}:\text{Cu}:\text{Cl}$), являющегося основой для изготовления фотосопротивлений С-092, отличающихся высокой фоточувствительностью и большим темновым сопротивлением. Метод введения примесей в CdS и технология изготовления С-092 описаны в [1, 2]. По внешнему виду С-092, подобно ранее разработанным типам CdS фотосопротивлений [3, 4], представляют собой таблетку диаметром 6 мм и толщиной 0,8 мм с растровыми индиевыми электродами на одной стороне таблетки; межэлектродное расстояние 0,4 мм, фоточувствительная площадь 12 мм². Измерения проводились как на готовых фотосопротивлениях С-092, так и на таблетках без электродов (измерение оптического поглощения).

1. Спектр поглощения (СП)

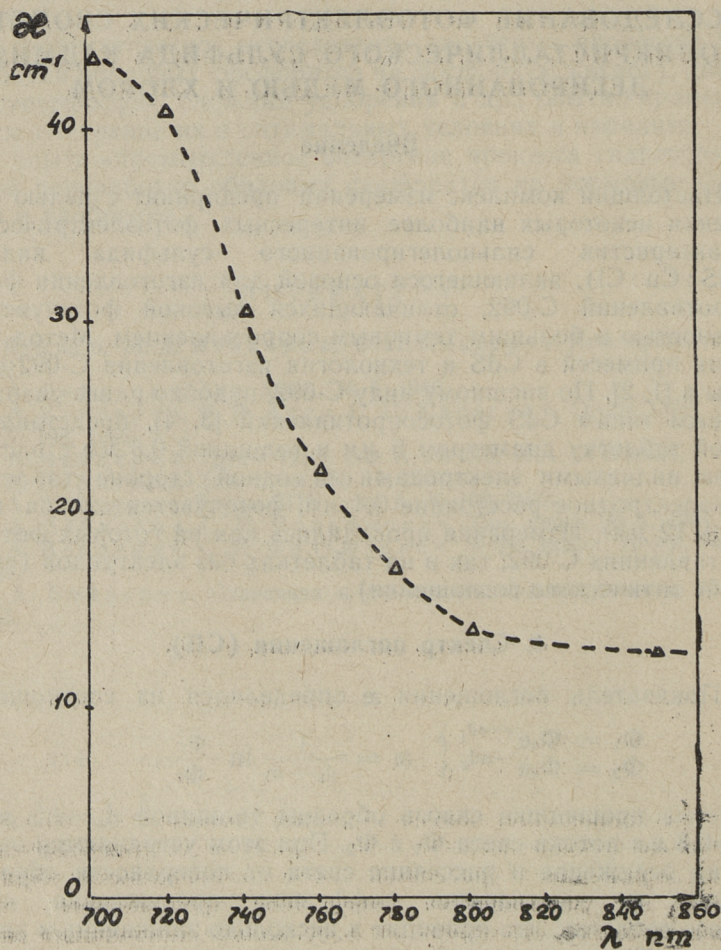
Показатель поглощения α определялся из соотношений

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= \Phi_0 e^{-\alpha d_1} \\ \Phi_2 &= \Phi_0 e^{-\alpha d_2} \end{aligned} \right\} \alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{\Phi_1}{\Phi_2}, \quad (1)$$

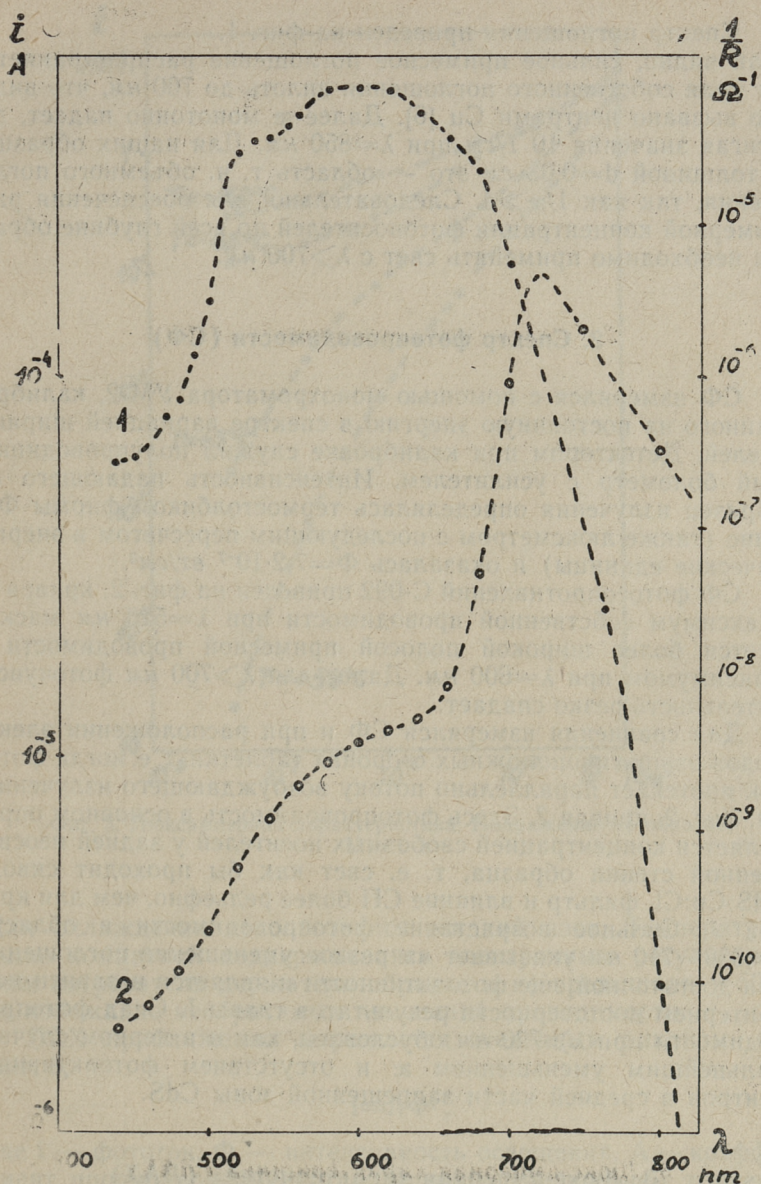
измерив прошедшие сквозь образцы толщиной $d_1=0,5$ мм и $d_2=0,8$ мм потоки света Φ_1 и Φ_2 . При этом устраняются ошибки на отражение и рассеяние света от поверхности образца, однако не учитывается диффузное прохождение света сквозь таблетку, что приводит к несколько заниженным значениям α . Точность данного метода резко падает с ростом α и для $\alpha > 100$ 1/см он практически не применим. Поэтому уда-

лось достоверно определить α лишь в области примесного поглощения с $\lambda=700\div 850$ нм.

Измерения проводились на монохроматоре УМ-2. В качестве детектора прошедшего света использовалось фотосопротивление из селенистого кадмия [5], обладающее высокой чувствительностью в указанной части спектра. Фототок замерялся электрометром type 2517 М фирмы Orion-Keti, Венгрия. Измеряемые образцы и детектор надежно защищались от попадания постороннего света.



Фиг. 1. Спектр поглощения



Фиг. 2. Спектр фотопроводности: 1 (левая шкала) — расположение электродов на одной стороне таблетки (фотоспротивления С-092), $U = 50$ в; 2 (правая шкала) — расположение электродов на противоположных сторонах таблетки

Спектр поглощения приведен на фиг. 1.

Как видно, сильное примесное поглощение распространяется от края собственного поглощения вплоть до 700 нм, что видимо вызвано центрами Си [6]. Далее α монотонно падает, достигая значения 10 1/см при $\lambda=850$ нм. Для наших образцов с толщиной $d=0,08$ см это — область т. н. объемного поглощения, так как $1/\alpha \gg d$. Следовательно, для обеспечения равномерной концентрации фотоносителей по всей глубине образца необходимо применять свет с $\lambda > 700$ нм.

