

6.7  
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 63

1955

# СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

II выпуск

P 21498

ENSU Teaduste Akadeemia  
Keskraamatukogu

ЭСТОНСКОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТАЛЛИН 1955

*Сборник научных трудов посвящен XV годовщине  
Эстонской Советской Социалистической Республики*

## О СТРУКТУРЕ КЕРОГЕНА ПРИБАЛТИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

### 1. Введение

Вопрос о химической структуре керогена прибалтийского горючего сланца уже с первых десятилетий нашего столетия привлекал внимание химиков-сланцевиков. Первые работы по выделению и определению основных химических свойств керогена были сделаны Л. Ф. Фокиным [1]. П. К. Когерман [2—7] в своих многочисленных работах по химическим свойствам и строению керогена пришел к выводу, что кероген прибалтийского сланца является высокомолекулярным веществом, малорастворимым в органических растворителях. П. К. Когерман также указывает на устойчивость керогена против действия различных химических реагентов. Он обратил большое внимание на действие щелочного раствора перманганата калия на кероген, как метод установления химической структуры органического вещества. При этом П. К. Когерман не получил бензолкарбоновых кислот, типичных веществ окисления ароматических соединений, а кероген превращался в более простые алифатические карбоновые кислоты. Надо отметить, что П. К. Когерман не считал этот факт доказательством отсутствия ароматических циклов в керогене и до последних лет своей жизни исследовал механизм сложных окислительных процессов, которые при окислении ароматических соединений не склонны давать бензолкарбоновые кислоты.

Метод окисления керогена перманганатом калия применяли также А. В. Ланин и М. В. Пронина [8] при исследовании гдовского сланца. При этом им удалось выделить кислоты с более длинной углеродной цепью, однако образование бензолкарбоновых кислот не было обнаружено.

А. С. Фомина и Л. Я. Побуль [9, 10] значительно усовершенствовали методику окисления перманганатом калия выбором более мягких условий для проведения эксперимента. Авторам удалось выделить целый ряд алифати-

ческих моно- и дикарбоновых кислот с числом углеродных атомов до 9. Работа А. С. Фоминой и Л. Я. Побуль представляет значительный интерес, так как она показывает наличие в керогене сравнительно длинных углеродных цепей. Невысокий выход одноосновных карбоновых кислот авторы объясняют характером строения керогена, так как они могут быть отнесены к периферийным группам керогена. На основании своих опытов А. С. Фомина и Л. Я. Побуль пришли к выводу, что кероген можно рассматривать как поликонденсат производных жирного и нафтенного ряда.

По нашему мнению такой вывод слишком категоричский. Мы не отрицаем, что в процессах образования прибалтийского сланца основную роль играли организмы с ничтожным содержанием ароматических соединений. Однако в процессах превращения такие алифатические вещества как углеводы и пектины подвергаются процессам ароматизации, что создает возможности наличия и ароматических систем.

Предположение о строении сапропелитовых образований, как продуктов конденсации гидроароматических циклов с алифатическими цепями, высказано Г. Л. Стадниковым [26], однако это предположение не подтверждается трудами более поздних исследователей.

Окисление органической массы различных сланцев исследовалось А. Доуном и Г. Химусом [11, 12]. При этом удалось и выделение бензолкарбоновых кислот, на основании чего авторы делают вывод о наличии в керогене ароматических ядер. Отсутствие бензолкарбоновых кислот в продуктах окисления кукерситного сланца А. Доун и Г. Химус объясняют спецификой образования этих сланцев из водорослей силурийского периода.

Известно, что ряд соединений ароматического строения не склонны давать при окислении бензолкарбоновые кислоты. Так, например, окисление лигнина [78] дает только 0,3% бензолкарбоновых кислот, несмотря на то, что ароматическая структура лигнина может считаться доказанной. Из литературных данных [24] известно, что при окислении перманганатом соединения фенольного характера не дают бензолкарбоновых кислот. Н. М. Караваев и И. М. Венер [25] исследовали окисление формальдегидрезорциновой смолы, однако бензолкарбоновых кислот в продуктах окисления обнаружить не удалось.

Другой путь исследования химического строения керогена выбрал Х. Т. Раудсепп [13]. Х. Т. Раудсепп исследовал действие крепкой иодистоводородной кислоты на кероген и получил до 93%, в пересчете на кероген, растворимых в эфире веществ со средним молекулярным весом 800. По балансу выделившегося в этой реакции иода автор пришел к выводу, что часть иодистоводородной кислоты расходуется на гидрирование ароматических ядер. Согласно расчетам автора количество ароматических ядер в среднем составляет одно ядро на 13—17 атомов углерода в молекуле керогена, что составляет, примерно, 35—45% углеродных атомов в ароматических ядрах.

Надо отметить, что метод восстановления с иодистоводородной кислотой в исследовании твердых горючих ископаемых не нов. Первые такие опыты были проведены М. Бертло [14] для восстановительной деструкции угля, древесины и др. веществ. Опыты М. Бертло повторили Ф. Фишер и Х. Тропш [15]. Бесспорная заслуга Х. Т. Раудсеппа заключается в том, что он развил этот способ в направлении составления баланса свободного иода. Однако нам кажется, что такое упрощение задачи, что в керогене имеются только ароматические ядра и алифатические цепи, не оправдано. Утверждение автора о том, что в керогене прямым способом доказано существование ароматического ядра, слишком рискованно, так как количество ароматических ядер установлено расчетным путем по балансу иода в очень сложной реакционной системе.

Надо отметить, что селективное действие крепкой иодистоводородной кислоты на кислородные связи в настоящее время мало исследовано. Иодистоводородная кислота способна действовать также и на нестабильные углеродные связи в мягких условиях [20], а при более высокой температуре разлагает и декалин [21]. Иодистоводородная кислота разлагает лигнин [22], хотя многие авторы предполагают в лигнине существование сплошного углеродного скелета. В литературе имеются также ссылки [23] на использование иодистоводородной кислоты и иода в качестве катализаторов для деструктивной гидрогенизации угля, смол и пека.

К. Каск [79] исследовал разложение термобитума прибалтийского сланца крепкой иодистоводородной кислотой и пришел к выводу, что в этих условиях опыта ароматические ядра не подвергаются полному гидрированию. Этот

результат противоречит данным Х. Раудсеппа, который предполагает полное гидрирование ароматических ядер керогена.

Функциональные группы керогена до сих пор изучены очень мало. Однако в исследованиях химического строения керогена нельзя ограничиваться только исследованием углеродного скелета, не обращая внимания на функции гетероатомов керогена. Утверждение некоторых исследователей, что определение функциональных групп в таком высокомолекулярном веществе как кероген не может дать достоверных результатов, ничем не обосновано. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков [16] для анализа функциональных групп высокомолекулярных соединений рекомендуют в первую очередь применение классических методов анализа. Основная особенность изучения функциональных групп высокомолекулярного вещества заключается в кинетике реакции, особенно при наличии гетерогенных реакционных систем. Это далеко не сказывается на химизме реакции, который как для высокомолекулярного, так и для низкомолекулярного соединения остается одним и тем же. Из химии целлюлозы, лигнина и др. высокомолекулярных соединений известно, что количественное определение их функциональных групп не представляет трудностей. Кероген является аморфным веществом, функциональные группы которого доступны обыкновенным химическим реагентам при невысокой степени помола.

Первые исследования кислородных функциональных групп керогена прибалтийского сланца были проведены Ю. Хюссе [108]. Ю. Хюссе определил в керогене карбонильный кислород методом фенилгидразина. К. Лутс [109] высказал предположение, что в керогене имеются фенольные, карбонильные и кислотные соединения. Интересные опыты по омылению керогена были сделаны Н. А. Орловым и О. А. Радченко [17]. Авторам удалось выделить, примерно, 5—6% вещества, анализ которого показал наличие карбоновых кислот с числом углеродных атомов 7—8. Несмотря на то, что Н. А. Орлов и О. А. Радченко не ставили себе задачей определение функциональных групп керогена, проведенные ими опыты показывают наличие омыляемых группировок в керогене.

Исследованием функциональных групп керогена в последнее время более подробно занимался С. С. Семенов

[18]. Он указывает на особую важность определения функциональных групп в керогене. С. С. Семеновым были определены в керогене 1,5% карбоксильного, 1,3—3,7% гидроксильного и 0,3—0,5% карбонильного кислорода и метоксильная группа. Было также показано наличие в керогене сложноэфирных группировок. По мнению С. С. Семенова гетероатомы керогена в основной своей массе размещены в боковых цепях нормального строения в виде конечных функциональных групп.

Исследования С. С. Семенова значительно развивают наши представления о структуре керогена прибалтийского сланца. В его работе приводятся результаты, касающиеся наличия функциональных групп в керогене. Количественная сторона вопроса разработана в настоящий момент еще недостаточно.

Мы ставили нашей задачей разработку методики количественного определения кислородсодержащих функциональных групп и ароматических циклов в керогене. Мы считаем, что составление полного кислородного баланса может оказать существенную помощь при уточнении наших понятий о строении керогена.

Суммируя приведенные в данной главе итоги по исследованию керогена надо отметить, что исследования последнего периода дали значительные экспериментальные материалы. Однако наши понятия о строении керогена еще недостаточны для составления структурной модели этого сложного вещества. А. Ф. Добрянский [19] вполне обоснованно указывает на особые трудности в решении этой сложной задачи, требующей большого труда по уточнению методики исследования и разработки новых, более эффективных аналитических методов.

## 2. Определение кислородсодержащих функциональных групп в керогене

Приступая к исследованию кислородсодержащих функциональных групп в керогене, необходимо допустить наличие всех форм кислородных функций. Согласно предыдущим исследованиям [13, 17, 18, 108] наиболее вероятными функциональными группами являются: карбоксил, гидроксил, сложный эфир, карбонил и простой эфир.

Для проведения наших исследований мы брали концентрат керогена, полученный методом центрифугирования из раствора хлористого кальция. Карбонаты удалялись обработкой керогена 5% раствором уксусной кислоты. Анализ керогена приводится в таблице 1.

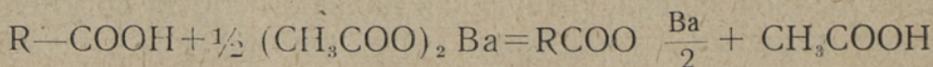
Таблица 1

Анализ керогена

Влага в %	Зола в %	Орган. масса в %	Элементарный состав органической массы				
			С	Н	S	N	O + Cl
0,66	2,60	97,40	76,83	9,53	1,01	0,35	12,28

а) Определение карбоксильной группы

Определение карбоксильной группы проводилось методом ионного обмена. Этот метод подробно разработан К. И. Сысковым и Т. А. Кухаренко [27] и использован для определения карбоксильной группы в гуминовых кислотах [28]. Для определения карбоксильной группы бралось 0,5 г керогена и добавлялось 50 мл раствора уксуснокислого бария. После трехсуточного стояния в колбе с притертой стеклянной пробкой 25 мл раствора бралось пипеткой для титрования 0,02 н раствором NaOH. Ионный обмен карбоксильной группы происходит по следующей схеме:



Количество уксусной кислоты, образовавшейся в результате гидролиза, определялось в холостом опыте в аналогичных условиях. Результаты анализов в зависимости от концентрации раствора уксуснокислого бария и степени помола керогена приводятся в таблице 2.

Согласно приведенным данным предельные величины по содержанию карбоксильной группы получаются уже при степени помола керогена 4900 отв/см<sup>2</sup> и при концентрации уксуснокислого бария 0,4 н. Содержание карбоксильной группы в керогене можно оценить в 0,0063 экв/100 г керогена. Этот результат в дальнейшем подтверждается прямым титрованием керогена.

**Определение карбоксильной группы в керогене  
методом ионного обмена**

Концентрация раствора	Степень помола керогена, сито с отверст. в см <sup>2</sup>			
	до 900	4900—10000	ниже 10000	ниже 10000
	Содержание карбоксильной группы в экв/100 г керогена			
0,1 н	0,0024	0,0048	0,0034	0,0048
0,3 н	0,0035	0,0061	0,0036	0,0058
0,4 н	0,0036	0,0064	0,0042	0,0059
0,6 н	0,0037	0,0064	0,0063	0,0063

**б) Определение гидроксильной группы**

Определение гидроксильной группы проводилось методом ацетилирования уксусным ангидридом в растворе пиридина. К навеске 2—2,5 г керогена прибавлялось 10 мл раствора ацетилирования и реакционная смесь нагревалась на водяной бане с обратным холодильником. Избыток уксусной кислоты титровался 0,5 н NaOH. Результаты анализов приводятся в таблице 3.

Таблица 3

**Определение гидроксильной группы в керогене методом  
ацетилирования**

Продолжительность ацетилирования в минутах	Содержание гидроксильной группы в экв/100 г	Содержание кислорода в гидроксильных группах в %
15	0,164	2,52
30	0,183	2,93
60	0,202	3,23
120	0,209	3,34

Как показывают результаты определения гидроксильной группы, двухчасовая обработка керогена уксусным ангидридом достаточна для получения практически предельного результата. Содержание гидроксильной группы можно оценить в 0,22 экв/100 г, что составляет 3,52% кислорода керогена в гидроксильных группах.

в) Омыление керогена едкими щелочами

Для омыления керогена 2—2,5 г вещества обрабатывалось 20 мл спиртового раствора едкой щелочи на кипящей водяной бане. Аппаратура была снабжена обратным холодильником и для предотвращения доступа углекислого газа трубкой с аскаритом. После окончания опыта реакционная смесь вымывалась в мерную колбу. Для титрования избытка щелочи 0,1 н раствором соляной кислоты бралось 50 мл чистого раствора. В аналогичных условиях проводился холостой опыт без добавления керогена. Опыты проводились 0,5 н спиртовым раствором едкого калия и 0,5 н спиртовым раствором этилата натрия. Результаты опытов приводятся в таблице 4.

Таблица 4

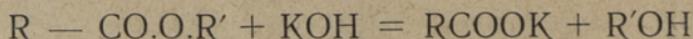
Омыление керогена спиртовыми растворами едкой щелочи

Реагент омыления	Продолжительность нагревания в часах	Расход щелочи на кероген экв/100 г
0,5 н КОН	0 <sup>1</sup>	0,056
	1	0,101
	3	0,114
	6	0,115
0,5 н этилат натрия	1	0,112
	1	0,113
	3	0,112

<sup>1</sup> Опыт проводился без нагревания реакционной смеси. Избыток щелочи титровался обратно сразу после ее прибавления.

В данных условиях эксперимента реакция омыления протекает по следующим возможным схемам:

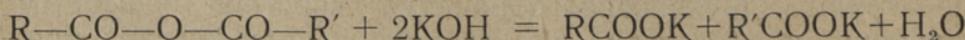
1. Омыление сложного эфира:



2. Омыление сложного эфира фенола:



3. Омыление ангидрида:



Согласно этим реакционным схемам омыление керогена едкими щелочами приводит к образованию новых свободных гидроксильных и карбоксильных групп. Для того,

чтобы установить возможность протекания реакции омыления по одной или другой схеме, необходимо определить содержание гидроксильной группы до и после омыления. Если на данном месте происходит омыление сложного эфира по первой схеме, то содержание гидроксильной группы увеличивается в эквивалентном соотношении по расходу щелочи и содержание гидроксильной группы в керогене после омыления определяется по формуле [экв/100 г]:

$$\text{ОН (после омыления)} = \text{ОН (в керогене)} + \text{расход щелочи.}$$

Для проверки этого положения нами проводились опыты омыления керогена с последующим определением гидроксильной группы. Кероген после омыления отфильтровывался, высушивался в вакууме до постоянного веса и определялось содержание гидроксильной группы по вышеописанному методу. Результаты приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Определение гидроксильной группы в керогене после омыления

$$(\text{ОН})_{\text{кероген}} = 0,202 \text{ экв/100 г}$$

№ опыта	Расход щелочи на омыление экв/100 г (КОН) <sub>омыл.</sub>	Содержание гидроксильной группы в продукте омыления экв/100 г (ОН) <sub>омыл.</sub>	Гидроксильное число по расчету $(\text{ОН})'_{\text{омыл.}} =$ $= (\text{ОН})_{\text{кероген}} +$ $+ (\text{КОН})_{\text{омыл.}}$
1	0,116	0,309	0,318
2	0,100	0,295	0,302
3	0,117	0,312	0,319

Совпадение значений для экспериментального и расчетного гидроксильного числа хорошее. Эти результаты анализов по нашему мнению достаточно убедительно исключают возможность существования в керогене ангидридов кислот. Однако мы не можем сделать окончательного вывода о наличии сложного эфира фенола.