2. Спектр фотопроводимости (СФ)

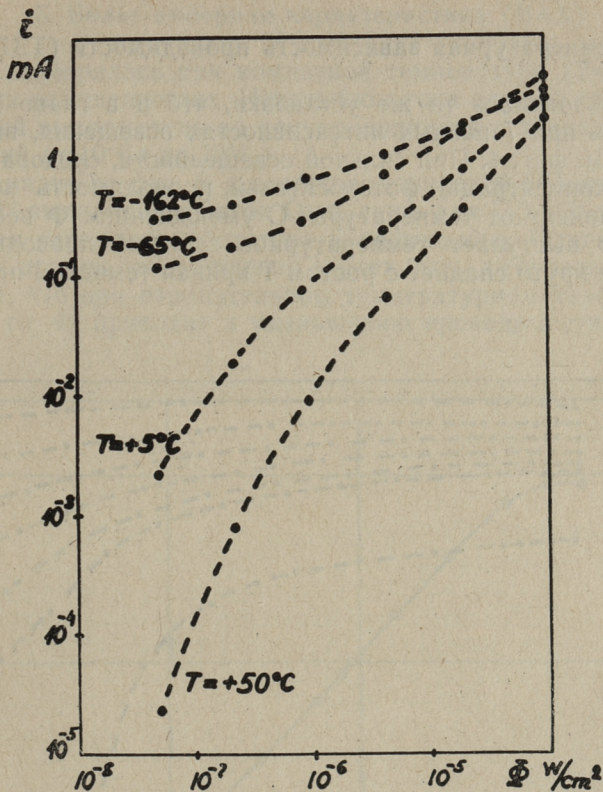
СФ измерялся с помощью монохроматора УМ-2, калиброванного на постоянную энергию в спектре вариацией ширины щелей. Детектором при калибровке служил полупроводниковый болометр с усилителем. Интенсивность падающего на образец излучения определялась термостолбиком фирмы Филипс (также люксметром с последующим пересчетом в энергетические единицы) и оказалась $\Phi=7,2 \cdot 10^{-7}$ вт/см².

СФ фотоспротивлений С-092 приведен на фиг. 2, кривая 1. Максимум собственной проводимости при $\lambda=520$ нм маскируется более широкой полосой примесной проводимости с максимумом при $\lambda=600$ нм. Далее для $\lambda > 700$ нм фоточувствительность резко падает.

Для сравнения измерялся СФ и при расположении электродов на противоположных сторонах таблетки, т. е. когда фототок протекает параллельно потоку возбуждающего излучения, см. фиг. 2, кривая 2. Здесь фотопроводимость в основном определяется концентрацией свободных носителей у задней неосвещенной стенки образца, т. е. свет как бы проходит сквозь CdS:Си:Сl, фильтр и влияние СП более рельефно, чем для кривой 1. Сильное возрастание фотопроводимости в области $\lambda=650-710$ нм указывает на резкое уменьшение поглощения при достаточной еще фотоактивности и является независимым критерием достоверности результатов главы I. Спад фотопроводимости при $\lambda > 720$ нм обусловлен, как и в первом случае, дальнейшим уменьшением α и отсутствием фотоактивных центров в средней части запрещенной зоны CdS.

3. Люкс-амперная характеристика (ЛАХ)

ЛАХ снималась на монохроматическом свете с $\lambda=600$ нм в пределах интенсивности $\Phi=10^{-8}-10^{-4}$ вт/см² при разных температурах. Образец помещался в вакуумном криостате [7].



Фиг. 3. Люксамперная характеристика. Напряжение на образце $U = 1 \text{ в}$

Для охлаждения использовался жидкий азот. Температуры выше комнатной поддерживались электронным регулятором тока нагревателя держателя образца и не превышали $+50^\circ\text{C}$ во избежание необратимых изменений проводимости.

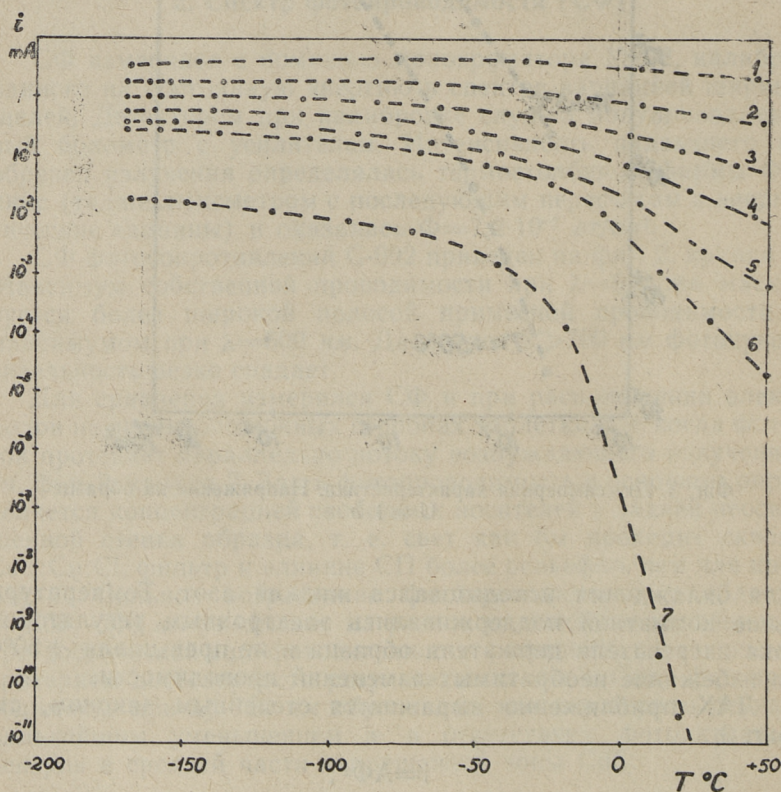
ЛАХ приближенно выражается степенным законом, см. фиг. 3,

$$i = A\Phi^\alpha,$$

где i — фототок, Φ — интенсивность освещения, A — коэффициент пропорциональности; α растет с увеличением температуры. При $T = +50^\circ\text{C}$ отчетливо выделяются участки с линейной ($\alpha = 1$) и квадратичной ($\alpha = 2$) зависимостями. Эти результаты качественно согласуются с теорией суперлинейности ЛАХ Р. Бьюба [8—10].

4. Температурная зависимость проводимости (ТЗП)

Использовалась та же установка, что и в главе 3. ТЗП снималась при 7 разных интенсивностях освещения, включая и $\Phi=0$, см. фиг. 4. При сильной освещенности, следовательно, высокой концентрации фотоносителей, проводимость незначительно зависит от температуры. С уменьшением Φ все более отчетливо выступает температурное гашение проводимости. Наиболее круто спадает с ростом T кривая темновой проводимости 7.



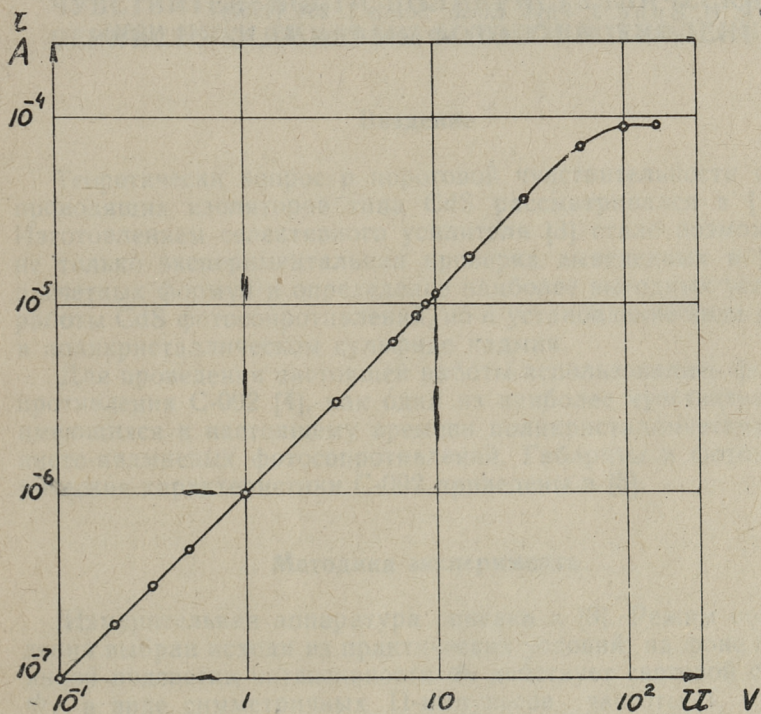
Фиг. 4. Температурная зависимость проводимости:

- 1 — $\Phi = 10^{-4}$ вт/см², 2 — $\Phi = 2 \cdot 10^{-5}$ вт/см²,
- 3 — $\Phi = 4,5 \cdot 10^{-6}$ вт/см², 4 — $\Phi = 9 \cdot 10^{-7}$ вт/см²,
- 5 — $\Phi = 2,1 \cdot 10^{-7}$ вт/см², 6 — $\Phi = 5 \cdot 10^{-8}$ вт/см²,
- 7 — $\Phi = 0$; $U = 1$ в

5. Вольт-амперная характеристика (ВАХ)

ВАХ измерялась при комнатной температуре ($T = +22^\circ\text{C}$) и разных освещенностях. Источником тока служил стабилизированный выпрямитель на полупроводниках с диапазоном напряжений от 10^{-3} в до 10^{+3} в.