Как уже показали опыты Н. А. Орлова и О. А. Радченко [17], щелочная экстракция керогена дает небольшой выход экстракта. Мы повторили опыты Н. А. Орлова и О. А. Радченко в атмосфере азота для избежания возможного окисления керогена. 100 г керогена экстрагирова-

лось 250 мл 4 н спиртового раствора едкого калия при температуре кипения спирта в течение 5 часов. Кероген отфильтровывался, отмывался спиртом, и спирт отгонялся от экстракта. Остаток растворялся в воде и экстрагировался эфиром для удаления нейтральной части. Затем водный раствор подкислялся 10% серной кислотой и снова экстрагировался для выделения кислот. После отгонки эфира была получена нейтральная и кислотная часть экстракции керогена. Выход экстракта был следующий:

нейтральный экстракт	— 0,56%
кислотный экстракт	— 0,90%
нерастворимых в эфире	— 0,17%
всего	— 1,63%

Из этих данных вытекает, что щелочная экстракция керогена извлекает незначительное количество экстрактивных веществ. Кажется, что омыление керогена не приводит к значительной деструкции его и повидимому затрагивает только периферийные группировки его молекул.

В результатах омыления керогена имеются некоторые неувязки баланса кислотных функциональных групп. По содержанию гидроксильной группы, как и было показано в таблице 5, получается хорошее совпадение результатов. Однако по кислотным функциональным группам были получены следующие результаты:

Содержание в керогене свободной карбоксильной группы	0,006 экв/100 г
После омыления и подкисления керогена:	
карбоксильная группа	0,030 экв/100 г
фенольная гидроксильная группа (прямым титрованием)	0,075 экв/100 г

Отсюда видно, что имеется значительный дефицит карбоксильной группы. Совершенно невозможно представить себе, что вся карбоксильная группа уходит в экстракт, так как количество экстракта совсем небольшое.

Омыление является сложной реакцией, и очевидно нам не удастся предвидеть и учесть все возможные варианты. По общему расходу щелочи на омыление и по содержанию в обработанном щелочью керогене кислотных функциональных групп скорее всего надо предполагать существование в керогене фенольных сложных эфиров.

Как будет показано в дальнейшем, содержание фенольных сложных эфиров составляет, примерно, 0,06 экв/100 г (см. п. «ж» этой главы). Безусловно такое предположение не совсем точное, однако оно дает ответ на многие неясные вопросы.

### г) Определение карбонильной группы

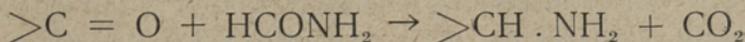
Первые опыты определения карбонильной группы в керогене были сделаны Ю. Хюссе [108]. Ю. Хюссе нашел в керогене 1,09—2,12% карбонильного кислорода. Как установил Ю. Хюссе, содержание карбонильного кислорода в керогене возрастает с окислением керогена.

Определение карбонильной группы проводилось нами методом оксимирования солянокислым гидроксиламином в присутствии едкой щелочи [29—31]. При этом едкой щелочи прибавлялось 50% от стехиометрического количества для нейтрализации соляной кислоты. Обратное титрование проводилось потенциометрическим способом 0,2 н раствором серной кислоты. Такой способ анализа практически исключает возможность омыления керогена и полученные результаты можно рассматривать как действительное содержание карбонильной группы в керогене. Опыты дали следующие результаты:

1. опыт — 0,0999 экв/100 г
2. „ — 0,0980 „

Для проверки результатов были проведены некоторые опыты по обработке керогена формамидом.

Действие формамида на карбонилсодержащие соединения или т. н. реакция Лейкарта [81—83] протекает по следующей схеме:



Реакция Лейкарта, в основном, имеет препаративное значение. В литературе не имеется данных об использовании реакции Лейкарта для аналитических целей. Однако это обстоятельство, по нашему мнению, не является препятствием к использованию этого метода для проверки полученных результатов. Это предположение тем более обосновано, что в литературе имеется богатый экспериментальный материал о протекании реакции Лейкарта с хорошим выходом [84].

Опыты проводились по следующей методике:

Смесь 1 г керогена и 10 мл чистого формамида нагревали на металлической бане при температуре 162°C. По окончании опыта кероген отфильтровывался и отмывался водой для полного удаления формамида. Затем кероген высушивался при 105°C и в нем определялось содержание азота по Кьельдалю. Результаты приводятся в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

**Обработка керогена формамидом**

Анализ керогена: содержание орган. массы 96,29%,  
влаги 0,30%, N = 0,10%.

№ опыта	Продолжительность опыта в часах	Взято для опыта керогена в г	Вес керогена после обработки в г	Содержание азота в органической массе в %	Увеличение содержания азота в %	Содержание карбонильной группы экв/100 г
1	6	0,9460	0,9530	1,37	1,21	0,087
2	24	0,9499	0,9607	1,44	1,28	0,092
3	48	1,1963	1,2180	1,56	1,40	0,100
4	96	1,0754	1,1297	1,89	1,73	0,123

Анализ полученных результатов показывает, что содержание карбонильной группы приближается к величине 0,130 экв/100 г. Учитывая сравнительно высокую температуру проведения реакции Лейкарта, не исключается возможность образования дополнительного количества карбонильной группы за счет термического разложения керогена. Согласно приведенным данным были получены следующие результаты по содержанию карбонильной группы:

методом гидросиламина — 0,10 экв/100 г  
реакцией Лейкарта — 0,13 „

Совпадение результатов хорошее и наиболее вероятным содержанием карбонильной группы можно считать 0,10 экв/100 г.

д) Прямое титрование керогена щелочами  
в водном растворе

Содержание в керогене свободной карбоксильной группы навело нас на мысль прямого титрования керогена едкими щелочами как в водной, так и в основной среде. Титрование в водной среде может дать только содержание карбоксильной группы. Титрование в растворах органических оснований дает сумму карбоксильных и фенольных гидроксильных групп.

Понятно, что титрование в такой гетерогенной системе требует значительно больше времени, чем титрование в гомогенных растворах. В наших опытах на титрование керогена уходило 4—5 часов.

Титрование керогена в спирто-водной среде (50% спирта) проводилось 0,02 н водным раствором едкого натра

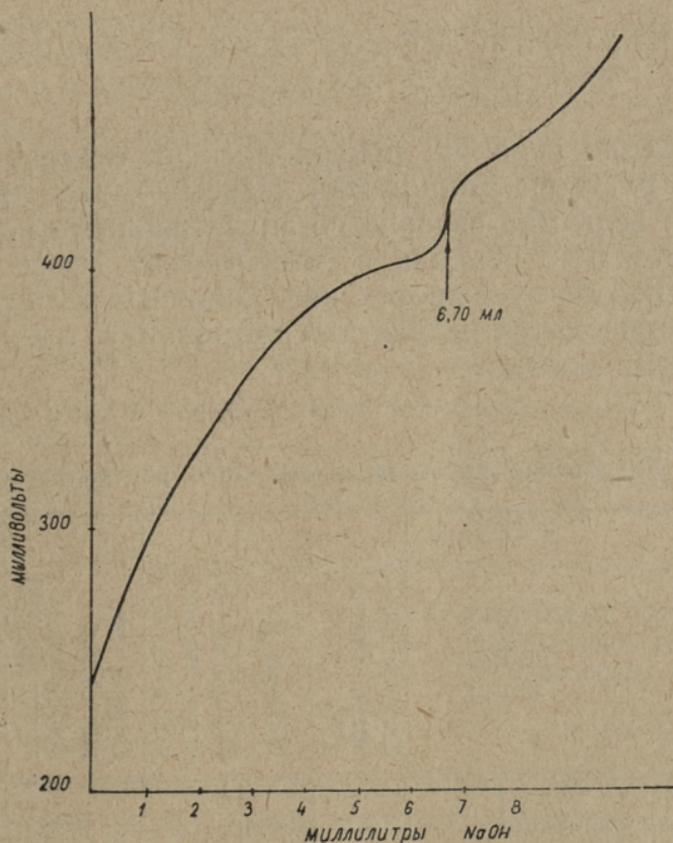


Рис. 1. Кривая титрования керогена в водном растворе.

потенциометрическим методом с применением сурьмяного электрода. Реакционный сосуд был снабжен механической мешалкой. В качестве примера приводим результаты одного титрования керогена:

навеска керогена — 2,2847 г  
 расход 0,02036 н NaOH — 6,70 мл  
 поправка на содержание органической массы — 0,9676

Содержание карбоксильной группы = 0,00618 экв/100 г. Кривая титрования приводится на рис. 1.

Полученный результат хорошо согласуется с результатом, полученным методом ионного обмена. Такое хорошее совпадение результатов двух методов определения позволяет отметить с уверенностью, что содержание карбоксильной группы в керогене 0,006 экв/100 г является наиболее близким к истинному.

### е) Прямое титрование керогена в основных растворителях

Титрование керогена проводилось раствором метилата калия в растворе аминов [80]. Известно, что титрование твердого вещества связано со значительными неточностями. Протекание реакции в гетерогенной фазе удлиняет опыт и способствует протеканию побочных реакций. В таблице 7 приводятся результаты титрования трех образцов керогена.

Таблица 7

Титрование керогена в основном растворителе

№ опыта	Способ приготовления концентрата керогена	Содержание орган. массы в %	Навеска мг	Продолжительность титрования в часах	Содержание кислотных функций групп экв/100 г	Содержание кислотных функций групп на орган. массу в экв/100 г
1	Центрофугирование		228,6	2,5	0,062	0,064
2	Центрофугирование	95,4	134,5	3,5	0,058	0,061
3	Флотация, обработка в коллоидной мельнице	89,7	105,1	4,5	0,068	0,076

Из приведенных результатов можно заключить, что в керогене содержится, примерно, 0,06 экв/100 г кислотных функциональных групп. В данных условиях титрования титруются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы, а также сложные эфиры фенолов и ангидриды кислот. Имеются еще возможности титрования других, в особенности кислых спиртовых гидроксильных групп (типа гликоля или энолов).

Существование в керогене ангидридных групп исключается уже на основании опытов омыления керогена едкими щелочами (см. п. «в» данной главы). Для установления возможности существования в керогене свободных кислых гидроксильных групп проводились опыты этилирования керогена. 20 г керогена обрабатывали 53 мл диэтилсульфата и 6,5 г этилата натрия в растворе этилового спирта. Никакого этилирования не наблюдалось.

При исследовании кислотных функциональных групп гуминовых кислот хорошие результаты были получены методом ионного обмена [28] с применением гидроокиси бария. Известно, что в ионном обмене с гидроокисью бария участвуют фенольные гидроксильные и карбоксильные группы. Проведенные нами аналогичные опыты с керогеном дали следующие результаты (таблица 8):

Т а б л и ц а 8

Опыты ионного обмена керогена с гидроокисью бария  
(весь кероген проходит через сито 10000 отв./см<sup>2</sup>),

Концентрация Ba (OH) <sub>2</sub>	Содержание кислотных функциональных групп на орган. массу экв/100 г
0,01 н	0,0072
0,03 н	0,0073
0,06 н	0,0078
0,10 н	0,0081

Содержание свободной карбоксильной группы методом ионного обмена и прямым титрованием было найдено 0,006 экв/100 г. Следовательно для свободной гидроксильной группы остается 0,008 — 0,006 = 0,002 экв/100 г. Такое ничтожное количество гидроксила не имеет никако-

го значения в общем кислородном балансе и может быть не принято во внимание.

Проделанные нами опыты титрования индивидуальных фенольных сложных эфиров в основных растворителях показывают, что в этих условиях происходит полное омыление сложного эфира фенолов. Сложные эфиры спиртов в этих условиях не омыляются. Таким образом мы имеем достаточные основания утверждать, что присутствие в керогене сложных эфиров фенолов вероятно. Содержание фенольных сложноэфирных групп составляет следовательно  $0,062 - 0,006 = 0,056$  экв/100 г или, примерно, 0,06 экв/100 г.

### 3. Расщепление эфирных связей керогена

Из вышеприведенных данных явствует, что, примерно, 60—70% от общего количества кислорода керогена имеют характер гидроксильной, карбонильной, сложноэфирной и карбоксильной групп. Остаточное количество кислорода может иметь характер простого эфира.

Расщепление эфирной кислородной связи возможно при помощи сильных кислот и щелочей. В литературе имеется богатый экспериментальный материал по использованию иодисто-, бромисто- и хлористоводородных кислот. Бромистоводородная и хлористоводородная кислоты нашли применение в виде их солей с аминами [85—91]. В дальнейшем были использованы фтористоводородная кислота, хлористый алюминий и бромистый алюминий [92, 93], хлористый цинк [94], хлорное олово, хлористый и бромистый бор [95], серная кислота и даже водные растворы аминов [96]. Из сильных щелочей на простые эфиры действуют едкий калий [93], металлический натрий в жидком аммиаке [97], комплексные соединения натрия с ароматическими соединениями [98], триэтанолламин [99] и др. Подробный обзор расщепления эфиров химическими реагентами дают Лютринггаус и Сээф [100] и Н. Н. Ворожцов [59]. Единственной опубликованной работой по расщеплению эфирных связей керогена является статья Х. Т. Раудсеппа [13].

Для установления возможностей расщепления эфирных связей керогена был проведен ряд опытов с различными реагентами.

## а) Предварительные опыты

1. 12,41 г керогена обрабатывали при  $-50^{\circ}\text{C}$  в присутствии раствора 5 г металлического натрия в 100 мл жидкого аммиака. Через каждые 24 часа прибавляли такое же количество аммиака и натрия. Всего израсходовали в течение 9 суток 500 мл жидкого аммиака и 26,57 г натрия. После разложения избытка натрия влажным эфиром оказалось, что полученный продукт не растворяется в органических растворителях. Значительное количество натрия и аммиака расходовалось на образование амида натрия (повидимому в результате каталитического действия железа в минеральной части сланца).

2. Обработка 3,704 г керогена 132 г безводным пиридином и 0,8 г натрия при температуре кипения пиридина дала 3,82 г нерастворимого в органических растворителях продукта.

3. 15,0 г керогена обрабатывали 18 г безводным хлористым алюминием в суспензии с 125 мл бензола при температуре кипения бензола. В течение 6 часов бензол не окрашивался, что показывает, что в данной реакции не образуется растворимого в бензоле продукта. Остаток после разложения безводного хлористого алюминия водой имел темный цвет. При обработке керогена безводным хлористым алюминием в ксилоле (при температуре  $130^{\circ}\text{C}$ ) образовалось, примерно, 10% растворимой в ксилоле части.

4. Обработка керогена бромистым бором не дает положительного эффекта. Кероген покрывается темным слоем, и реакция разложения дальше не происходит. Темный слой, продукт разложения керогена, легко растворяется в пиридине.

5. При обработке керогена хлорным оловом при  $114^{\circ}\text{C}$  не протекает никакой реакции. Кероген остается нерастворимым в органических растворителях.

6. Концентрат керогена обрабатывался пятикратным по весу количеством безводного бромистого алюминия (темпл. плавл.  $97^{\circ}\text{C}$ ) при  $100^{\circ}\text{C}$ . В течение 40 минут образуется прозрачный раствор. При использовании трехкратного количества бромистого алюминия образуется темная, нерастворимая масса. После разложения безводного бромистого алюминия водой образуется порошкообразное вещество, которое по внешнему виду не отличается от ке-

рогена. Растворимость полученного продукта в различных растворителях приводится в таблице 9.

Таблица 9

**Растворимость керогена после обработки безводным бромистым алюминием в растворителях**

Хорошо растворим	Мало растворим	Нерастворим
1. Водный раствор диэтиламина <sup>1</sup> 2. Пиридин 3. Дифениламин (55°C)	1. Диэтиламин 2. Серный эфир 3. Ацетон 4. Нитробензол	1. Петролейный эфир 2. Бензол 3. Бутиловый спирт 4. Уксусная кислота 5. Вода

<sup>1</sup> вначале прибавляется амин, а затем вода.

Интересно отметить, что продукт расщепления керогена не содержит низкомолекулярных компонентов. При обработке этого вещества в вакууме 2 мм рт. ст. и при температуре 57°C в токе азота не наблюдается уменьшения веса.

По проведенным предварительным опытам можно сделать заключение, что только безводный бромистый алюминий действует на эфирные связи керогена. Бромистый алюминий имеет перед иодистым водородом то преимущество, что здесь не происходит восстановления кислородных функциональных групп. Данная реакция протекает при сравнительно низкой температуре, что исключает многие побочные реакции. Известно, что безводный бромистый алюминий ароматизирует циклические соединения [101, 102], однако при этой температуре ароматизация циклогексанола и циклогексанона с образованием фенола термодинамически невозможна [103].

**б) Расщепление керогена безводным бромистым алюминием**

В большой тонкостенной пробирке, снабженной мешалкой, перемешивался кероген и безводный бромистый алюминий в атмосфере сухого азота. Нагревание пробирки проводилось на водяной бане, газы собирались в толстостенный резиновый баллон. По окончании опыта пробирка разбивалась в ледяной воде (для избежания контакта с воздухом). Остаток отмывался на стеклянном фильтре

вначале слабым раствором бромистого водорода, затем водой. Твердый остаток обрабатывался кипящей водой в течение 4,5 часов и затем отмывался на фильтре до получения свободного от брома филтрата.

Филтрат вначале был прозрачен, при стоянии образовывался коллоидный осадок. Филтрат экстрагировался эфиром и после отгонки эфира получали растворимую в воде часть.

Таблица 10

Расщепление керогена безводным бромистым алюминием

Показатели	Опыт № 1	Опыт № 2
Взято для опыта:		
Сухой концентрат керогена, г	5,91	6,29
Безводный бромистый алюминий, г	28,78	31,66
Условия опыта:		
Температура, °С	100	100
Продолжительность опыта, часы	1	3
Выход продуктов разложения:		
Растворимый кероген, г	4,87	5,13
Растворимый кероген, в %	82,4	81,6
Газ, мл	680	610

В таблице 11 приводится состав полученных газов.

Таблица 11

Состав газов расщепления керогена безводным бромистым алюминием

Компонент	Опыт № 1 в %	Опыт № 2 в %
RBr + HBr	5,9	5,5
CO <sub>2</sub>	5,6	3,5
O <sub>2</sub>	0,9	2,5
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11,6	2,9
CO	0,2	0,2
H <sub>2</sub>	0,3	0,0
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	20,7	33,5
n	3,5	3,2
N <sub>2</sub>	54,8	51,9

Низкое содержание в газе опыта 2 этилена и других непредельных углеводородов указывает на протекание реакции присоединения бромистого водорода и бромистых алкилов с последующим образованием предельного углеводорода под каталитическим действием бромистого алюминия.

Характеристика продуктов расщепления керогена безводным бромистым алюминием приводится в таблице 12.

Т а б л и ц а 12

**Характеристика продуктов расщепления керогена безводным хлористым алюминием**

Анализ керогена: зола — 3,4% влага 1,2%  
 С — 76,83%  
 Н — 9,69%  
 N — 0,18%  
 O+S+Cl — 13,30%

Показатели	Опыт № 1 Раствори- мый кероген	Опыт № 2	
		Раствори- мый кероген	В воде раствори- мая часть
Элементарный состав органической массы в %:			
С	77,05	77,76	85,80
Н	8,29	8,29	12,01
S	—	2,02	0,47
Bг	—	1,16	0,34
Cl	—	0,20	—
N	—	0,28	} 1,38
O	—	10,29	
Содержание кислотных функциональных групп в экв/100 г:			
1. Титрование в основных растворителях (сумма всех кислотных функциональных групп) . . . . .	0,511	0,510	0,00
2. Титрование в водном растворе (карбокисильная группа) . . . . .	0,06	0,06	—
Содержание гидроксильной группы экв/100 г:			
1. Методом ацетилирования в пиридине . . . . .	0,33	0,35	0,04
2. Методом Чугаева и Церевитинова . . . . .	—	0,51	0,16

Показатели	Опыт № 1 Раствори- мый кероген	Опыт № 2	
		Раствори- мый кероген	В воде раствори- мая часть
Содержание кислотных некисло- родных функциональных групп экв/100 г*):			
1. Титрование азотнокислым се- ребром в водном растворе диэ- тиламина (меркаптаны) . . . . .	—	0,01—0,02	—
2. Титрование брома, образующе- гося в результате алкоголиза . . . . .	—	0,01	—

\*) Титрование меркаптанов проводилось серебряными электродами при помощи 0,1 н раствора азотнокислого серебра в растворе 5 мл диэтиламина и 250 мл воды.

После титрования в основных растворителях к раствору прибавлялось 300 мл воды, раствор подкислялся серной кислотой и титровался 0,1н раствором азотнокислого серебра с применением серебряных электродов. В этих условиях титровался бром, образовавшийся в результате алкоголиза.

Из приведенных данных явствует, что в продукте расщепления керогена имеются свободные фенольные гидроксильные группы в следующем количестве:

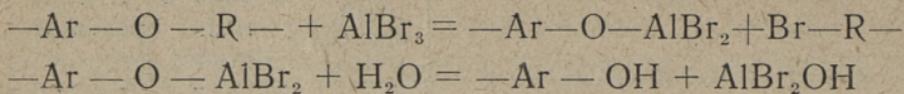
$$\text{ОН}_{\text{фенол}} = \text{ОН}_{\text{общий}} - (\text{COOH} + \text{SH} + \text{Br}') = 0,51 - (0,06 + 0,02 + 0,01) = 0,42 \text{ экв/100 г.}$$

Понятно, что свободная фенольная гидроксильная группа образуется только в результате расщепления простого или сложного эфира фенола. Так как выход растворимого керогена составляет 81,6% на кероген и содержание органической массы в концентрате керогена — 95,4%, то содержание фенольного кислорода на исходный кероген составит:

$$\frac{0,42 \cdot 0,816}{0,954} = 0,36 \text{ экв/100 г.}$$

Такое количество кислорода повидимому связано с ароматическими ядрами в виде фенольных простых и сложных эфиров.

Образование фенольной гидроксильной группы в данном случае происходит по следующим схемам:



Имеется еще возможность, что фенолы образовались из неароматических соединений. Как было показано раньше, ароматизация простых нафтенов при действии бромистого алюминия ниже  $150^\circ\text{C}$  невозможна [102,99]. Однако известен один случай ароматизации алифатического соединения под действием бромистого алюминия [92]. Циклоолефины легко ароматизируются уже при низкой температуре в присутствии платинового, или палладиевого катализаторов [102]. Образование фенолов из алифатических спиртов неизвестно.

Для контроля наших результатов был проведен опыт обработки 5-метил-2-изопропил-циклогексанола (ментол) в аналогичных условиях. Продукт реакции не давал реакций на фенольную гидроксильную группу. Он не растворяется в щелочах, не дает сочетания с диазосоединениями и не реагирует с азотистой кислотой. Однако продукт показал интенсивную флуоресценцию, что показывает наличие полициклических ароматических ядер.

Как будет показано далее (см. «Хлорметилирование керогена»), количество ароматических ядер в продукте расщепления керогена мало отличается от содержания ароматических ядер в керогене. На основании этого надо полагать, что фенольные группы образовались в результате расщепления эфирных и сложноэфирных фенольных соединений керогена.

#### 4. Углеродный скелет керогена

До сих пор не имеется определенного представления о строении углеродного скелета керогена. По этой причине надо считать возможным существование в керогене всех типов углеродных группировок, т. е.:

1. Парафиновые цепи нормального и изостроения.
2. Нафтенковые циклы, в том числе пяти- и шести-членные.
3. Двойные связи олефинового типа.
4. Ароматические ядра.

Вышеуказанные группировки дают неограниченное количество возможных вариантов для химической структуры керогена. Точное установление строения углеродного скелета керогена на уровне наших современных знаний можно считать нерешимой задачей. Единственным, наиболее надежным способом является применение статистического метода, как это принято в анализе нефтепродуктов. Установление соотношения парафиновых цепей, ароматических и нафтеновых циклов на основании результатов элементарного анализа невозможно. Решение этой задачи возможно только при наличии дополнительных данных, например, содержания ароматических ядер и двойных связей. Определение общего количества углерода, связанного в циклах или ароматических ядрах расчетными методами неточно. Использование удельного веса или молекулярной рефракции [37] приводит к большим ошибкам, особенно, при наличии в веществе большого количества кислорода, серы и азота.

Как было указано уже в введении к данной статье, вопрос о существовании ароматических ядер в керогене неясен. Среди исследователей в настоящее время имеются противоположные мнения относительно наличия ароматических ядер в керогене. Данная глава нашей работы посвящена вопросам нахождения химических методов для прямого доказательства ароматических ядер в керогене.

В настоящей работе были использованы некоторые реакции замещения водородных атомов в ароматическом ядре. Известно, что многие химические реагенты действуют на ароматическое ядро. Наиболее эффективными являются электрофильные реагенты. При выборе подходящих методов определения ароматического ядра мы остановились на следующих способах:

- 1) сочетание диазониевых солей;
- 2) хлорометилирование;
- 3) реакция с уксуснокислой ртутью.

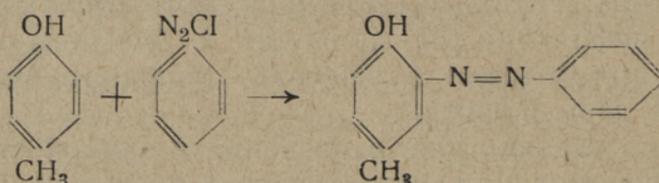
Эти способы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методам для селективного определения ароматических ядер. Небольшая активность этих реагентов дает основание предполагать, что их действие ограничивается только определенными группами.

## а) Обработка керогена диазосоединениями

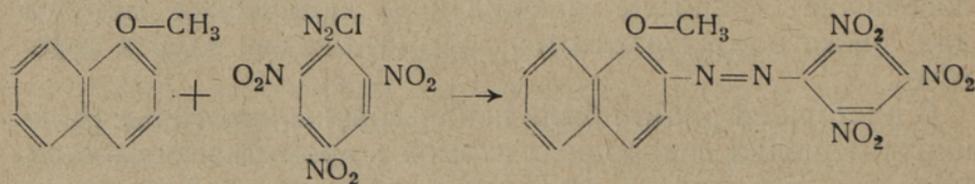
Дiazosоединения способны заменить водородные атомы у таких углеродных атомов, которые имеют или получают в реакции образования активного комплекса сравнительно большой отрицательный заряд. Слабоактивированные водородные атомы не замещаются диазогруппой. По этим причинам действие диазосоединений оказывается селективным.

### 1. Реакция с фенолами.

Реакция протекает легко по общепринятой схеме синтеза красителей:

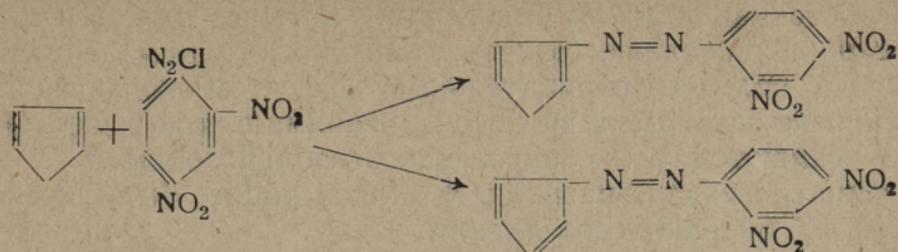


### 2. Реакция с эфирами фенола.



Реакция протекает гладко с эфирами многоатомных фенолов (флороглуцин, резорцин), более медленно с эфирами нафтолов и очень медленно с эфирами фенола и его производных [39—42]. Протеканию реакции способствуют алкильные и алкоксильные группы в молекуле фенольного эфира. Карбоксильные и нитрогруппы оказывают отрицательное влияние, и ацетаты фенолов совсем не реагируют [40], однако, феноксиуксусные кислоты сочетаются с диазосоединениями [43]. В общем, группы, имеющие положительный эффект конъюгации, увеличивают, а группы с отрицательным эффектом конъюгации снижают активность фенольного эфира или любого ароматического соединения к реакции сочетания.

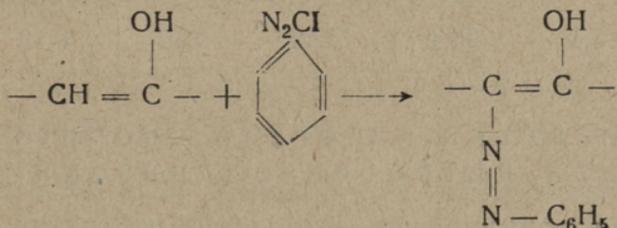
### 3. Сопряженные диены (алифатические и циклические).



Известно, что многие сопряженные диены реагируют с диазосоединениями [44—53, 40]. Не реагируют несопряженные диены и обыкновенные олефины, за исключением триметилэтилена [50], где имеется очень сильное  $\sigma$ — $\pi$  сопряжение.

### 4. Реакция с энолами.

Энолы реагируют по следующей схеме [54—55]:



### 5. Реакция с ароматическими углеводородами.

Легко реагируют полициклические ароматические соединения [54, стр. 725], а также антрацен, аценафтен и мезитилен [40, 56]. Обыкновенно сочетается одна молекула диазосоединения, однако в щелочной среде фенол может давать и сочетание двух молекул диазосоединения [57], которого эфиры фенола не дают [56].

Согласно приведенному здесь анализу, единственными неароматическими соединениями, способными вступать в реакцию с диазосоединениями, являются сопряженные диены и энолы. Существование реакционно-способных и нестабильных сопряженных диенов в таком природном веществе, как кероген, невозможно. Существование энола нетрудно установить титрованием в основных растворителях, где энол является сильной кислотой [58]. Многие энолы также в водной или спиртовой среде реагируют как кислоты (например, димедон). С фенолами реагируют практически все диазосоединения. Однако фенольные

эфиры вступают в реакцию только с очень активными диазосоединениями, т. е. с такими, которые имеют в орто и пара положениях (относительно диазогруппы) группировки с большим отрицательным эффектом конъюгации. Наиболее активными диазосоединениями с этой точки зрения являются ионы пара-диазобензолдиазония и 2, 4, 6-тринитробензол-диазония. В данной работе были применены эти активные соединения.

Метод получения концентрата керогена был описан в главе 2-ой данной статьи. Анализ керогена приводится в таблице 13.

Таблица 13

Анализ керогена

Влага в %	Зола в %	Орган. масса в %	Элементарный состав органической массы в %			
			С	Н	N	O+S+Cl
1,2	3,4	95,4	76,83	9,69	0,18	12,30

Обработка керогена хлористым  
пара-нитробензолдиазонием

Опыты проводились двумя способами.

Метод А. К 50 мл 0,2 н раствора паранитранилина прибавляли при 0°C 15 мл концентрированной соляной кислоты и 17 мл 0,5 н раствора  $\text{NaNO}_2$  [59]. 42 мл данного раствора, 400 мл воды, 20 г  $\text{NaHCO}_3$  и навеска керогена помещались в колбу, снабженную механической мешалкой. После обработки остаток фильтровался через стеклянный фильтр G 3, отмывался водой и уксусной кислотой до получения бесцветного фильтрата. Затем остаток нагревался с 200 мл воды при 90°C в течение одного часа и после охлаждения фильтровался через стеклянный фильтр, отмывался водой до нейтральной реакции и высушивался при 80—100°C в течение 5 часов.

Метод Б. Раствор диазосоединения приготавливался так, как это уже описано в методе А, только 0,5 н раствора  $\text{NaNO}_2$  бралось 15 мл и готового раствора для опыта 5 мл. Вместо  $\text{NaHCO}_3$  использовалось 25 г уксуснокислого натрия.

Результаты опытов приводятся в нижеследующей таблице.

Метод	Взято для опыта в г		рН	Продолжительность опыта в часах	Температура в °С	Полученное сухое вещество		
	кероген	пара-нитр-анилин				вес в граммах	изменение веса в %	содержание азота в %
А	1,8258	0,706	8	3,6	+17	1,8066	-1,05	0,23
Б	1,9033	0,099	4,5	48	+14	1,8790	-1,28	0,22

Содержание азота в керогене 0,18%. Увеличение содержания азота 0,04—0,05%. Отсюда можно сделать вывод, что в керогене отсутствуют легко реагирующие с диазосоединением группировки. В этом отношении кероген показывает существенное отличие от лигнина.