Как видно на фиг. 5, в достаточно широкой области напряжений U выполняется закон Ома, лишь для $U > 100$ в обнаруживается стремление фототока к насыщению. Одной из возможных причин этого явления может быть джоулевый нагрев образца, что при отрицательном температурном коэффициенте (см. гл. 4) приводит к уменьшению проводимости.



Фиг. 5. Вольт-амперная характеристика

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Варвас. О фотопроводниках типа сульфида кадмия. Доклад на XX научной конференции ТПИ, 1965 г.
2. Отчет хоздоговоров ТПИ, 331, 333, 406.
3. J. Varvas, P. Kukk. «Tehnika ja tootmine» nr. 6,37 (1962).
4. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. Труды ТПИ — сер. А, 195, 143 (1962).
5. Л. Ю. Тюрн. О некоторых свойствах фотосопротивлений из селенида кадмия. Доклад на XX научной конференции ТПИ, 1965 г.
6. В. В. Сердюк, Т. Я. Сёра. Изв. высших учебных заведений 2, 132 (1961).
7. П. Л. Кукк, А. Ю. Сьугис, Ю. А. Варвас, Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ (в печати).
8. R. H. Bube. Photoconductivity of Solids. New-York—London, 1960.
9. R. H. Bube. J. Phys. Chem. Solids I, 234 (1957).
10. F. Cardon, R. H. Bube. J. Appl. Phys. 35, 11, 3344 (1964).

УДК 537.311.33

П. Л. Кукк

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОВОГО ШУМА И ПОРОГОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕРНИСТО-КАДМИЕВЫХ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ

Введение

Теоретически вопрос о пороговой чувствительности фотопроводящих изоляторов типа CdS рассматривался в [1, 2]. Изготовлением селективного усилителя [3] стало возможным не только экспериментальная проверка выведенных в [1, 2] расчетных формул и определение наиболее выгодных условий работы CdS фотосопротивлений, но и установление вида шума в поликристаллическом сульфиде кадмия.

Для проведения настоящей работы использовались фотосопротивления С-092 [4], как одни из наиболее чувствительных имеющихся к настоящему времени поликристаллических сернисто-кадмиевых фотосопротивлений. Габариты и фотоэлектрические характеристики С-092 приведены в [5].

Методика эксперимента

Измерительная аппаратура описана в [3]. Режим возбуждения выбран исходя из практических условий: на фоне постоянной подсветки интенсивности Φ_0 действует световой сигнал Φ_s в виде симметричных П-импульсов частоты f , причем $\Phi_s \ll \Phi_0$ и Φ_s, Φ_0 монохроматичны с длиной волны $\lambda=600$ нм.

Главным ограничивающим чувствительность к Φ_s фактором является собственный шум фотопроводника при Φ_0 . Поэтому снимались спектр фотоотклика (сигнала) $\Delta \bar{y} = \Delta \bar{y}(f)$ при Φ_0 и Φ_s и спектр шума $S = S(f)$ при Φ_0 . Поскольку S (спектральная плотность ЭДС эквивалентного шумового генератора) содержит i^2 .

$$S = \frac{\overline{u^2}}{\Delta f}, \text{ где} \quad (1)$$

$\overline{u^2}$ — средний квадрат ЭДС шума,
 Δf — полоса пропускания усилителя,

то на тех же графиках спектры среднего значения сигнала отложены также квадратичной функцией $\overline{\Delta u^2} = \overline{\Delta u^2}(f)$. Так как слабые световые импульсы Φ_s можно рассматривать как частный вид «упорядоченных» флуктуаций в потоке возбуждающего света, то $\overline{\Delta u^2}$ — отклик детектора на фотонный шум, т. е. флуктуации проводимости, обусловленные целиком флуктуациями излучения. При указанном построении графиков легко установить, имеется ли корреляция между шумом чисто фотонного происхождения и действительно наблюдающимся шумом.

Третья кривая на фигурах 1—8 — отношение сигнал/шум

$$g = \frac{\overline{\Delta u}}{\sqrt{S}}. \quad (2)$$

По спектру g аналогичен $D = g\Phi_s^{-1}$ (detectivity), введенному Р. Джонсом [6] для классификации детекторов по частотной зависимости семейства D .

Порог чувствительности Q определялся как наименьшая интенсивность Φ_s , при которой сигнал еще вдвое превышает шум на единицу полосы пропускания

$$Q = \frac{2\sqrt{S}}{\Delta u} \Phi_s. \quad (3)$$

По данным измерений S и $\overline{\Delta u}$ рассчитывались зависимости Q от f , Φ_0 и Φ_s .

Побочные измерения (здесь не приведены) показали, что зависимость Q^{-1} от λ сходна спектру фоточувствительности [5], следовательно, Q наименьший в области $\lambda = 560\text{—}640$ нм. Этим и определялся выбор Φ_0 и Φ_s с $\lambda = 600$ нм.

Измерения сигнала и шума проводились при двух температурах: $T = +22^\circ\text{C}$ (комнатная) и $T = -170^\circ\text{C}$ (охлаждение жидким азотом), что дает некоторое представление о температурной зависимости исследуемых величин. Более подробная кривая температурной зависимости была получена для $\overline{\Delta u}$, см. фиг. 12.

Результаты и их обсуждение

Спектр шума, см. фиг. 1—8, относительно слабо зависит от Φ_0 и в пределах 0,1—1000 гц аппроксимируется степенной функцией

$$S = Af^{-\alpha}, \quad (4)$$

где $\alpha \approx 3/2$.

Спектр сигнала $\overline{\Delta u^2} = F(f)$ не выражается простой функцией. Амплитудное значение сигнала Δu допускает аппроксимацию (хотя часть точек в диапазоне 100—1000 гц явно не совпадает) гиперболическим тангенсом, см. фиг. 9, что было бы точным выражением Δu в случае экспоненциального нарастания и спадания фототока [1, 7]. Для среднего значения сигнала $\overline{\Delta u}$ введем коэффициент $\eta(f)$,

$$\overline{\Delta u} = \eta(f)\Delta u_0 = \eta(f)\Delta u_0 \operatorname{th} \frac{1}{4\tau f}, \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{причем } \eta &= 1 && \text{при } f \ll \frac{1}{\tau}, \\ \eta &= 1/2^* && \text{при } f \gg \frac{1}{\tau}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где Δu_0 — амплитуда сигнала при $f \rightarrow 0$,
 τ — постоянная фотоотклика.