#### Обработка керогена серноокислым 2, 4, 6-тринитробензол-диазонием

Для приготовления данного диазосоединения синтезировался пикрамид из паранитранилина по методу Голлемана [60]. Полученный препарат содержал 51% 2, 4, 6-тринитранилина (22,5% N; т. п. 178°C). Для изготовления соли диазония использовались три метода.

Метод В [41, 61]. 5,15 г пасты пикрамида с содержанием 40,8% сухого вещества растворяли в 40 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждалась до 0°C и прибавлялась к раствору 1,7 г  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл концентрированной серной кислоты. Затем к этой смеси прибавлялось 100 мл орто-фосфорной кислоты ( $d = 1,7$ ) при 0°C. После стояния смеси в течение 40 минут прибавлялось 4,5 г мочевины при охлаждении смеси так, чтобы температура не превышала +10°C. Затем в эту смесь прибавлялась навеска керогена.

После окончания опыта реакционная смесь наливалась в воду, осадок отфильтровывался и отмывался уксусной кислотой и водой до получения бесцветного и нейтрального фильтрата. Осадок нагревался с 500 мл воды при температуре 90°C в течение одного часа, фильтровался опять через стеклянный фильтр G 3, отмывался водой до нейт-

ральной реакции и высушивался при 80—90°C до постоянного веса.

Метод Г. Аналогичен методу В, только проводится с прибавлением 2,3 г мочевины.

Метод Д [62, 63]. Раствор 10,15 г пасты пикрамида в 50 мл концентрированной серной кислоты прибавлялся к раствору 1,5 NaNO<sub>2</sub> в 10 мл серной кислоты при 0°C. Полученная смесь при охлаждении наливалась в ледяную уксусную кислоту, хранилась при охлаждении в течение 1 часа и затем прибавлялась навеска керогена. Дальнейший ход опыта согласно методу В.

Результаты сочетания приводятся в нижеследующей таблице.

Таблица 15

Номер опыта	Метод обработки	Взято для опыта в г		Продолжительность опыта в часах	Температура в °С	Выход сухого остатка в г	Изменение веса в %	Содержание азота в %	Присоединение диазосоединения к керогену, экв/100 г
		кероген	пикрамид						
3	В	2,2001	2,1	1,6	+12	2,2060	+0,27	—	—
4	Г	1,8375	2,1	18	+12	1,8356	-0,13	0,38	0,0031
5	Д	1,1975	4,15	42	0	1,2779	+6,71	1,82	0,027
6	Д	1,3180	4,14	136	0	1,4611	+10,88	—	—
7	Д	1) <sup>1)</sup>	4,13	141	0	1,4730	+11,76	2,91	0,046

1) сухое вещество из опыта 6.

Согласно приведенным данным сернокислый тринитробензол-диазоний значительно лучше реагирует с керогеном, особенно в менее кислой среде (опыты 5, 6 и 7). Другие описанные в литературе методы [64—66] получения высокоактивных диазосоединений оказались непригодными.

#### Обработка керогена сернокислым пара-диазобензол-диазонием.

В качестве исходного вещества использовался N-ацетилпарафенилендиамин, который обрабатывался 70% серной кислотой на водяной бане в течение трех часов для удаления ацетильной группы. Опыты проводились по описанным А. П. Тереньтевым и Е. М. Ивановой [53] и Х. Ходгсоном и И. Уолкером [67] методам.

Метод Ж [53]. 1,50 г N-ацетил-парафенилендиаминa нагревалось при 100°C в присутствии 10 мл 70% серной кислоты в течение трех часов. Затем прибавлялось 50 мл орто-фосфорной кислоты ( $d = 1,7$ ), смесь охлаждалась до  $-15^{\circ}\text{C}$  и по каплям добавлялся раствор 1,40 г  $\text{NaNO}_2$  в 15 мл серной кислоты. После хранения смеси в течение одного часа к раствору прибавлялся кероген.

По окончании опыта реакционная смесь выливалась в 150 мл этилового спирта, отфильтровывалась через стеклянный фильтр. Остаток обрабатывался 150 мл этилового спирта при кипячении последнего, затем остаток опять отфильтровывался, отмывался уксусной кислотой и водой до нейтральной реакции и высушивался при 105°C до постоянного веса.

Метод З [67]. 1,50 г N-ацетил-парафенилендиаминa нагревали при 100°C в присутствии 70% серной кислоты в течение трех часов. Затем прибавляли 150 мл ледяной уксусной кислоты и смесь охлаждали до  $+15^{\circ}\text{C}$ . 1,60 г  $\text{NaNO}_2$  растворяли в 14 мл концентрированной серной кислоты и прибавляли при охлаждении к первому раствору. Полученный раствор не содержал свободной азотистой кислоты. После одночасового стояния раствора прибавлялся кероген. Дальнейшая обработка описана в методе В.

Результаты опытов приводятся в нижеследующей таблице.

Таблица 16

Номер опыта	Метод обработки	Взято для опыта в г		Продолжительность опыта в часах	Температура в °C	Выход сухого остатка в г	Изменение веса в %	Содержание азота в %	Присоединение диазосоединения к керогену, экв/100 г
		кероген	амин						
8	Ж	0,5685	1,50	45	0	0,5771	+ 1,51	0,70	0,020
9	З	1,1593	1,50	43	0	1,2950	+ 11,71	—	—
10	З	1)	1,50	68	+7	1,3019	+ 12,31	—	—
11	З	2)	1,50	42	+7	1,2572	+ 8,45	3,50	0,136
12	З	3)	0,56	67	+5	0,5188	+ 3,54	3,69	0,137

1) Остаток из опыта 9.

2) Остаток из опыта 10.

3) Остаток из опыта 11.

Как вытекает из приведенных экспериментальных данных, в этих опытах достигается присоединение серноокислого пара-диазобензол-диазония до 0,137 экв/100 г керогена. Допуская, что в керогене отсутствуют конденсированные ароматические циклы, получаем, что из всего имеющегося в керогене углерода 12,8% находится в ароматических ядрах. Надо полагать, что истинное количество ароматически связанного углерода больше этого, так как было бы необосновано мнение, что все ароматические ядра имеют свободные орто- и пара положения и давали бы реакцию с диазосоединением. Надо иметь в виду, что молекула диазосоединения слишком большая для того, чтобы достичь максимально возможного сочетания с ароматическими ядрами.

При обработке керогена серноокислым диазобензол-диазонием наблюдается максимум в увеличении веса керогена. После достижения этого максимума вес керогена быстро падает. Это объясняется протеканием окислительной деструкции под действием соли диазония. Такие же наблюдения были сделаны другими авторами при обработке древесины [68] и лигнина [69] диазосоединениями. Однако эта окислительная деструкция затрагивает, кажется, только неароматическую часть макромолекулы керогена. Как видно из опытов 11 и 12, количество присоединившегося диазосоединения почти одинаково.

При использовании солей диазония с большой полярностью возможно частичное поглощение этих соединений на поверхности керогена. В этом случае результаты анализов не могут дать правильного представления о содержании ароматических ядер. Для проверки этой возможности были сделаны контрольные опыты с пикриновой кислотой. Известно, что пикриновая кислота легко образует комплексы с ароматическими углеводородами. При этом пикриновая кислота образуется при разложении 2, 4, 6-тринитро-бензолдиазония.

Опыты с пикриновой кислотой были проведены по следующей методике: навеску 2—2,5 г керогена обрабатывали раствором 1,0 г пикриновой кислоты в 50 мл этилового спирта. Смесь фильтровали через стеклянный фильтр G 3, отмывали спиртом и водой до получения бесцветного и нейтрального фильтрата и остаток высушивали при 105°С до постоянного веса. Результаты опытов приводятся в таблице 17.

## Обработка керогена пикриновой кислотой

№ опыта	Взято керогена в граммах	Взято пикриновой кислоты в г	Продолжительность опыта в часах	Температура в °С	Получено сухого остатка в г	Изменение веса в г
1	2,6364	1,0	2	18	2,6090	—0,0274
2	1,7845	1,0	12	18	1,7625	—0,0220

Данная проба керогена содержала 0,66% влаги. Следовательно никакого присоединения пикриновой кислоты в данных условиях не имело места. Уменьшение веса керогена объясняется выделением влаги и небольшого количества экстрактивного вещества.

Второй возможной complication является образование азокрасителей, которые осаждаются на поверхности керогена и вызывают ошибки анализов. Для проверки этой возможности ошибок растворы, изготовленные по методам Д и З, хранились при 0°С в течение одной недели. При этом никакого осадка не образовывалось. Затем эти растворы хранились при 10—20°С еще в течение одной недели и здесь также не наблюдалось образования какого-либо осадка. Имело место только незначительное потемнение растворов. Согласно этим данным возможность образования нерастворимых красителей совершенно исключается.

Известно, что некоторые неароматические соединения под влиянием сильных кислот склонны к ароматизации уже при низких температурах [70]. Высказаны также предположения об ароматизации лигнина в процессе выделения его кислотами [71].

Нами были проведены опыты по обработке керогена кислотами в таких же условиях, как и опыты с диазосоединениями. Условия обработки керогена показаны в таблице 18.

Полученная проба предварительной обработки в дальнейшем обрабатывалась сернокислым пара-диазобензолдиазонием. Результаты приводятся в таблице 19.

Если смесь кислот действительно вызывает ароматизацию керогена, тогда надо было ожидать, что в опыте 15 получится значительно повышенное содержание

## Предварительная обработка керогена кислотами

Взято для опыта		Продолжи- тельность опы- та в часах	Температура в °С	Выход сухого вещества в г	Изменение веса в %	Содержание азота в %	Содержание зола в про- бе в %	Содержание азота в органич. веществе в %
кероген в г	кислота (смесь)							
2,2402	10 мл 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 14 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 150 мл ледяной укусной кислоты	241	+6	2,2996	+3,76	0,18	3,1	0,19

Таблица 19

№ опыта	Метод обработки	Взято для опыта в граммах		Продолжит. опыта в часах	Температура в °С	Выход сухого остатка в г	Изменение веса в %	Азот в %	Зола в %	Присоединение диазосоедине- ния экв/100 г
		кероген	амин							
14	3	без обработ- ки 0,6422	0,43	15	+4	0,7076	+11,50	2,06	3,1	0,079
15	3	с обработкой кислотами 0,5827	0,43	15	+4	0,6202	+ 7,76	1,97	2,9	0,072

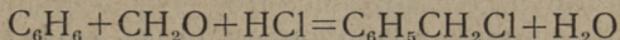
азота. Видим, что результаты определения азота в опытах 14 и 15 совпадают. При этом реакция в данных условиях протекала не до конца. В конце опытов в реакционной смеси было значительное количество диазосоединения (образование фиолетовой окраски с анизолом).

На основании приведенных данных можно считать доказанным прямым химическим способом наличие в керогене ароматических ядер. Относительно количественного определения ароматических ядер можно сказать, что полу-

ченный здесь результат скорее всего характеризует нижний предел содержания ароматических циклов (примерно 13% углерода в ароматических циклах).

### б) Хлорметилирование керогена

Реакция хлорметилирования впервые была использована Грасси и Мазелли [32] для введения хлорметильной группы в ароматическое ядро. С этого момента хлорметилирование значительно развивалось как метод органического синтеза. Реакция хлорметилирования ароматических соединений протекает по следующей схеме:



Мы не знаем примера использования метода хлорметилирования в химии топлива для определения ароматических соединений. Однако данный метод в этом отношении представляет значительный интерес, так как хлорметилирование проходит достаточно гладко почти со всеми ароматическими соединениями. Как показывают работы Вавона, Болля и Калена [33], хлорметилирование особенно легко протекает при наличии в ароматическом ядре алкильных и алкоксильных групп. Соединения, содержащие фенольные гидроксильные группы, реагируют особенно легко. В практике хлорметилирования ароматических соединений немного примеров, когда в одном ароматическом ядре два атома водорода замещаются хлорметильной группой. К такой категории относятся в основном малозамещенные ароматические соединения [34], преимущественно первые члены гомологических рядов. Особенно легко и почти с теоретическим выходом продуктов хлорметилирования дают фенольные, сильно алкилированные эфиры [35, 36]. Подробный анализ реакции хлорметилирования показывает, что все ароматические соединения с кислородными атомами в боковой цепи легко подвергаются хлорметилированию. При этом введение в молекулу хлорметильной группы значительно затрудняет дальнейшее хлорметилирование, в результате чего происходит замещение только одного атома водорода ароматического соединения.

Из вышесказанного следует, что метод хлорметилирования с успехом может найти применение для определения числа ароматических циклов. При этом надо предполагать, что ароматические соединения имеют свободные,

незамещенные водородные атомы, способные к реакции хлорметилирования. Приведенные в данной работе результаты определения кислородсодержащих функций керогена показывают, что кероген должен быть подходящим веществом для хлорметилирования, с предположением, конечно, что в керогене имеются ароматические ядра.

Хлорметилирование керогена проводилось при комнатной температуре. Смесь хлорметилирования приготавливалась из 10 г параформальдегида и 150 г концентрированной соляной кислоты. К 1 г керогена в стеклянной бутылке с притертой пробкой прибавлялось 20 мл раствора параформальдегида в соляной кислоте. После определенного промежутка времени реакционная смесь отфильтровывалась через стеклянный фильтр, отмывалась водой до нейтральной реакции и хлорметилированный кероген высушивался до постоянного веса. Степень хлорметилирования определялась по увеличению веса пробы. Параллельно проводился холостой опыт обработки керогена концентрированной соляной кислотой без параформальдегида. Оказалось, что соляная кислота не вызывает никакого изменения в весе органической массы керогена.

В нижеследующих таблицах приводятся результаты хлорметилирования некоторых образцов керогена.

Таблица 20

**Хлорметилирование керогена без кислотной обработки**

Анализ керогена: влага — 1,21%  
зола — 14,60%  
CO<sub>2</sub> минер. — 1,92%  
поправка на растворимость CaCO<sub>3</sub> — 5,62%  
(на органическую массу)

Номер опыта	Взято керогена в г	Продолжительность опыта в часах	Получено сухого вещества в г	Изменение веса в г	Изменение веса в %	Увеличение веса, с поправкой на растворимость CaCO <sub>3</sub> , в %
13	1,1630	6	1,1472	-0,0158	-1,65	3,97
14	1,0677	24	1,0652	-0,0025	-0,28	5,34
15	1,0318	48	1,0382	+0,0064	+0,75	5,37
16	0,9963	72	1,0095	+0,0132	+1,61	7,22
17	1,0649	96	1,0754	+0,0105	+1,20	6,81

## Хлорметилирование керогена кислотной обработки

Анализ керогена: влага — 0,30%  
зола — 2,70%

Номер опыта	Взято керогена в г	Продолжительность опыта в часах	Получено сухого продукта в г	Изменение веса в г	Увеличение веса, на органическую массу, в %
1	0,9610	6	1,0109	+0,0499	5,35
2	1,0177	18	1,0720	+0,0543	5,50
3	1,1118	24	1,1783	+0,0665	6,17
4	1,0006	48	1,0635	+0,0629	6,48
5	1,0368	72	1,1104	+0,0736	7,32
6	1,0805	96	1,1578	+0,0773	7,38

Таблица 22

Хлорметилирование керогена коллоидного помола<sup>1</sup>

Анализ керогена: влага — 0,37%  
зола — 8,77%  
CO<sub>2</sub> минер. — 1,12%

поправка на растворимость CaCO<sub>3</sub> — 2,84% (на орг. массу)

Номер опыта	Взято керогена в г	Продолжительность опыта в часах	Получено сухого продукта в г	Изменение веса в г	Изменение веса в %	Увеличение веса, с поправкой на растворимость CaCO <sub>3</sub> , в %
7	0,9880	6	1,0012	+0,0132	1,49	4,33
8	1,1554	18	1,1819	+0,0265	1,90	4,74
9	1,1423	24	1,1699	+0,0276	2,69	5,53
10	1,0619	48	1,1015	+0,0396	4,15	6,99
11	0,9692	72	1,0078	+0,0386	4,45	7,29
12	1,0688	96	1,1143	+0,0455	4,74	7,58

<sup>1</sup> Кероген коллоидного помола был представлен Всесоюзным научно-исследовательским Институтом по переработке сланцев.