Тогда для g в диапазоне 0,1—1000 гц имеем

$$g = \frac{\overline{\Delta u}}{S^{1/2}} = \frac{\eta(f)\Delta u_0 \operatorname{th} \frac{1}{4\tau f}}{(Af^{-3/2})^{1/2}} = B\eta(f)f^{3/4} \operatorname{th} \frac{1}{4\tau f}. \quad (7)$$

Для крайних случаев (7) упрощается:

$$\left. \begin{aligned} g &\approx Bf^{3/4} && \text{при } 10^{-1} \leq f \ll \frac{1}{\tau}, \\ g &\approx B \frac{1}{8\tau} f^{-1/4} && \text{при } \frac{1}{\tau} \ll f \leq 10^3. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

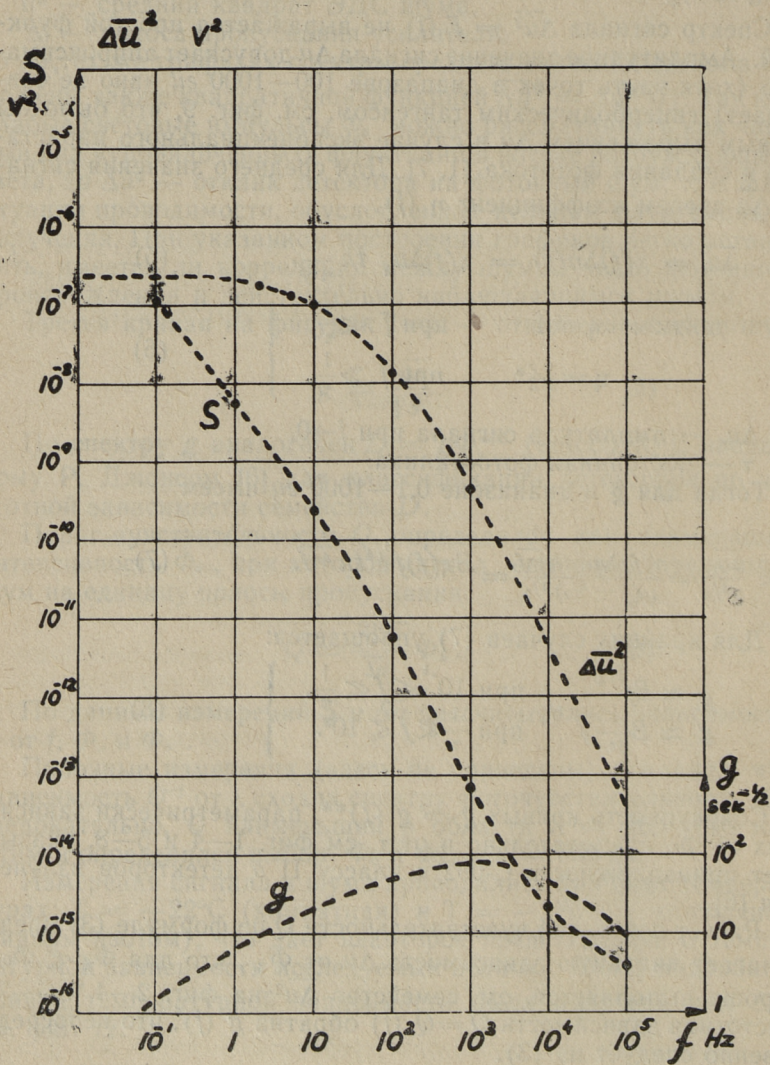
Совокупность кривых $g = g(f)^{**}$, параметрически зависящих от Φ_0 , следовательно и от τ , см фиг. 1—4 и 5—8, указывает принадлежность С-092 к классу II в детекторов излучения [6].

Расчет пороговой чувствительности Q по формуле (3) предполагает линейную зависимость $\overline{\Delta u}$ от Φ_s , что для $\Phi_s \ll \Phi_0$ хорошо выполняется, см. семейство $\overline{\Delta u^2}$ на фиг. 2—4 и 6—7. Частотная зависимость $Q = Q(f)$ обратна $g(f)$, что непосредственно следует из (3).

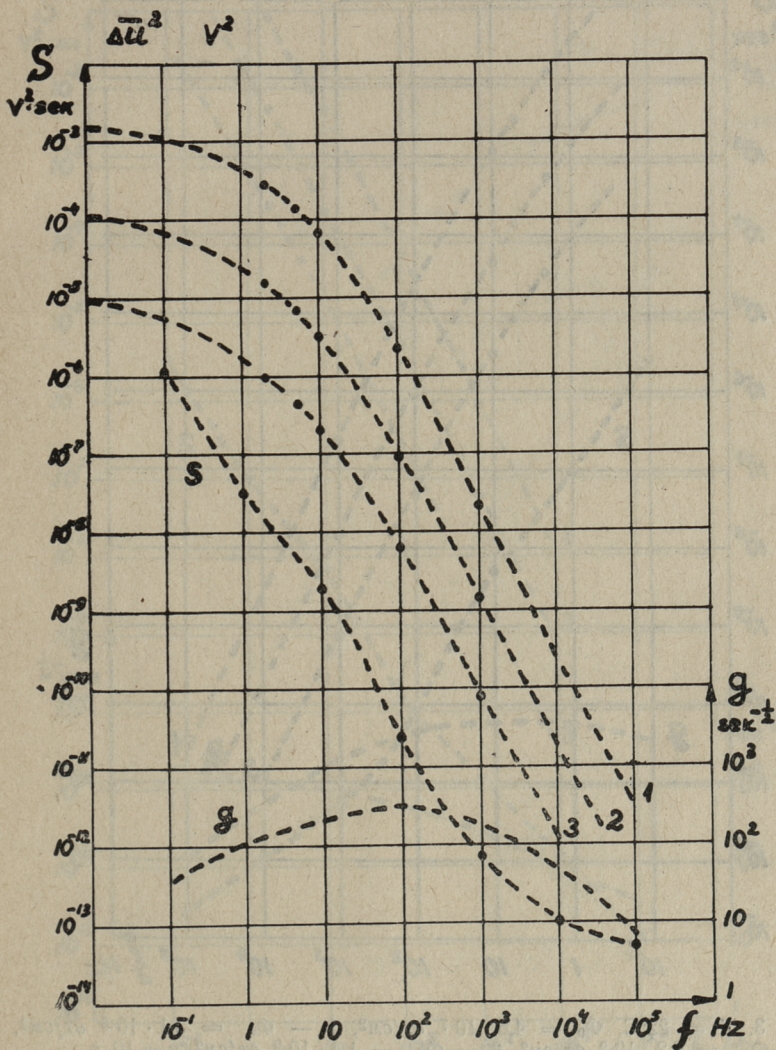
Зависимость Q от интенсивности подсветки Φ_0 для разных частот f приведена в табл. 1 и на фиг. 10 и 11. При $T = +22^\circ\text{C}$

* Вследствие треугольной формы сигнала при высоких частотах, см. [1, 8].

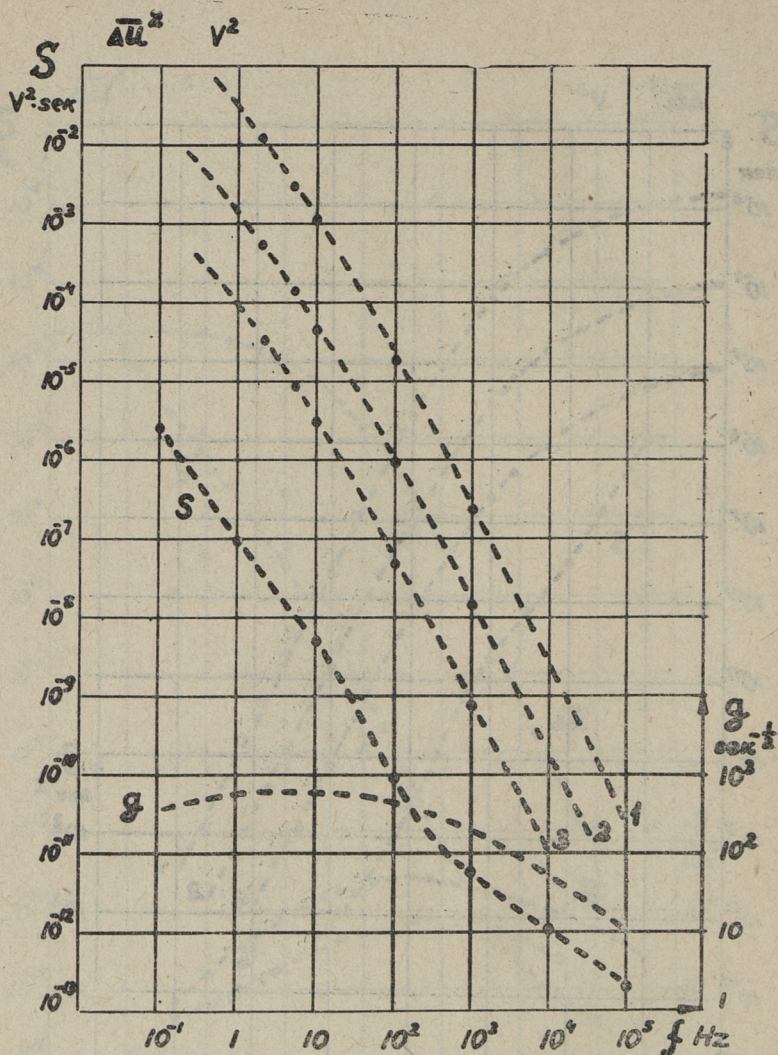
** g рассчитывалось при $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см².