Анализ полученных при хлорметилировании результатов показывает, что вес керогена в пределе может увеличиться на 8%. Предположив, что каждое ароматическое ядро присоединяет одну хлорметильную группу и в керогене отсутствуют конденсированные ароматические соединения, можно найти количество углеродных атомов керогена, находящихся в ароматических циклах, около 15%.

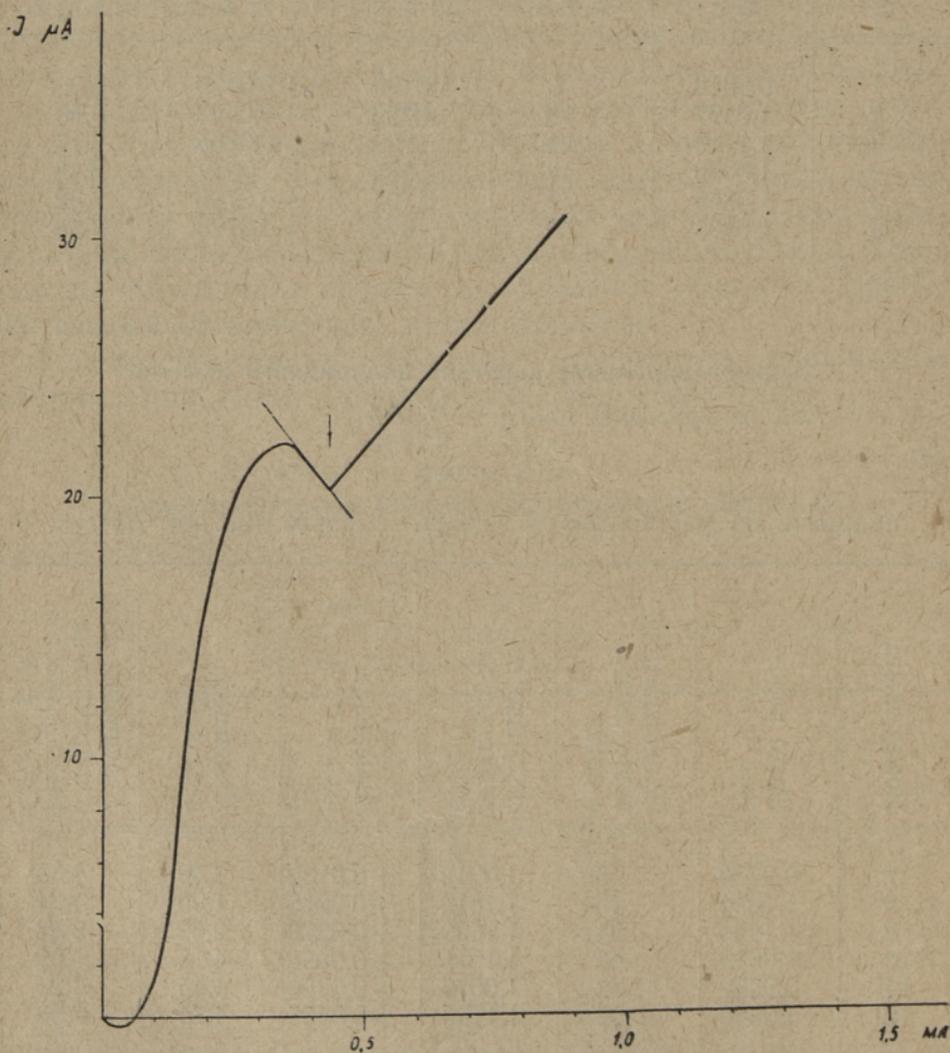
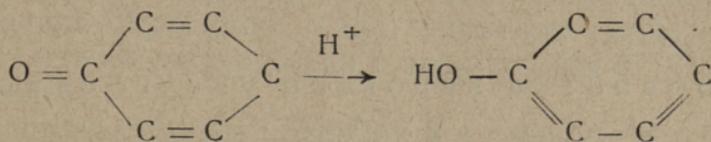


Рис. 2. Кривая титрования керогена в основном растворителе.

Как вытекает из вышеописанной методики проведения хлорметилирования, данная реакция протекает в среде концентрированной соляной кислоты. Известно, что некоторые соединения, имеющие двукратную сопряженность двойных связей в молекуле, под действием кислот склонны к образованию ароматических соединений, например:



Существование подобной нестабильной и реакционно-способной системы в таком стабилизовавшемся веществе как кероген, по нашему мнению, совершенно невозможно. Мы проводили опыты по хлорметилированию холестерина и канифоли, т. е. веществ, имеющих многоядерную гидроароматическую структуру. При этом выяснилось, что никакого присоединения хлорметильной группы не происходит.

Реакция хлорметилирования происходит в гетерогенной системе и при наличии высокомолекулярного керогена, где, возможно, реакция протекает сравнительно трудно. Надо полагать, что эта реакция с более низкомолекулярным веществом протекает глубже и быстрее. Мы проводили опыты по хлорметилированию обработанного бромистым алюминием т. н. «растворимого керогена». Результаты опытов приводятся в таблице 23.

Таблица 23

Хлорметилирование керогена обработки с безводным бромистым алюминием

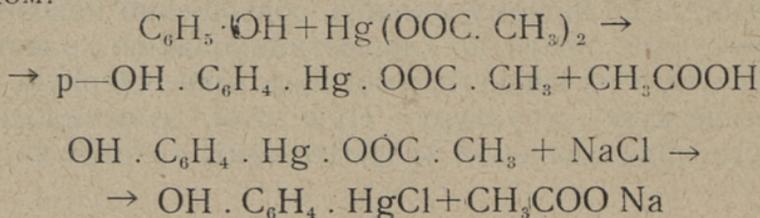
(Выход на исходный кероген 81,6%)

Номер опыта	Взято керогена в г	Продолж. опыта в часах	Получено сухого продукта в г	Изменение веса в г	Изменение веса в %	Содержание ароматических углеродных атомов в керогене в %
13	0,5530	51	0,6230	+0,0700	10,3	16,2

Из этих данных видно, что увеличение содержания ароматических углеродных атомов невелико. Отсюда можно сделать заключение, что хлорметилование керогена протекает почти до достижения предельного значения. С другой стороны, полученные здесь результаты доказывают, что при разложении керогена бромистым алюминием не происходит заметной ароматизации керогена.

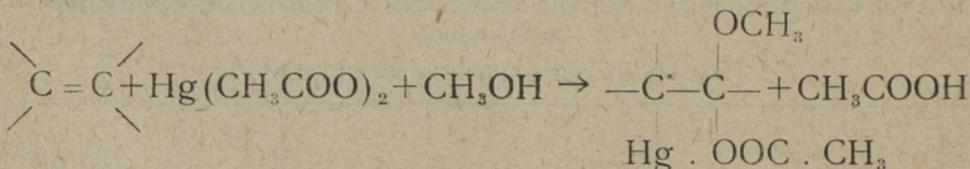
### в) Обработка керогена уксуснокислой ртутью

Ароматические соединения легко реагируют с уксуснокислой ртутью. В качестве примера приводим реакцию с фенолом:



Реакция особенно легко протекает с фенолами, на холоду и в водных растворах. При повышенной температуре легко реагируют эфиры фенолов, ароматические кислоты и различные ароматические углеводороды [72, 73]. Бензол реагирует сравнительно трудно [74], толуол и тиофен легко [72].

Уксуснокислая ртуть уже при комнатной температуре легко присоединяется к многим олефинам [75, 76] по схеме:



П. Н. Одинцов [77] и К. Фрейденберг с сотрудниками [78] использовали данный метод для установления ароматической структуры лигнина. Надо отметить, что реакция с уксуснокислой ртутью протекает в нейтральной среде и в настолько мягких условиях, что здесь полностью исключена возможность ароматизации под действием реагента.

Методика эксперимента была следующая: 50 мл уксус-



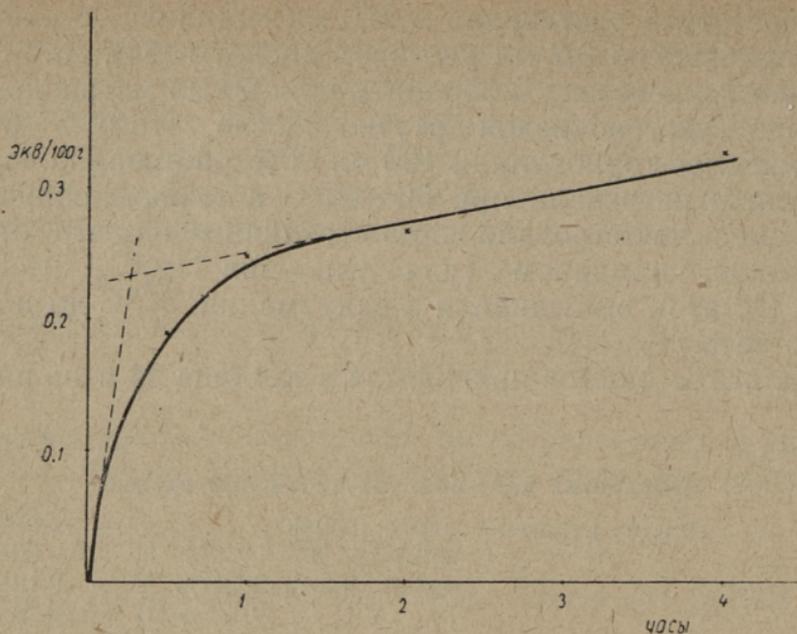


Рис. 3. Зависимость присоединения уксуснокислой ртути к керогену от продолжительности опыта.

Согласно результатам данной серии опытов содержание ароматических ядер можно оценить в 0,2—0,3 экв./100 г. Анализ кривой данной реакции (рис. 3) показывает, что первая часть реакции протекает с большой скоростью. Можно полагать, что здесь происходит в основном присоединение одной молекулы уксуснокислой ртути. Экстраполяция кривой дает 0,23 экв./100 г присоединения ртути, что соответствует 21,5% ароматических углеродных атомов в керогене. Эта величина, очевидно, будет высшим пределом для содержания ароматических ядер.

\*

Результаты данной главы показывают, что все три метода дают положительные реакции на ароматическое ядро. Таким образом нет никаких сомнений в существовании ароматических ядер в керогене. Количественная сторона менее ясна. Средние результаты, полученные в отдельных методах, следующие:

- 1) сочетанием диазосоединения 13% ароматического углерода,
- 2) хлорметилированием 15% ароматического углерода,
- 3) уксуснокислой ртутью 22% ароматического углерода.

По приведенным выше данным, полученным при обработке керогена диазосоединениями и уксуснокислотой, можно найти минимальное и максимальное содержание ароматического углерода в керогене. Очевидно, мы большой ошибки не сделаем, если примем за среднее содержание ароматического углерода 15—22%. По нашему мнению предложенные в данной главе методы прямого определения ароматических ядер имеют более общее значение и применимы при исследовании не только горючих сланцев, но и других видов твердых горючих ископаемых.

## 5. Обсуждение результатов

На основании приведенных в данной работе результатов можно получить некоторое представление о природе кислородсодержащих функциональных групп в керогене. За среднее содержание кислорода в пробах керогена в наших опытах можно взять 11,8% или 0,74 г-атомов/100 г. Распределение кислорода по функциональным группам дается в нижеследующей таблице.

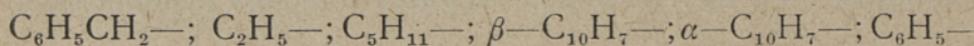
Таблица 25

Распределение кислорода по функциональным группам в керогене

Функциональная группа	Формула	Содержание экв./100 г	Содержание г-атомов/100 г	Содержание в %	От общего количества кислорода в керогене в %
Карбоксильная	—COOH	0,006	0,01	0,16	1,3
Карбонильная	=CO	0,10	0,10	1,60	13,3
Сложный эфир фенола	Ar—O.CO—	0,06	0,12	1,92	16,0
Фенольные эфиры	Ar—O—	0,30	0,30	4,80	40,0
Гидроксильная	—OH	0,22	0,22	3,52	29,4
	Всего		0,75	12,00	100,0

Согласно этим данным, примерно, 70% кислорода в керогене находится в фенольных эфирах и гидроксильных группах. При этом разрыв простых эфирных связей приво-

дит к образованию растворимого керогена. Понятно, что эфирные мостики связаны с ароматическими ядрами и, следовательно, фенольные простые эфиры являются основными структурными элементами, связывающими макромолекулу керогена. Этим и объясняется особая устойчивость керогена против действия химических реагентов. П. П. Шорыгин [104] в своих многочисленных работах показал, что прочность простой эфирной связи возрастает в ряду слева направо:



Таким образом кислород, связанный с ароматическим ядром, является очень прочным против действия химических реагентов. По нашим определениям содержание ароматических ядер в керогене составляет, примерно, 0,2 экв/100 г и содержание фенольных групп 0,36 экв/100 г. Таким образом на каждое ароматическое ядро приходится около двух фенольных групп. На существование в керогене значительного количества потенциальных многоатомных фенолов указывают результаты других исследований. Х. Т. Раудсепп [105] показал наличие в сланцевой смоле значительного количества двухатомных фенолов. А. Я. Аарна [106] показал, что в начальной стадии термического разложения керогена образуются двухатомные фенолы и они являются первичными продуктами термического распада керогена. В этом же исследовании показано, что в первой стадии термического разложения керогена образуется вода разложения в количестве, соответствующем содержанию гидроксильной группы в керогене. Отсюда можно сделать заключение, что гидроксильные группы в керогене имеют характер алифатических или циклических спиртов.

Определение характера углеродного скелета керогена возможно применением только статистического метода. Авторами данной статьи разработана расчетная формула исследования структуры высокомолекулярного соединения [107]. Средний элементарный состав керогена следующий:

C — 77,5%	Cl — 0,5%
H — 9,5%	N — 0,3%
S — 1,4%	O — 10,8%

Из этих данных можно вычислить А и В:

$$A = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot n_i - \sum_i \beta_i}{2 \sum_i \alpha_i - \frac{2}{M}} =$$

$$= \frac{\left( \frac{77,5}{12} \cdot 4 + \frac{1,4}{32,1} \cdot 2 + \frac{0,3}{14} \cdot 3 + \frac{10,8}{16} \cdot 2 \right) - \left( \frac{9,5}{1,008} + \frac{0,5}{35,5} \right)}{2 \cdot \left( \frac{77,5}{12} + \frac{1,4}{32,1} + \frac{0,3}{14} + \frac{10,8}{16} \right) - 0} = 1,244$$

$$B = \left( \frac{\sum_i \alpha_i \cdot n_i - \sum_i \beta_i}{200} - \frac{\sum_i \alpha_i - \frac{1}{M}}{100} \right) \cdot m =$$

$$= \frac{17,87}{2} - 7,19 = 1,75 \text{ экв/100 г}$$

$B = 1,75$  показывает количество лишних связей на 100 г керогена, что составляет  $n_c = 18,5$  лишних углеродных связей на 100 атомов углерода. Согласно приведенным нами результатам исследования известно:

1. Количество двойных связей углерод-кислород (карбонильная и сложноэфирная группа)

$$0,10 + 0,06 = 0,16 \text{ экв/100 г.}$$

2. Кислород, связанный с ароматическим ядром (эфир и сложные эфиры фенолов) 0,36 экв/100 г.
3. Содержание ароматических ядер в керогене 0,15 — 0,23 экв/100 г.
4. Существование углеродных двойных связей маловероятно в результате их сравнительной нестабильности.

Если предположить, что кероген состоит только из неконденсированных ароматических ядер и парафиновых цепей [13], тогда количество ароматических ядер должно быть 0,40 экв/100 г. Это содержание больше количества фенольного кислорода в керогене и поэтому невозможно, так как в продуктах окисления керогена нет бензол-карбоновых кислот [9, 10].

Так как в сланцевой смоле имеется много двухатомных фенолов, образование которых невозможно из одноатом-

ных фенолов, количество ароматических ядер должно быть меньше 0,36 экв/100 г. На основании наших опытов по прямому определению ароматических циклов мы берем за среднее содержание ароматических циклов в керогене 0,20 экв/100 г. Следовательно для нафтеновых циклов остается  $1,75 - 0,16 - 4 \cdot 0,20 = 0,79$  экв/100 г лишних связей. Этот результат был получен с предположением, что все ароматические ядра являются неконденсированными. Если предположить, что все ароматические ядра имеют строение нафталина, тогда для нафтеновых остается  $1,75 - 0,16 - 7 \cdot 0,20 = 0,19$  экв/100 г лишних связей. Этот результат не согласуется с составом сланцевой смолы, где имеется значительное количество гидроароматических соединений.

Мы считаем наиболее вероятным существование в керогене неконденсированных ароматических ядер (0,2 экв/100 г) и следовательно содержание нафтеновых циклов 0,8 экв/100 г.

Согласно этим данным углерод керогена распределяется следующим образом:

углерод в ароматических циклах —	19%
углерод в нафтеновых циклах —	50—75%
углерод в парафиновых цепях —	6—31%

Приведенные здесь данные показывают только, что в керогене имеются ароматические ядра, гидроароматические циклы и парафиновые цепи. Существование только нафтеновой или ароматической структуры невозможно. Однако количественное определение нафтеновых циклов и парафиновых цепей сложно. Можно только определить пределы содержания этих групп. Вероятно, что с включением сюда еще других показателей (плотность, показатель преломления керогена и т. д.) можно будет уточнить наши представления о строении керогена.

## ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе разработана методика определения кислородсодержащих функциональных групп в керогене прибалтийского горючего сланца.
2. Прямыми методами определено содержание в керогене гидроксильных, карбонильных и сложноэфирных функциональных групп.

3. Проведены опыты по химической деструкции макромолекулы керогена и показано, что под действием безводного бромистого алюминия образуется растворимый в органических основаниях кероген. Анализ «растворимого керогена» показывает, что после деструкции безводным бромистым алюминием в керогене содержатся свободные фенольные гидроксильные группы.
4. Установлено, что в состав керогена входят фенольные эфирные связи, разрыв которых приводит к образованию растворимого керогена.
5. Проведены опыты по прямому определению ароматических ядер в керогене методом сочетания диазосоединений, хлорметилирования и обработкой керогена уксусной кислотой ртутью. Установлено, что все эти методы дают положительные результаты на ароматические ядра в керогене. Содержание углерода в ароматических ядрах составляет 15—22% от общего количества углеродных атомов в керогене.
6. На основании полученных экспериментальных результатов дано распределение кислорода в керогене между функциональными группами и показано, что, примерно, 40% кислорода в керогене связано в виде фенольных простых эфирных связей.
7. На основании статистических расчетов показано, что в керогене, кроме ароматических ядер, должны быть нафтеновые циклы и парафиновые цепи. Точное установление количества углеродных атомов, связанных в нафтеновых циклах, невозможно, так как отсутствуют данные о строении нафтеновых циклов в керогене. Возможные пределы содержания углерода в нафтеновых циклах 50—75%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Фокин, Горный журнал, 89, 117 (1913).
2. P. Kogerman, Acta et Comment. Univ. Dorpatensis, AIII, 6 (1922).
3. P. Kogerman, Sitzungsberichte der Naturforscher Gesellschaft, XXXIV (2), 1927, Tartu.
4. P. Kogerman, Archiv für die Naturkunde Estlands, X, 1 (1931).
5. P. Kogerman, Journ. Instit. of Petrol. Technol., 19, 215 (1933).
6. П. К. Когерман, Изв. Акад. наук ЭССР, 1, 108 (1952).

7. П. К. Когерман, «Кероген сланцев как высокомолекулярное вещество и происхождение сланцев». Труды первого всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, 1953 г.
8. А. В. Ланин, М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11 (1944).
9. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, 11, 91 (1953).
10. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, 11, 551 (1953).
11. A. L. Down, G. W. Himus, Journ. Inst. Petroleum, 27, 426 (1941).
12. G. W. Himus, Observations on the Composition of Kerogen Rocks and the Chemical Constitution of Kerogen. Oil Shale and Cannel Coal, Vol. 2, 112—133 (1951).
13. X. Т. Раудсепп, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 130 (1954).
14. M. Berthelot, Ann. chim. phys., 20, 526—534 (1870).
15. F. Fischer, H. Tropsch, Ges. Abhandl. Kennt. d. Kohle 2, 154 (1917).
16. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изв. АН СССР 1949 г., стр. 286.
17. Н. А. Орлов, О. А. Радченко, Хим. тверд. топл. V, 506 (1934).
18. С. С. Семенов, Изв. АН ЭССР. № 3, 1954 г.
19. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Ленгостоптехиздат 1947 г., стр. 201—202.
20. N. A. Rozanov, J. Russ. Phys. — Chem. Soc., 61, 2291 (1929); Chem. Abst. 24, 3763 (1930).
21. N. D. Zelinsky, M. B. Turova-Pollak, Ber. 58, 1292 (1925).
22. R. Willstätter, L. Kalb, Ber. 55 B, 2637 (1922); Chem. Abstr. 17, 982 (1923).
23. A. Spilker, C. Zerbe. EP 277974, 21 dec. 1927.  
EP 279410, 20. oct. 1926.
24. R. Bandal, M. Bender, C. Crocock, Proc. Royal Soc. 165, 432 (1938).
25. Н. М. Караваев, И. М. Венер, «О битуме гдовского сланца», Труды ИГИ АН СССР, том II, стр. 285—295, 1950.
26. Г. Л. Стадников, Происхождение углей и нефти, Изд. АН СССР 1937 г., стр. 205—209.
27. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко. Зав. лаборат. 13, 25 (1947).
28. Т. А. Кухаренко, Труды ИГИ АН СССР, том II, 193 (1950).
29. Bryant, W. T. Smith, J. A. C. S., 57, 57 (1935).
30. A. J. Feucll, J. H. Skellau, Analyst 78, 135 (1953).
31. К. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, ЖПХ, 33, 1336 (1950).
32. Grassi, Maselli, Gazz. 28, II, 477 (1898).
33. Vavon, Bolle, Cabin, Bull. Soc. Chim. 6, 1025 (1939).
34. Статья Р. Қ. Фюзона и К. Г. Мак-Кивера в сборнике I. «Органические реакции», Изд. И. Л. 1948 г., стр. 84—114.
35. Smith, Mc Mullen, J. A. C. S., 58, 629 (1936).
36. Smith, Opie, J. A. C. S., 63, 937 (1941).
37. D. W. van Krevelen, Brennstoff-Chemie, 33, 260—268 (1952).
38. Цитировано по П. К. Когерману 6.
39. K. H. Meyer, S. Lenhardt, Ann. 398, 66 (1913).

40. K. H. Meyer, A. Irschik, H. Schlösser, Ber. 47, 1741; Chem. Abstr. 8, 2878 (1914).
41. H. A. J. Schoutissen, J. A. C. S., 55, 4541 (1933).
42. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, том II, Изд. И. Л. 1950 г.
43. V. Ettel, J. Weichet, J. Sračil, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 15, 204—216 (1950); Chem. Abstr. 45, 7054 (1951).
44. А. П. Тереньтев, Е. В. Виноградова, Г. Д. Галперн, Ученые записки МГУ 6, 235 (1936).
45. А. П. Тереньтев, Е. В. Виноградова, Г. Д. Галперн, Ученые записки МГУ 6, 243 (1936).
46. А. П. Тереньтев, Г. Д. Галперн, Е. В. Виноградова, Ученые записки МГУ 6, 249 (1936).
47. А. П. Тереньтев, М. Е. Сегелман, Ученые записки МГУ 6, 257 (1936).
48. A. P. Terentjev, E. V. Vinogradova, G. D. Galpern, C. R. Acad. Sci. URSS /NS/ IV, 267—272 (1935); Chem. Zentr. 1936, I, 4043.
49. А. П. Тереньтев, Л. Л. Гомберг, ЖОХ, 8, 662—668 (1938).
50. А. П. Тереньтев, А. А. Демидова, ЖОХ, 7, 2464—2470 (1937).
51. J. K. Meyer, Ber. 52, 1468—76 (1919).
52. А. П. Тереньтев, ЖОХ 7, 2026—2027 (1937).
53. А. П. Тереньтев, Е. М. Иванова, ЖОХ 7, 2028—2029 (1937).
54. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, Изд. И-Л. 1949, стр. 670.
55. В. В. Феофилактов, В. Зайцева, ЖОХ, 10, 1391 (1940).
56. K. Auwers, E. Vorsche, Ber. 48, 1716 (1915); Chem. Abstr. 10, 202 (1916).
57. K. Auwers, F. Michaelis, Ber. 47, 1275 (1914); Chem. Abstr. 8, 2389 (1914).
58. J. S. Fritz, Anal. Chem. 24, 674 (1952).
59. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат 1950 г., стр. 352.
60. A. F. Hollemann, Rec. trav. chim., 49, 112 (1930).
61. H. A. J. Schoutissen, J. A. C. S., 55, 4531 (1933).
62. E. Mislin, Helv. Chim. Acta, 3, 626 (1920); Chem. Abstr. 15, 61 (1921).
63. H. H. Hodgson, J. Walker, J. Chem. Soc., 1620 (1933); Chem. Abstr. 28, 1335 (1934).
64. S. Krishna, R. L. Bathia, Chem. Abstr., 25, 2918 (1931).
65. Danish, Lidov, Anal. Chem., 22, 702 (1950).
66. C. de Milt, G. Van Zandt, J. A. C. S., 58, 2044 (1936).
67. H. H. Hodgson, J. Walker, J. Chem. Soc., 530 (1935); Chem. Zentralbl. 1935, I 3922.
68. F. Schütz, P. Sarten, Cellulosechemie, 21, 35 (1943).
69. W. Küster, R. Dürr, Cellulosechemie 11, 4—6; Chem. Zentr. 1930, I 1463.
70. K. Auwers, K. Ziegler, Ann., 425, 217 (1921).
71. К. Крюшнер, ЖПХ., 27, 768 (1954).
72. O. Dimroth, Ber., 32, 758 (1899).

73. F. C. Whithmore, E. B. Middleton, J. A. C. S., 43, 619 (1921).
74. Roeder, Blasi, Ber., 47, 2751 (1914).
75. R. W. Martin, Anal. Chem., 21, 921 (1949).
76. J. Hornstein, Anal. Chem., 23, 1329 (1951).
77. П. Н. Одинцов, Лесохим. пром., 5, 16, (1936).
78. K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr, C. Niemann, Cellulosechemie 12, 19 (1931).
79. К. Каск, смотри этот сборник стр. 51.
80. Э. Липпмаа, Журн. анал. хим. 10. 3. (1955).
81. Leuckart, Ber., 18, 2341 (1885); 20, 104 (1887); J. prakt. Chem., 41, 330 (1890).
82. Leuckart, Lampe, Ber., 22, 1851 (1889).
83. Leuckart, Jenssen, Ber., 22, 1409 (1889).
84. «Реакции и методы исследования органических соединений», Госхимиздат 1954 г., статья Б. М. Богословского.
85. В. П. Сумарков, С. С. Рылкин, В. Н. Богоявленский, ЖПХ, 14, 219 (1943).
86. В. П. Сумарков, Угрюмов, ЖПХ, 9, 2222 (1936).
87. Е. А. Цофин, К. А. Чхиквадзе, Хим. фарм. пром., 376 (1932).
88. J. M. Tinker, V. M. Weinmaur, U.S.P. 2100228.
89. A. Klemens, Ber., 49, 1371 (1916).
90. Prey, Ber., 74, 1219 (1941).
91. Prey, Ber., 75, 350, 445 (1942).
92. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. ИЛ. 1949 г.
93. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, Изд. ИЛ. 1950 г.
94. Minoru Imoto, Chem. Abstr., 28, 3395 (1934).
95. F. L. Benton, T. E. Dillon, J. A. C. S., 64, 1128 (1942).
96. R. S. Cahn, Chem. Zentr. 1931, II 842.
97. П. П. Шорыгин, С. А. Скоблинская, ДАН 14, 505 (1937).
98. V. L. Hansley, Ind. Eng. Chem., 43, 1759 (1951).
99. A. Gillet, J. Urlings, Ind. Chim. Belge 17, 273/275 (1952).
100. A. Lüttringhaus, G. Sääf, Angew. Chem., 51, 915 (1938).
101. G. Egloff, G. Hulla, V. J. Komarewsky, Isomerization of Pure Hydrocarbons, Reinhold Publ. Corp., New York, 1942.
102. G. Egloff, The Reactions of Pure Hydrocarbons, Reinhold Publ. Corp., New York, 1937.
103. H. C. Chitwood, J. T. Fitzpatrick, G. W. Fowler, V. T. Freure, Ind. End. Chem. 44, 1696 (1952).
104. П. П. Шорыгин, Избранные труды, Изд. АН СССР 1950 г. стр. 25.
105. Х. Т. Раудсепп, см. в этом сборнике стр. 90.
106. А. Я. Аарна, см. в этом сборнике стр. 65.
107. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, см. в этом сборнике стр. 160.
108. J. Hüsse, Tehnika ajakiri 10, 115 (1931).
109. K. Luts, Der estländische Brennschiefer Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn, 1933.

## О БИТУМИНИЗАЦИИ КЕРОГЕНА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Вопрос битуминизации кукерситного сланца представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической стороны. Образующийся при битуминизации сланца термобитум можно рассматривать как первичный продукт термического разложения горючего сланца, еще содержащий имеющиеся в керогене структурные группы. Зная химическое строение термобитума, можно сделать некоторые заключения о химическом строении керогена. Термобитум может быть прямо использован в народном хозяйстве в качестве строительного и изоляционного материала. При перегонке горючего сланца в промышленных агрегатах термическое разложение керогена протекает через стадию битуминизации. Таким образом знание процесса битуминизации может оказаться полезным при конструировании перегонных аппаратов.

Исследованием битуминизации горючих сланцев занимались многие исследователи. По данным А. Пуксова [1] выход термобитума из кукерситного сланца достигает 76%, его молекулярный вес ниже 1000 и эмпирическая формула  $C_{65}H_{88}O_4$ . А. С. Фомина [2] проводила битуминизацию в интервале температур 350—450°C и показала, что молекулярный вес и элементарный состав зависят от температуры битуминизации. С повышением температуры битуминизации в термобитуме увеличивается содержание углерода (в пределах 81,02—88,28%), а содержание водорода и кислорода падает.

Прежние исследователи битуминизации горючих сланцев больше занимались кинетикой процесса и меньше обращали внимания на химический состав термобитума. Обзор о кинетике процесса битуминизации дают К. Лутс [3] и А. Ф. Добрянский [2]. Более новые данные относительно термического разложения горючих сланцев приводятся в исследованиях А. Я. Аарна [4]. Н. М. Караваев и И. М. Венер [5] первыми детально исследовали химический состав термобитума. Но они битуминизацию сланца проводили в автоклаве, когда образующееся при термоллизе масло действовало как растворитель, вследствие

чего термоллиз керогена протекал глубоко и термобитум получался со средним молекулярным весом 350.

Большинство исследователей термобитума проводило битуминизацию сланца при температурах выше 350°C. Относительно опытов по низкотемпературной битуминизации имеется очень мало литературных данных. Но известно, что термоллиз кукерситного сланца начинается уже при температурах ниже 200°C. Конечно, при такой низкой температуре процесс термического разложения протекает очень медленно и поэтому для получения достаточного количества термобитума длительность опыта должна быть очень большой.

В наших опытах по битуминизации был использован необогащенный сланец шахты Кивиыли и обогащенный центрифугированием в растворе хлористого кальция концентрат. Данные их анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Анализ сланца

Показатели	Необогащенный сланец	Обогащенный сланец
влага, в % . . . . .	0,86	0,81
зола, в % . . . . .	43,51	12,50
минеральная СО <sub>2</sub> , в % . . . . .	12,24	0,25
пирит, в % . . . . .	1,63	0,28
органическая масса (исправл.), в % . . . . .	44,64	87,25
Элементарный состав, в %:		
С . . . . .	76,6	77,2
Н . . . . .	9,8	9,6
S . . . . .	1,3	} 13,2
N . . . . .	0,29	
O+Cl . . . . .	12,0	

Анализ полученных в различных условиях битуминизации термобитумов показал, что элементарный состав и молекулярный вес термобитума зависит не только от температуры, но и от продолжительности процесса и поэтому потребовалось проведение дополнительной серии опытов для выяснения выхода и свойств термобитумов в зависимости от условий битуминизации.