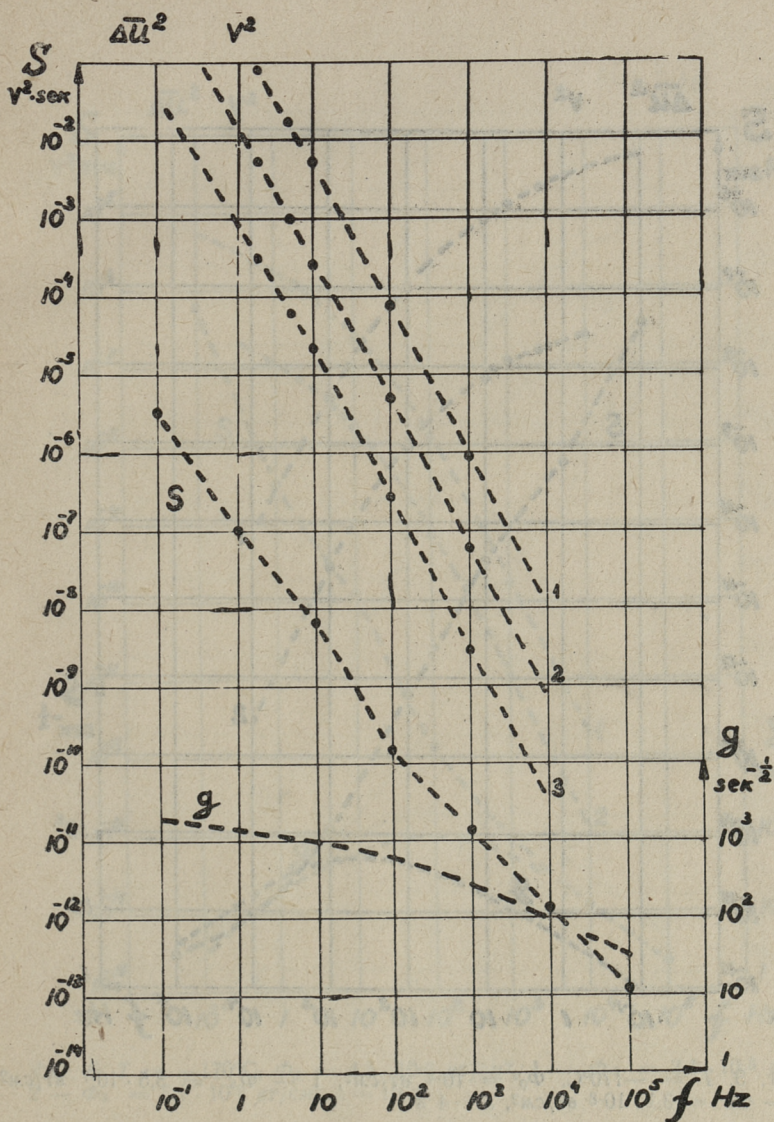
Фиг. 1. $T = 22^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 10^{-4}$ вт/см², $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см², напряжение на образце $u = 4$ в



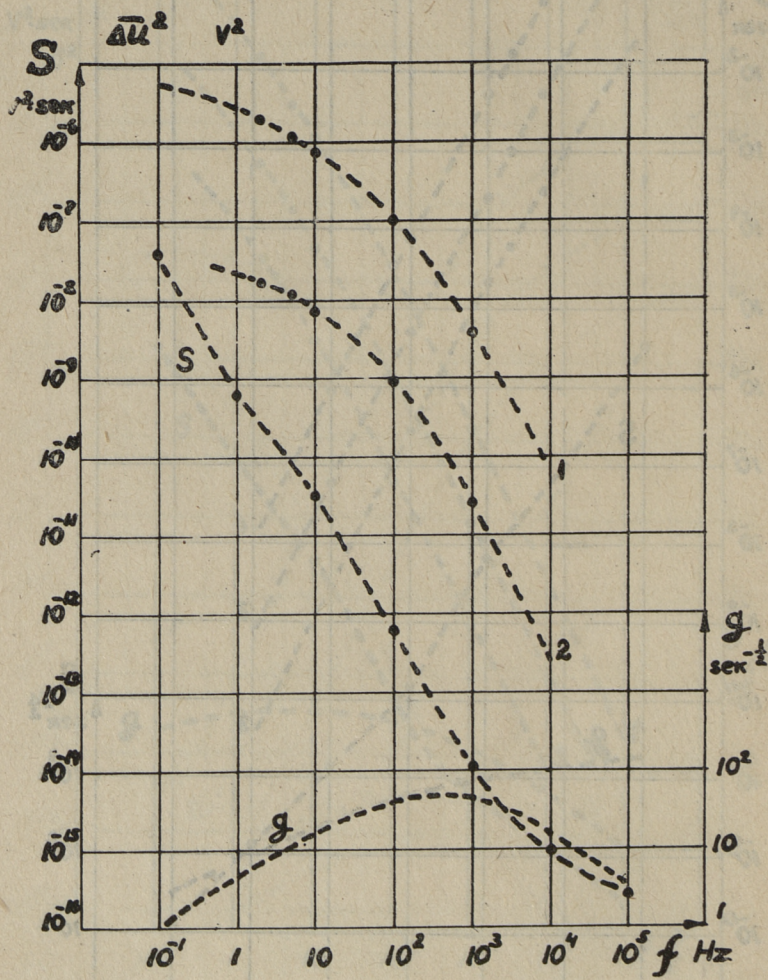
Фиг. 2. $T = 22^\circ C$, $\Phi_0 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ вт/см², 1 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см²,
 2 — $\Phi_s = 6,1 \cdot 10^{-9}$ вт/см², 3 — $\Phi_s = 1,4 \cdot 10^{-9}$ вт/см², $u = 10$ в