Опыты, поставленные с этой целью, проводились в небольших цилиндрических ретортах, диаметром 20 мм и высотой 125 мм. Отводная трубка реторты была снабжена холодильником и сконденсировавшиеся жидкие продукты

собирались в небольшом стеклянном приемнике. В каждую реторту отвешивали по 10,0 г обогащенного сланца. Четыре реторты одновременно погружали на одинаковую глубину в металлическую баню. Температура бани контролировалась с помощью ртутного термометра. По окончании опыта твердый остаток из реторты удаляли и взвешивали, а по разности находили количество летучих продуктов. Твердый остаток экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета, отгоняли от экстракта бензол и термобитум тщательно высушивали в вакууме при 3—4 мм рт. ст. на кипящей водяной бане\*.

Учитывая небольшие размеры реторт, можно полагать, что нагрев сланца происходил равномерно и термолиз протекал с одинаковой глубиной.

В таблице 2 приводятся данные, касающиеся этих опытов, и свойства полученных термобитумов.

Таблица 2  
Битуминизация в малой реторте

Условия битуминизации		Выход на кероген, в %			Элементарный состав термобитума, в %				Молекулярный вес	Степень конденсации
Т-ра °С	Время, час.	Летучие	Термобитум	Нерастворим. в бензоле	С	Н	S	O + N + Cl		
340	4	12,9	24,8	62,3	82,1	10,10	0,72	7,1	640	23
340	8	16,9	38,9	44,2	82,4	9,73	0,56	7,3	670	26
340	12	22,5	56,0	21,5	82,8	9,38	0,55	7,3	—	28,5
340	16	24,7	64,1	11,2	82,9	9,27	0,58	7,2	—	29,5
360	1	16,6	33,2	50,2	81,8	9,91	0,57	7,7	770	23,5
360	2	20,5	47,4	32,1	82,8	9,73	0,54	6,9	—	27
360	3	23,5	67,6	8,9	82,9	9,56	0,58	7,0	—	27,5
360	5	28,9	70,0	1,1	83,3	9,29	0,53	6,9	—	30
360	6	31,0	68,1	0,9	83,4	9,11	0,50	7,0	1200	31,5
360	7	35,4	64,1	0,5	83,9	9,14	0,41	6,6	820	32
360	8	39,5	57,2	3,3	84,1	8,83	0,40	6,7	—	34
380	0,5	20,1	69,9	10,0	82,1	9,80	0,53	7,6	920	27
380	1	25,4	72,8	1,8	82,5	9,44	0,53	7,5	—	28
380	1,5	30,5	68,1	1,4	83,1	9,15	0,48	7,3	—	30,5
380	2	32,1	60,7	7,2	84,1	9,40	0,45	7,0	652	30

\* Удаление следов бензола из термобитума оказалось весьма трудным.

Для исследования химического состава термобитума были проведены опыты по битуминизации сланца в реторте емкостью 0,5 л, чтобы получить термобитум в больших количествах. Применялась железная цилиндрическая реторта диаметром 50 мм и высотой 400 мм. Реторта помещалась в металлической бане с электрическим обогревом. Температура замерялась как в самой реторте, так и в бане, имевшаяся разность температур в случае необогащенного сланца не превышала 2—4°C, в случае обогащенного сланца достигала 5—7°C. Реторта вмещала 400 г необогащенного и 350 г обогащенного горючего сланца. Экстракцию термобитума проводили в большом аппарате Сокслета.

Длительные опыты по битуминизации были проведены А. Я. Аарна [4] в толстостенной стальной реторте.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Результаты опытов, проведенных в большой реторте, в некоторой степени отличаются от результатов, полученных в небольших ретортах. Причина здесь кроется в более длительном периоде разогрева, неравномерном нагреве сланца в реторте (у стенок температура выше, в средней части ниже) и неполном экстрагировании термобитума в большом аппарате Сокслета. В случае длительных опытов по битуминизации, вследствие удачной конструкции реторты, указанные недостатки не имели места.

При битуминизации органическая масса горючего сланца распределяется между л тучими продуктами (смола, вода разложения и газ), термобитумом и полукоксом. Количество образовавшихся тех или иных продуктов зависит от условий опыта. На основании проведенных опытов выясняется, что для получения большего выхода термобитума битуминизацию лучше проводить при более высокой температуре в течение короткого периода нагрева.

В условиях наших опытов наибольший выход термобитума в малых ретортах был получен при температуре 380°C и продолжительности нагрева 1 час. В ретортах больших размеров период нагрева будет, конечно, большим, так как теплопроводность горючих сланцев очень мала.

Молекулярный вес и элементарный состав термобитума оказываются в прямой зависимости от условий битуминизации. В начальной стадии процесса битуминизации содержание углерода в образующемся термобитуме около

Битуминизация в большой реторте \*)

Условия битуминизации		Выход на кероген, в %			Элементарный состав термобитума, в %				Молекулярный вес	Соержание —ОН групп, в %	Степень конденсации
Температура °С	Время, час	Легучие	Термобитум	Нерастворим. в бензоле	С	Н	S	O+N			
275	456	9,5	17,9	72,6	83,0	10,10	0,50	6,7	710	2	24
300	387	27,7	69,8	2,5	85,1	8,77	0,32	5,8	1300	1,5	36
330*)	132	51,8	48,2	0,0	86,9	8,43	0,40	4,3	805	—	41
340	12	19,5	59,8	20,7	83,8	9,78	0,52	5,9	1240	2,2	29
360*)	4	24,4	65,0	10,6	83,8	9,38	0,54	6,4	1030	3	30,5
360	4	22,2	63,8	14,0	83,6	9,56	0,50	6,3	790	2,2	29
360*)	14	46,5	51,6	1,9	85,7	8,43	0,31	5,6	703	—	39
380*)	4	40,9	35,6	23,5	85,3	8,85	0,53	5,3	651	1,6	36

\*) Опыты проведены с небогащенным сланцем.

82%, а водорода в пределах 10%. С повышением температуры или удлинением времени битуминизации содержание углерода повышается, а содержание водорода понижается. В более жестких условиях битуминизации часть термобитума в результате перераспределения водорода настолько им обедняется, что становится нерастворимым в бензоле веществом и остается в виде полукокса вместе с минеральной частью. Анализы полукоксов показали, что элементарный состав полученных в начальной стадии битуминизации нерастворимых в бензоле остатков близок к керогену. При битуминизации же в более жестких условиях содержание углерода в полукоксе повышается до 84% и содержание водорода понижается до 6%.

Содержание кислорода в термобитумах колеблется в пределах 7% и зависит не от температуры, а от продолжительности битуминизации. При удлинении периода битуминизации содержание кислорода снижается и в термобитумах, полученных при продолжительных опытах битуминизации, оно падало даже ниже 5%. Исключая продолжительные опыты по битуминизации, выходит, что на каждый кислородный атом приходится от 18 до 21 атомов углерода и от 24 до 27 атомов водорода.

Содержание серы в термобитуме зависит от условий битуминизации. При повышении температуры или удлинении времени опыта содержание серы в термобитуме падает.

Содержание азота в термобитумах низкое, причем в более жестких условиях битуминизации содержание азота увеличивается (360°C, 4 часа — 0,21% N; 380°C, 4 часа — 0,3% N; 400°C, 3 часа — 0,35% N). Очевидно встречающиеся в термобитуме азотистые соединения термически стабильны и поэтому только небольшая часть их выделяется вместе с летучими продуктами.

При определении молекулярного веса термобитумов возникают трудности вследствие их неполной растворимости в сольвентах. Наилучшие результаты дал усовершенствованный В. Я. Михельсоном [6] криоскопический метод с применением термометра сопротивления. Наиболее подходящим растворителем оказывается бензол, так как в этом случае избегают ошибки, которая может получиться, когда последние следы бензола из термобитума полностью не удалены.

В начальной стадии термоллиза керогена средний молекулярный вес образующегося керогена будет в пределах 600—700. С углублением процесса битуминизации средний молекулярный вес увеличивается выше 1000 и при дальнейшем углублении процесса снова падает.

По своему составу термобитум неоднороден и состоит из соединений с различным молекулярным весом. При вакуумной дестилляции от термобитума отделяли до 40% тяжелого масла, приближавшегося по содержанию фенолов к тяжелым фракциям смолы промышленных агрегатов, но с заметно меньшим содержанием кислорода и серы [4].

Неравномерный состав термобитума доказывается также опытами по разделению термобитумов с помощью селективных растворителей (см. таблицу 4). При разделении термобитумов были получены фракции, отличавшиеся как по величине молекулы, так и по ее строению.

Таблица 4

Разделение термобитумов с помощью селективных растворителей

Условия битуминизации		Растворитель	Выход на кероген %	Элементарный состав в %				Молекулярный вес	Содержание группы —OH, в %
Т-ра °С	Время, час			С	Н	S	O + N + Cl		
340	12	петролейный эфир	12,1	83,6	10,34	0,56	5,5	412	1,9
		метанол	5,8	82,3	9,70	0,5	7,5	890	2,8
		ацетон	3,6	82,3	9,86	0,4	7,4	1480	2,1
		бензол	21,6	82,8	9,55	0,4	7,3	—	2
360	4	петролейный эфир	8,4	83,6	10,40	0,5	4,5	492	1,9
		метанол	4,5	81,0	9,53	0,34	9,1	528	3,3
		ацетон	23,4	83,2	9,55	0,45	6,8	756	2,5
		бензол	10,8	83,3	9,24	0,47	7,0	—	1,9
380	4	петролейный эфир	6,4	84,9	9,98	0,47	4,6	455	1,5
		метанол	3,9	81,2	9,02	0,27	9,5	422	3
		ацетон	9,3	83,8	9,10	0,27	6,8	568	2,3
		бензол	29,5	85,8	8,13	0,39	5,7	—	1,5

В макромолекуле керогена можно предположить наличие некоторых повторяющихся структурных звеньев, как это встречается в структуре всех высокополимерных веществ. Можно полагать, что эти звенья внутри молекулы соединены в большей степени, оставляя на периферии менее полимеризированные цепи. При термолизе макромолекулы следует учитывать следующие закономерности: гетерогенные связи будут слабее углеродных связей и макромолекула термически менее стабильна, чем образовавшие ее при ее термическом разложении осколки.

В начальной стадии термолиза керогена происходит разрушение периферийных групп, причем выделяются простейшие летучие продукты ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $H_2$ , легкое масло). Водород выделяется главным образом в результате реакций дегидрогенизации. Одновременно же происходит и обрыв гетеросвязей внутри молекулы. Но образующиеся осколки макромолекул еще слишком большие и только небольшая часть из них растворяется в бензоле, т. е. образуется термобитум. С углублением термолиза от осколков термобитума отщепляются новые периферийные группировки и одновременно протекает дальнейшее разрушение внутримолекулярных связей. На известной стадии термолиз заходит уже настолько глубоко, что оставшаяся часть керогена полностью превращается в растворимый в бензоле термобитум. Молекулярный вес термобитума, а также выход и свойства летучих веществ определяются степенью разложения керогена. При более глубоких степенях разложения керогена протекают реакции дегидрогенизации и перераспределения водорода, в результате чего часть термобитума переходит в полукокс.

Образующийся в начальной стадии процесса битуминизации термобитум является первичным продуктом термического разложения керогена, когда вторичные реакции разложения еще не успели зайти очень глубоко и поэтому содержание водорода там высокое. С углублением термолиза термобитум обедняется водородом, в основном, вследствие отщепления более богатых водородом боковых цепей и протекания реакций дегидрирования.

Такой же вывод можно сделать, рассчитывая для термобитумов примененный А. Я. Аарна [8] показатель — степень конденсации. Фактически степень конденсации означает количество приходящихся на 100 атомов углерода

лишних углеродных связей. Применяя более жесткие условия битуминизации, получим и более высокие значения для степени конденсации. Степень конденсации может увеличиться или за счет образования новых ароматических циклов или за счет увеличения относительного содержания ароматических циклов в результате разрыва боковых цепей алифатического характера в молекуле термобитума.

Из результатов опытов, приведенных в таблицах 1 и 2, видим, что проводя битуминизацию при 330°C и 132 часах и 380°C и 1 часе, количество образующегося полукокса будет небольшим, но выходы термобитумов и их состав различным. В первом случае выход термобитума будет 48,2% и содержание в нем кислорода 5,8%, во втором случае соответственно 72,8% и 7,5%, а количества летучих продуктов соответственно 51,8% и 25,4%. Отсюда видно, что при более низкой температуре термическое разложение керогена протекает более селективно, чем при высокой температуре. При низкой температуре, но длительной битуминизации разрыв гетеросвязей, отрыв боковых цепей и реакции дегидрогенизации имеют большее значение, чем при более высокой температуре. При высокой температуре связи разрываются резко и менее селективно, в результате чего образуются, главным образом, соединения со средней величиной молекулы и выход термобитума высок.

При вакуумной дистилляции, а также при сухой перегонке термобитумов содержание в получаемых маслах кислорода около 5%, в то время как содержание кислорода во фракциях тяжелого масла промышленных агрегатов достигает 7—8,5%. Так как содержание фенолов во всех этих фракциях приблизительно одинаково, то отсюда можно заключить, что при медленном термоллизе керогена разрываются такие кислородные связи, которые не имеют фенольной функции. Содержание кислорода в образующемся масле будет более низким вследствие незначительного присутствия нейтральных кислородных соединений. В промышленных установках по полукоксованию термическое разложение керогена протекает так же малоселективно, как и в случае лабораторных опытов по битуминизации при высоких температурах. Следовательно, желая получить смолу с низким содержанием кислородных соединений, следует перегонку сланца проводить в мягких

условиях — медленно. При быстрой же перегонке образуется смола, богатая кислородсодержащими соединениями.

Определение функциональных групп и исследование структуры термобитумов затрудняется из-за их плохой растворимости в сольвентах. На основании имеющихся уже данных можно утверждать, что термобитумы содержат гидроксильные, карбоксильные группы и не содержат метоксильных групп. Наличие карбонильных групп до сих пор определить не удалось. Но определение содержания функциональных групп в термобитумах является очень важным при исследовании структуры термобитумов. Использование разработанных Ван Кревеленом [10, 11] при исследовании структуры каменных углей графостатических методов предполагает знание функций кислорода.

При исследовании структуры керогена горючего сланца Х. Т. Раудсепп [7] применил способ расщепления керогена галогенводородными кислотами. При действии иодистоводородной кислоты происходит, по данным Х. Т. Раудсеппа, разрыв и восстановление всех кислородных и сернистых связей. Одновременно непредельные соединения восстанавливаются в предельные и ароматические циклы в нафтеновые.

При расщеплении термобитумов нами применялась сверхконцентрированная иодистоводородная кислота с удельным весом 2,1—2,2. Расщепление проводилось в стеклянных ампулах, помещенных во вращающийся автоклав, при температуре 170—180°C. Иодистый водород брался в 13—30-разовом избытке к термобитуму. Образовавшийся в результате реакций расщепления и восстановления иод восстанавливали сульфитом натрия. Масло экстрагировали петролейным эфиром и высушивали под вакуумом на кипящей водяной бане.

Результаты опытов показали, что выходы масел в данных условиях зависят от концентрации иодистоводородной кислоты и весового соотношения между иодистоводородной кислотой и термобитумом. Чем выше концентрация кислоты или чем в большем избытке она взята, тем больше будет выход растворимого в петролейном эфире масла. Масла — это коричневого цвета бесцветные вязкие жидкости. Оставляя в стороне низкое содержание иода, серы и кислорода, можно полученные масла рассматривать

как смесь из предельных углеводов, так как их бромное число равно нулю. Содержание иода в маслах обусловлено неполным восстановлением иода, а сера нечистой использованного для восстановления сульфита натрия.

Молекулярный вес полученных масел в 1,7—2,8 раза меньше молекулярного веса термобитума, подвергнутого расщеплению, причем молекулярный вес уменьшается в большей степени в случае низкотемпературных термобитумов. Уменьшение молекулярного веса обусловлено, главным образом, расщепляющим действием иодистоводородной кислоты на молекулы термобитума, в то время как в результате восстановительных реакций молекулярный вес падает очень незначительно. Предположив, что иодистоводородная кислота не расщепляет углерод-углеродные связи, следует считать наиболее достоверным, что в молекуле термобитума встречаются кислородные мостики (-O-) и разрыв происходит по их месту. Отсюда вытекает, что в молекуле термобитума имеются эфирного типа кислородные мостики, причем в низкотемпературных термобитумах этих мостиков больше, чем в высокотемпературных. Наличие в термобитуме, полученном при 300° и продолжительности опыта 387 часов, более одного кислородного мостика не противоречит сделанному выше выводу о том, что при длительной битуминизации относительно больше подвергаются расщеплению кислородные связи, так как связь эфирного типа стабильнее других кислородных связей. Наличие сложноэфирных связей в молекуле термобитума в таких количествах менее достоверно, так как омыление с помощью спиртового раствора едкого калия не дало результатов в этом направлении.