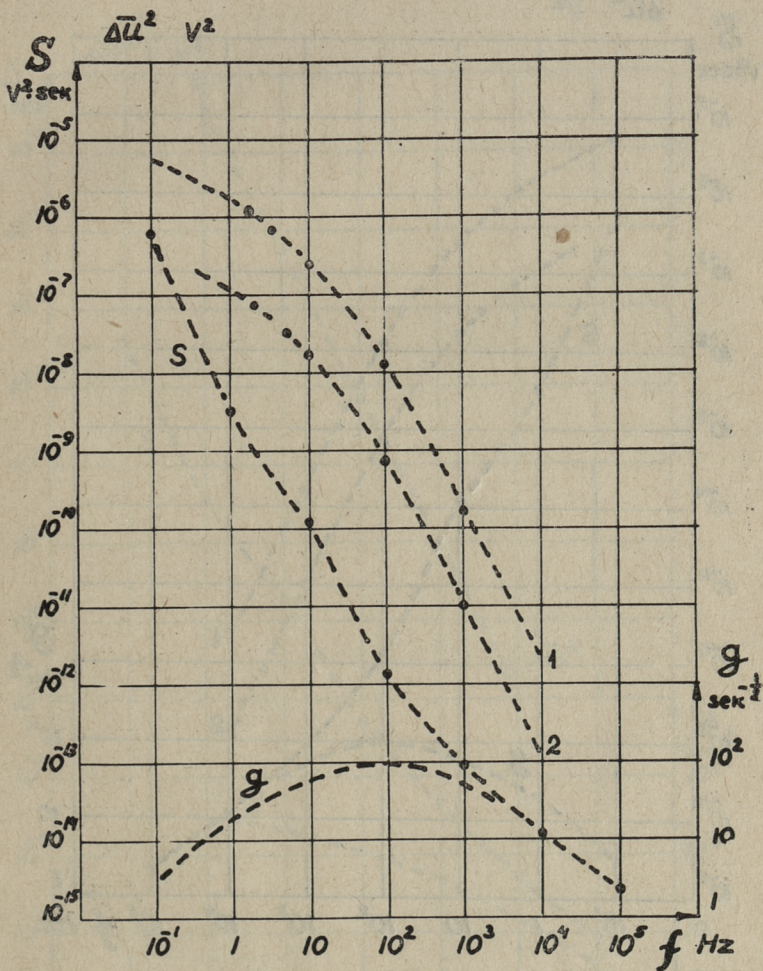
Фиг. 3. $T = 22^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 4,6 \cdot 10^{-7}$ вт/см², 1 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см²,
 2 — $\Phi_s = 6,2 \cdot 10^{-9}$ вт/см², 3 — $\Phi_s = 1,4 \cdot 10^{-9}$ вт/см², $u = 10$ в



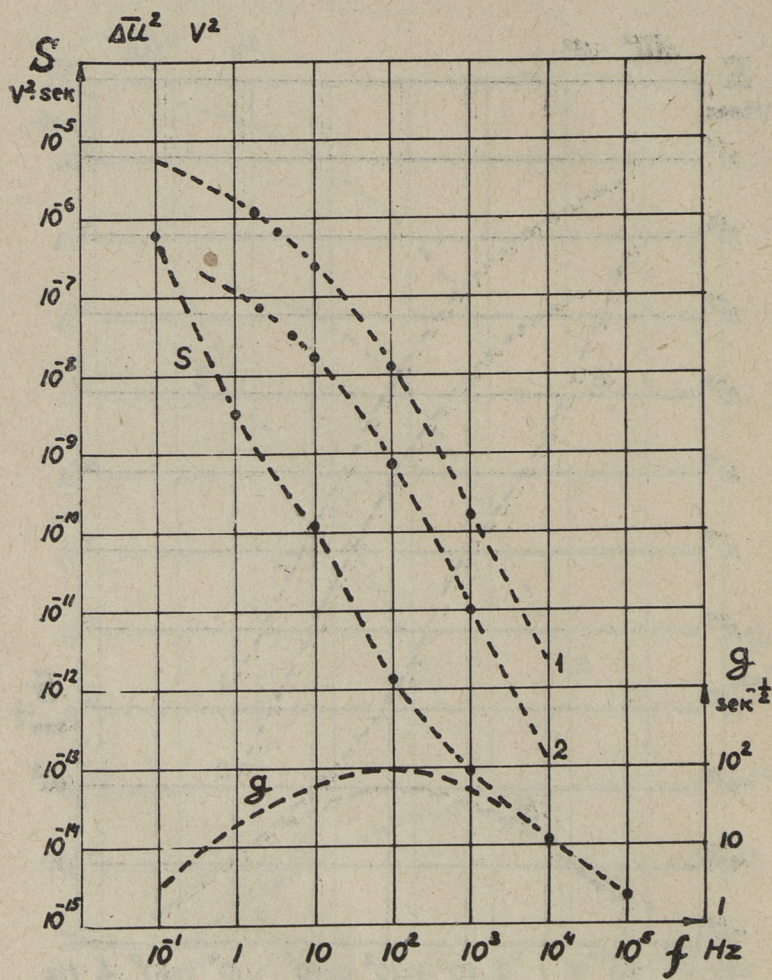
Фиг. 4. $T = 22^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ вт/см², 1 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см²,
 2 — $\Phi_s = 6,1 \cdot 10^{-9}$ вт/см², 3 — $\Phi_s = 1,4 \cdot 10^{-9}$ вт/см², $u = 10$ в



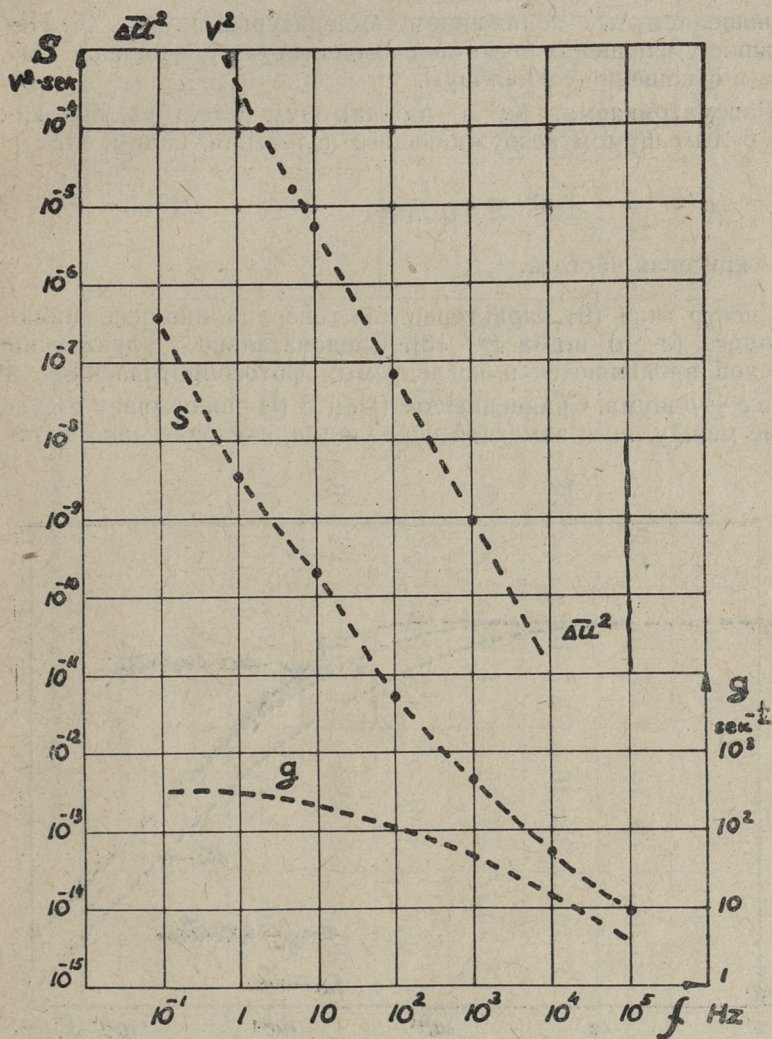
Фиг. 5. $T = -170^\circ C$, $\Phi_0 = 10^{-4}$ вТ/см², 1 — $\Phi_s = 3,5 \cdot 10^{-7}$ вТ/см²,
 2 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вТ/см², $u = 4$ в



Фиг. 6. $T = -170^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ вт/см², 1 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см²,
 2 — $\Phi_s = 6,1 \cdot 10^{-9}$ вт/см², $u = 10$ в



Фиг. 7. $T = -170^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ вт/см}^2$, 1 — $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ вт/см}^2$,
 2 — $\Phi_s = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ вт/см}^2$, $u = 10 \text{ в}$



Фиг. 8. $T = -170^\circ\text{C}$, $\Phi_0 = 0$, $\Phi_s = 3,1 \cdot 10^{-8}$ вт/см², $u = 10$ в

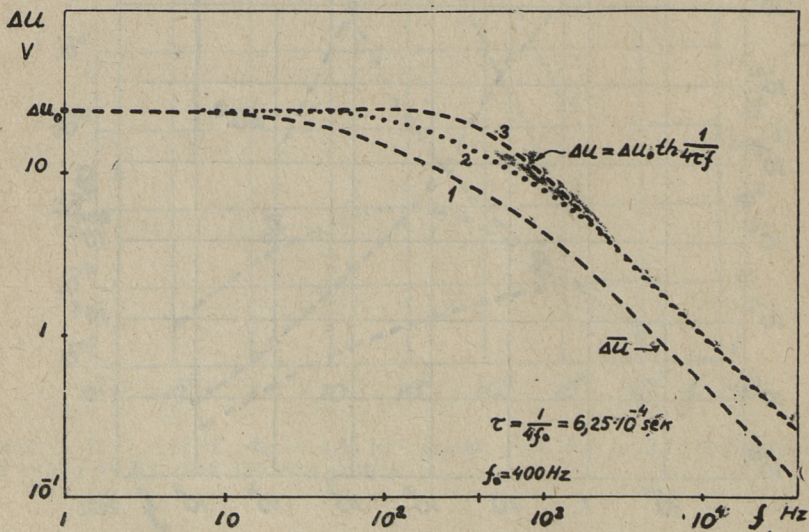
Q монотонно уменьшается с уменьшением Φ_0 в пределах 10^{-4} — 10^{-8} Вт/см²; при $T = -170^\circ\text{C}$ Q имеет минимум в области 10^{-7} Вт/см². Характерно, что $Q_{-170^\circ\text{C}} > Q_{22^\circ\text{C}}$. Это связано с сильным увеличением времени фотоотклика τ , следовательно уменьшением $\overline{\Delta u}$ с понижением температуры, см. фиг. 12. Небольшое уменьшение шума не компенсирует уменьшение сигнала в отношении сигнал/шум.

Рассматриваемая $\overline{\Delta u^2} \approx \overline{\Delta u^2}$ как шум детектора, вызванный белым шумом возбуждающего излучения, видим, что

$$\overline{\Delta u^2} \sim \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (9)$$

ω — круговая частота.

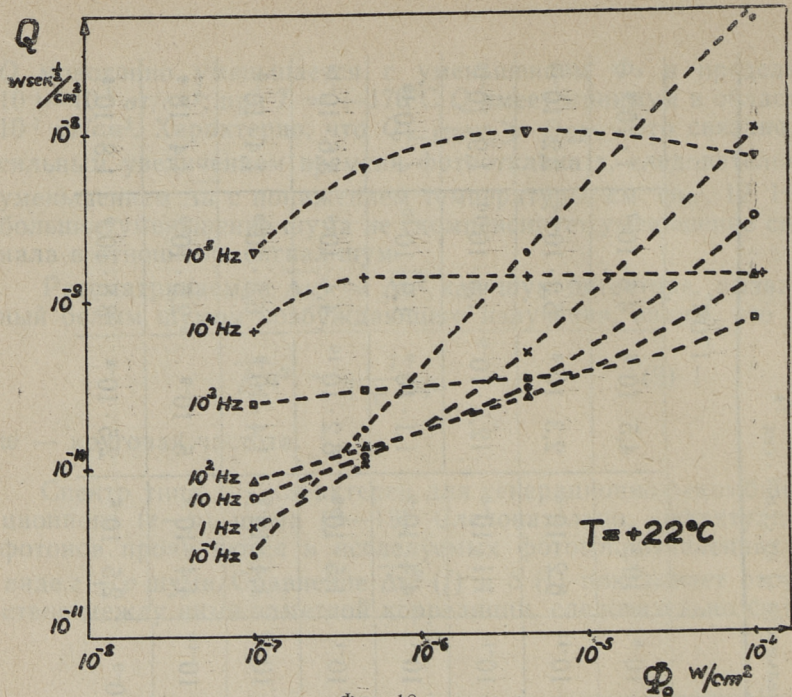
Спектр типа (9) характерен для генерационно-рекомбинационного ($g-p$) шума [9—13]. Следовательно, флуктуации фотонов проявляются в исследуемых фотосопротивлениях в виде $g-p$ шума. Сравнение $\overline{\Delta u^2}(f)$ и $S(f)$ показывает отсутствие между ними заметной корреляции, следовательно фото-



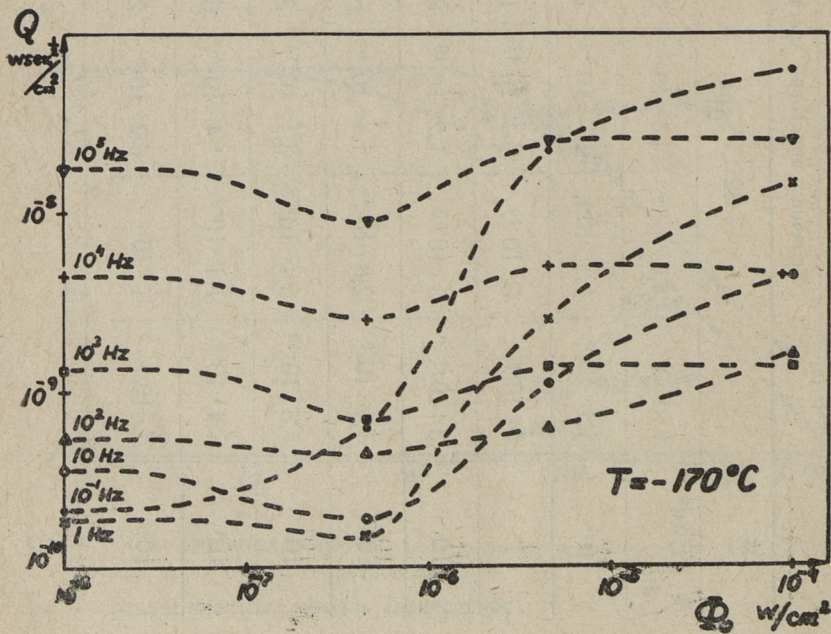
Фиг. 9. $\overline{\Delta u}$ — амплитуда сигнала: (.....) измеренная, (—) — теоретическая), $\overline{\Delta u}$ — среднее значение сигнала (измеренная)

Величины пороговой чувствительности Q вт · см⁻² · сек^{1/2}

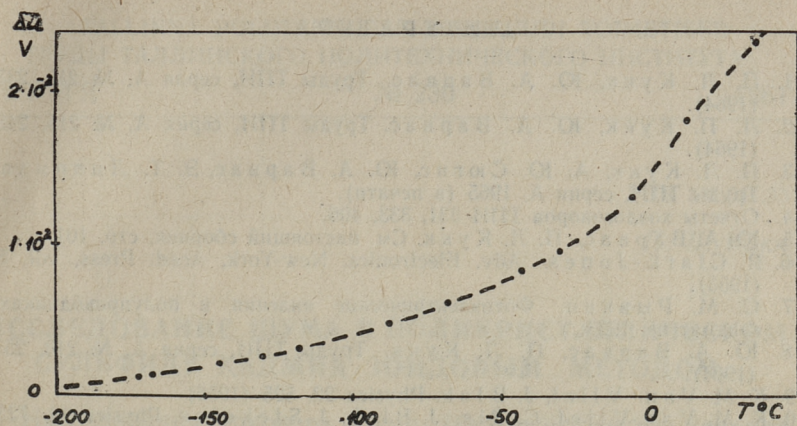
		+ 22°C					- 170°C					
T	Φ_0 , вт/см ²	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	10^{-4}	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$			
	f гц	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$			
	10^{-1}	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$12,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$			
	1	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$			
	10^2	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$			
	10^3	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$			
	10^4	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$			
	10^5	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$			



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12. $\Phi_0 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ вт/см², $\Phi_s = 7,7 \cdot 10^{-7}$ вт/см², $f = 10$ гц, $u = 10$ в

индуцированный $g-p$ шум не является доминирующим в токовом шуме С-092. Как уже сообщалось [3], наблюдаемый шум со спектром $\sim f^\alpha$ следует отнести к категории модуляционного шума.

В заключение отметим, что формула (8) для пороговой чувствительности, выведенная в [2] для случая $g-p$ шума, не отражает действительной зависимости $Q = Q(\Phi_0)$ для С-092, см. фиг. 10 и 11.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. Труды ТПИ, серия А, № 215, 237 (1964).
2. Л. П. Кукк, Ю. А. Варвас. Труды ТПИ, серия А, № 215, 245 (1964).
3. П. Л. Кукк, А. Ю. Сюгис, Ю. А. Варвас, Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, 1965 (в печати).
4. Отчеты хоздоговоров ТПИ 331, 333, 406.
5. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. См. настоящий сборник, стр. 101.
6. R. Clark-Jones. Adv. Electronics. New-York, Acad. Press, vol. 5 (1953).
7. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, 1963.
8. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, № 210, 257 (1964).
9. K. M. Van Vliet, J. Blok. Physica 22, 525 (1956)
10. K. M. Van Vliet, C. Ris, J. Blok, J. Steketee. Physica 22, 723 (1956).
11. K. M. Van Vliet. Proc. IRE 46, 1004 (1958).
12. R. Clark-Jones. Proc. IRE 47, 1481 (1959).
13. А. Ван-Дер-Зил. Флуктуационные явления в полупроводниках. ИЛ, Москва, 1961.

УДК 537.311.33

П. Л. Кукк

ИССЛЕДОВАНИЕ ШУМА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ ЗОНДОВЫМ МЕТОДОМ

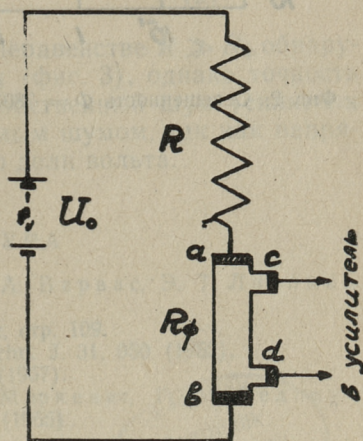
Исследования токового шума (без исключения влияния контактов) поликристаллического сульфида кадмия (CdS:Cu:Cl), в частности фотосопротивлений С-092 [1, 2] обнаружили спектр вида

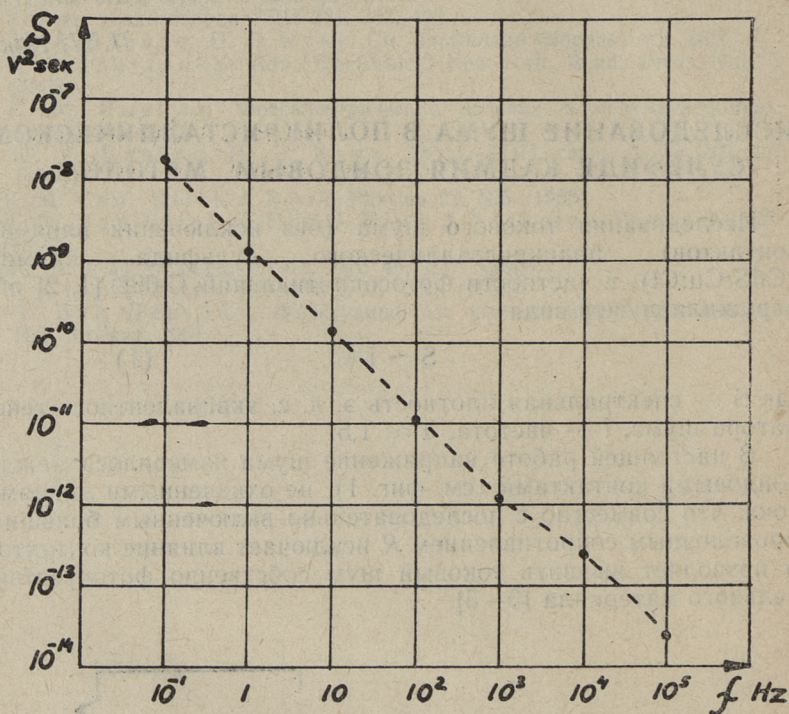
$$S \sim f^{-\alpha} \quad (1)$$

где S — спектральная плотность э. д. с. эквивалентного генератора шума, f — частота, $\alpha \approx 1,5$.

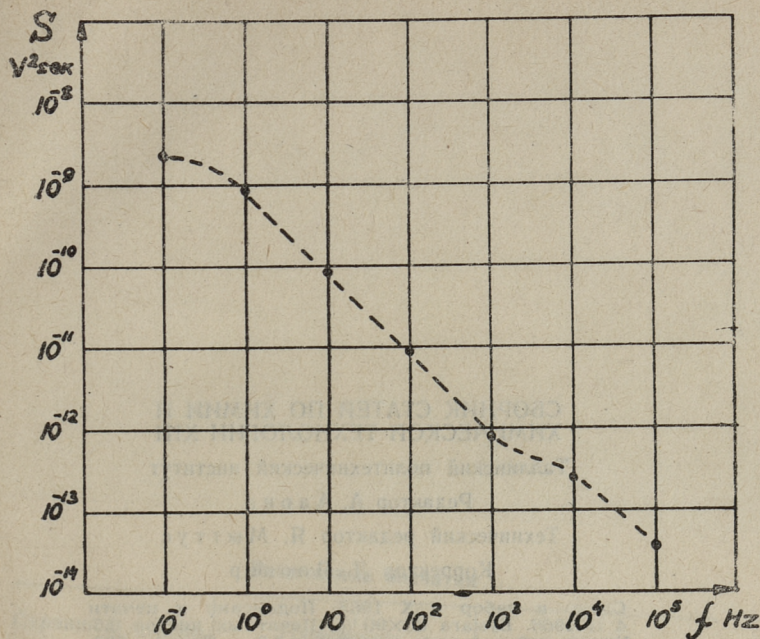
В настоящей работе напряжение шума измерялось между зондовыми контактами (см. фиг. 1), не охваченными линиями тока, что совместно с последовательно включенным большим проволочным сопротивлением R исключает влияние контактов и позволяет выявить токовый шум собственно фоточувствительного материала [3—5].

Фиг. 1. Схема измерения. U_0 — напряжение источника питания; R — проволочное сопротивление; R_{Φ} — сопротивление образца; a, b — токовые контакты; c, d — зондовые (измерительные) контакты.





Фиг. 2. Освещенность $\Phi = 3800$ лк, $R = 100$ k Ω , $R_{\phi} \approx 10$ k Ω , $u_0 = 26$ в



Фиг. 3. $\Phi = 3800$ лк, $R = 200$ к Ω , $R_{\phi} \approx 10$ к Ω , $u_0 = 26$ в

Измерения такого рода (фиг. 2) показали наличие в сильнолегированном поликристаллическом сульфиде кадмия (CdS:Cu:Cl) модуляционного шума со спектром

$$S \sim \frac{1}{f}. \quad (2)$$

Измерения при очень сильном неравенстве $R \gg R_{\phi}$ обнаружили «полочку» в области $f < 1$ гц (фиг. 3), однако точность в этих опытах была невысокой: собственный шум усилителя при 0,1 гц был сравним с измеряемым шумом, так как напряжение на образце составляло всего доли вольта.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Кукк, А. Ю. Сюгис, Ю. А. Варвас, Э. Т. Липпмаа.
2. Труды ТПИ (в печати).
3. П. Л. Кукк. См. настоящий сборник, стр. 109.
4. Н. С. Montgomery. Bell Syst. Techn. J. 31, 950 (1952).
5. J. J. Vroghy. Phys. Rev. 106, 4675 (1957).
6. Н. Б. Лукьянчикова, И. В. Маркевич, Г. А. Федорус, М. К. Шейнкман. УФЖ 10, 1, 27 (1965).

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XIII

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна

Технический редактор Я. Мыттус

Корректор Л. Лоопер

Сдано в набор 6 X 1965. Подписано к печати
4 II 1966. Бумага 60×90 ¹/₁₆. Печатных листов 8,5.
Учетно-издательских листов 7,0. Тираж 500.
МВ-02166. Заказ 3287.

Типография «Пунане, Тяхт», Таллин, ул. Пикк, 54/58.

Цена 50 коп.

Замеченные опечатки

Страница, строка	Напечатано	Следует читать
4, 3 снизу	+	$O^0 + Cl^0 \cdot 1)$
21, 11 снизу	21% углерода керогена кашпирского и 18% углерода	29% углерода керогена кашпирского и 25% углерода
120, 3 снизу	$\overline{\Delta i}$	Δi

Цена 50 коп.