Типовая формула для масел колеблется в пределах от  $C_nH_{2n-9}$  до  $C_nH_{2n-12}$ . Ввиду отсутствия олефиновых двойных связей, следует полагать наличие в молекуле нафтеновых и ароматических колец. Соотношение их можно рассчитывать, используя метод  $n-d-M$  [9]. В таблице 5 приведены результаты подсчетов, где  $K_A$  означает среднее число ароматических циклов и  $K_H$  среднее число нафтеновых циклов в молекуле. Так как из-за небольшого количества масел и их темного цвета удельный вес и показатель преломления не удалось определить с достаточной точностью, то полученные при расчетах результаты могут отличаться от действительных в большей степени, чем

## Расщепление термобитумов водистоводородной кислотой

Условия би- туминизации		Термобитум		Полученное при расщеплении масло												
Темпера- тура °С	Время, час	Молекуляр- ный вес	Эмпери- ческая формула	Выход в %	Элементарный состав, в %					Эмпери- ческая формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	K <sub>A</sub>	K <sub>H</sub>		
					C	H	S	J	O+N							
300	387	1300	$C_{92}H_{113}O_{4,7}$	58,8	86,82	12,28	0,13	0,9	—	—	465	$C_{84}H_{57}$	0,9462	1,535	1,9	1,8
340	12	1240	$C_{87}H_{120}O_{4,6}$	79,6	86,50	12,82	0,42	—	—	—	575	$C_{41}H_{73}$	0,9363	1,5190	1,2	3
360	4	1030	$C_{72}H_{96}O_4$	71,3	85,77	12,09	1,52	0,5	0,12	0,12	478	$C_{65}H_{59}$	0,935	1,5194	1,2	3,5
360	14	703	$C_{50}H_{50}O_{2,5}$	39,2	87,29	11,69	0,47	0,6	—	—	403	$C_{30}H_{47}$	0,939	1,5325	1,2	1,5
380	4	651	$C_{46}H_{57}O_2$	34,4	86,10	11,70	0,57	—	1,63	1,63	344	$C_{25}H_{41}$	0,9387	1,5268	1,7	0,9

позволяет этот, применяемый при исследовании нефтяных фракций, метод. Из данных видно, что при повышении температуры или удлинении времени битуминизации относительная роль ароматических циклов в общем числе циклов, имеющих в масле, увеличивается. Количество же боковых парафиновых цепей не превышает 50% от общего числа углеродных атомов.

На основании полученных результатов по исследованию структуры масел можно сделать некоторые заключения и относительно структуры термобитумов. Термобитумы состоят из связанных между собой с помощью кислородного мостика структурных единиц с молекулярным весом в пределах 400—500. Молекулярный вес этих структурных звеньев с усилением условий битуминизации падает. Уменьшение молекулярного веса обусловлено частично отрывом периферийных боковых цепей, в основном же разрывом внутримолекулярных связей, в результате чего соответственно образуются газ и легкое масло или среднее и тяжелое масло. В составе структурной единицы термобитума должны быть ароматические ядра с различным строением, так как одна часть ядер восстанавливается иодистоводородной кислотой, а другая не восстанавливается.

## ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе исследован процесс битуминизации кукерситного горючего сланца и выяснена зависимость элементарного состава и молекулярного веса термобитума от условий битуминизации.
2. Выход термобитума при термоллизе керогена, в основном, зависит от температуры и времени опыта и конструкции реторты. В реторте небольшого размера, в которой вследствие тонкого слоя сланца теплопередача протекает хорошо, наибольшие выходы термобитума получают при высокой температуре ( $380^{\circ}$ ) и коротком периоде нагрева. При более низких температурах битуминизации выход термобитума понижается, так как увеличивается удельное значение летучих продуктов.
3. Элементарный состав термобитума не зависит от температуры образования термобитума, а от глубины термоллиза. Первичный, полученный при низкой степени термоллиза, термобитум содержит приблизительно 82% С, 10% Н и 7% О. С углублением процесса содер-

- жание углерода повышается, а содержание водорода и кислорода понижается.
4. В случае термоллиза керогена при низких температурах разрыв связей в макромолекуле протекает с определенной селективностью. При длительной битуминизации кислородных связей разрывается относительно больше, и вследствие этого получается термобитум с низшим содержанием кислорода.
  5. Показано, что термобитум состоит из соединений, весьма отличающихся как по молекулярному весу, так и по химическому составу. Средний молекулярный вес термобитумов зависит от условий битуминизации. В начальной фазе процесса получают термобитум с молекулярным весом в пределах 600—700, дальше средний молекулярный вес термобитума увеличивается выше 1000 и с углублением условий битуминизации падает снова до 600.
  6. Термобитум состоит из содержащих ароматические кольца структурных звеньев со средним молекулярным весом в пределах 400—500 и соединенных друг с другом кислородными мостиками.
  7. Показано, что при расщеплении термобитумов иодистоводородной кислотой полного восстановления ароматических ядер не протекает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Пуксов, Диссертация Тартуского университета 1929 г.
2. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Ленгостоптехиздат 1947 г., стр. 207—215.
3. K. L u t s, Der estländ. Brennschiefer Kukersit, Tallinn, 1933.
4. А. Я. А ар н а, Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца, Труды ТПИ № 57, 1954.
5. Н. М. Қ а р а в а е в, И. М. В е н е р, Труды Института горючих ископаемых АН СССР, т. II, 285, 1950.
6. В. Я. М и х к е л ь с о н, Журн. анал. хим. 9, стр. 22 (1954).
7. Х. Т. Р а у д с е п п, Известия АН ЭССР, ОТН № 3, 130 (1954).
8. А. Я. А ар н а, см. настоящий сборник, стр. 65.
9. К. В а н - Н е с и Х. В а н - В е с т е н, Состав масляных фракций нефти и их анализ, ИЛ, 1954, стр. 331—339.
10. Химия твердого топлива. Сб. II под ред. Н. М. Қ а р а в а е в а, ИЛ, 1951, стр. 13—17.
11. D. W. v a n K r e v e l e n, Brennstoff-Chemie, 33, 260—268 (1952).

## О ДИНАМИКЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

В одной нашей работе [1] было показано, что фракционный и химический групповой состав сланцевой смолы зависит от температуры разложения горючего сланца. Кероген прибалтийского горючего сланца содержит различные химические функциональные группы и химические связи [2], поведение которых должно быть различно при термическом разложении керогена. Следует ожидать, что в первой стадии термического разложения керогена происходит разрыв менее устойчивых сернистых и кислородных связей, в результате чего летучие продукты обогащаются сернистыми и кислородными соединениями. Однако вопрос выделения летучих веществ при определенной температуре разложения керогена до сих пор изучен весьма мало. Отсутствуют и качественные результаты исследования о динамике выделения летучих веществ при заданной температуре. Целью нашего исследования было уточнение этого вопроса для углубления наших знаний о природе механизма термического разложения и химического строения керогена прибалтийского горючего сланца.

### Экспериментальная часть

Опыты термического разложения горючего сланца проводились в массивной стальной реторте с электрическим обогревом. Регулирование температуры проводилось при помощи термоэлементов и чувствительного терморегулятора. Параллельным включением трех термодпар, помещенных в верхней, средней и нижней части реторты, достигалось регулирование средней температуры реторты с точностью в  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Для каждого опыта брали 150,0 г сланца. Продукты разложения отводились из отводной трубы и конденсировались при температуре  $+10^\circ\text{C}$ . Газы собирались в толстостенные резиновые баллоны (для избежания растворения углекислоты и сероводорода). Выход газа определялся по объему и удельному весу, конденсат собирался в градуированные приемники, и его

количество определялось взвешиванием на аналитических весах.

Для опытов применялся сланцевый концентрат, полученный центрифугированием рядового сланца в растворе хлористого кальция. Сланец кислотами не обрабатывался. Концентрат сланца имел следующий состав:

гигроскопическая влага	— 1,21%
зола	— 14,60%
минеральная углекислота	— 1,92%
органическая масса	— 83,48%

Элементарный состав органической массы:

C — 76,83%, H — 9,53%, S — 1,01%, N — 0,35%, O + Cl — 12,28%.

Газ термического разложения анализировался в аппарате ВТИ. Для смолы определялся элементарный состав, содержание фенолов объемным способом, содержание гидроксильной группы методом ацелирования, содержание карбонильной группы оксимированием при помощи солянокислого гидросиламина.

Пробы смолы, реакционной воды и газа были отобраны при различных степенях разложения керогена. Под термином «степень разложения» мы понимаем выход летучих веществ, выраженный в весовых процентах на органическую массу. Пробы газа и смолы таким образом являются дифференциальными пробами и характеризуют качество продуктов термического разложения со степенью разложения  $x_1$  до  $x_2$ ,  $x_2$  до  $x_3$  и т. д.

Общий баланс термического разложения горючего сланца приводится в таблице 1.

Таблица 1

Выход продуктов термического разложения горючего сланца

Продолжительность опыта в часах	Выход на органическую массу				
	Смола, в %	Вода, в %	Газ, в л/100 г	Газ, в %	Всего, в %
1	2	3	4	5	6
	Температура 275°C				
23	0,44	0,34	0,190	0,27	1,05
360	5,42	2,06	0,629	0,90	8,38
577	8,32	2,63	0,748	1,07	12,02

1	2	3	4	5	6
Температура 300°C					
20	1,61	1,52	0,80	1,42	4,55
50	4,72	2,16	1,21	1,89	8,77
99	9,65	3,57	1,50	2,22	14,44
166	13,30	2,89	1,60	2,35	18,54
262	17,30	3,08	1,73	2,49	22,87
387	21,62	3,27	1,90	2,78	27,67
Температура 325°C					
5	4,43	2,16	1,42	2,30	8,89
8	7,56	2,36	1,81	2,94	12,86
25	16,26	2,91	2,48	4,04	23,21
52	23,09	3,31	2,84	4,63	31,03
74	26,80	3,42	3,03	4,95	35,17
123	32,99	3,58	3,34	5,44	42,01
170	37,55	3,70	3,53	5,72	46,97
Температура 350°C					
0,6	5,04	2,22	1,71	2,77	10,03
1,5	11,56	2,60	2,56	4,15	18,31
3,5	18,81	2,87	3,34	5,00	26,68
7,0	24,61	3,08	3,89	5,82	33,51
12,0	30,55	3,22	4,67	7,01	40,78
24,0	40,60	3,52	5,56	8,36	52,48
48,0	49,63	3,71	6,46	9,61	62,95
79,0	52,70	3,90	7,25	10,31	66,91

В следующих таблицах 2, 3, 4 и 5 приводятся результаты анализов смолы.

Таблица 2

Характеристика смолы разложения сланца при 275°C

Характеристика смолы	Продолжительность опыта в часах		
	23	360	577
Степень разложения керогена, в %	1,05	8,38	12,02
Удельный вес при 20°C	0,8553	0,8694	—
Показатель преломления при 20°C	1,4755	1,4814	—
Содержание фенолов, в %	—	12,1	15,3
Карбонильное число, моли/100 г	0,157	0,122	0,102
Гидроксильное число, моли/100 г	0,085	0,091	0,134
Элементарный состав в %:			
С	81,21	—	—
Н	11,64	—	—
S	1,34	0,94	—
O	5,81	—	—
Соотношение С : Н	6,98	—	—

Характеристика смолы разложения сланца при 300°C

Характеристика смолы	Продолжительность опыта в часах					
	20	50	99	166	262	387
Степень разложения керогена, в % . . . . .	4,55	8,77	14,44	18,54	22,87	27,67
Выход дифференцированной пробы смолы на органическую массу, в % . . . . .	1,61	3,11	4,93	3,65	4,00	4,32
Удельный вес при 20°C . . . . .	0,8500	0,8637	0,8634	0,9149	0,8888	—
Показатель преломления при 20°C . . . . .	1,4570	1,4741	1,4730	1,4819	1,4911	—
Содержание фенолов, в % . . . . .	7,4	12,5	14,6	15,1	17,1	21,1
Карбонильное число, моли/100 г . . . . .	0,195	0,119	0,089	0,073	0,085	0,070
Гидроксильное число, моли/100 г . . . . .	0,087	0,098	0,147	0,153	0,171	0,177
Элементарный состав в %:						
С . . . . .	81,35	81,07	80,69	81,35	82,81	—
Н . . . . .	11,92	11,80	11,78	11,84	11,63	—
S . . . . .	1,92	1,71	0,99	0,83	0,62	0,54
O . . . . .	4,81	5,42	6,54	5,98	4,94	—
Соотношение С : Н . . . . .	6,82	6,87	6,85	6,87	7,12	—

Характеристика смолы разложения сланца при 325°C

Характеристика смолы	Продолжительность опыта в часах							
	5	8	25	52	74	123	170	
Степень разложения керогена, в %	8,89	12,86	23,21	31,03	35,17	42,01	46,97	
Выход дифференцированной пробы смолы на органическую массу, в %	4,43	3,13	8,70	6,83	3,71	6,19	4,56	
Удельный вес при 20°C	0,8860	0,9007	0,8866	0,8954	0,9021	0,8965	0,8953	
Показатель преломления при 20°C	1,4865	1,4910	1,4874	1,4914	1,4989	1,4982	1,4990	
Содержание фенолов, в %	11,6	19,4	18,7	22,3	24,5	22,0	21,0	
Карбонильное число, моли/100 г	0,130	0,094	0,084	0,074	0,046	0,047	0,043	
Гидроксильное число, моли/100 г	0,152	0,236	0,192	0,188	0,188	0,160	0,147	
Элементарный состав в %:								
С	81,41	80,76	82,15	82,43	82,87	83,79	83,79	
Н	11,62	11,63	11,61	11,67	11,57	11,61	11,70	
С	1,76	1,36	0,93	0,67	0,49	0,45	0,36	
О	5,21	6,25	5,31	5,23	5,07	4,15	4,15	
Соотношение С : Н	7,01	6,94	7,08	7,06	7,16	7,22	7,16	

## Характеристика смолы разложения сланца при 350°C

Характеристика смолы	Продолжительность опыта в часах								
	0,6	1,5	3,5	7	12	24	48	79	
Степень разложения керогена, в % . . . . .	10,03	18,31	26,68	33,51	40,78	52,48	62,95	66,91	
Выход дифференцированной пробы смолы на органическую массу, в % . . . . .	5,04	6,52	7,25	5,80	5,94	10,05	9,03	3,07	
Показатель преломления, 20°C . . . . .	1,4960	1,5007	1,5000	1,5008	1,5010	1,5062	1,5068	1,5231	
Содержание фенолов, в % . . . . .	19,7	26,7	28,9	28,1	27,7	28,2	26,3	—	
Карбонильное число, моли/100 г . . . . .	0,175	0,083	0,066	0,056	0,048	0,039	0,032	0,030	
Гидроксильное число, моли/100 г . . . . .	0,176	0,266	0,271	0,197	0,199	0,177	0,157	0,132	
Элементарный состав в %:									
С . . . . .	80,63	81,93	82,49	82,71	83,07	83,56	84,12	84,80	
Н . . . . .	11,30	11,27	11,40	11,41	11,44	11,46	11,39	11,33	
С . . . . .	1,70	1,13	0,87	0,68	0,53	0,51	0,30	0,27	
О . . . . .	6,37	5,67	5,24	5,20	4,96	4,47	4,19	3,60	
Соотношение С : Н . . . . .	7,14	7,27	7,24	7,25	7,26	7,29	7,39	7,48	

Результаты газовых анализов приводятся в таблицах 6, 7, 8 и 9.

Таблица 6

Характеристика газов разложения сланца при 275°C

Показатели	Продолжительность опыта в часах	
	142	360
Степень разложения керогена, в %	4,06	4,38
Дифференцированное количество газа, л/100 г	0,473	0,156
Состав газа в %: CO <sub>2</sub>	16,74	23,00
H <sub>2</sub> S	1,54	0,31
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,42	3,01
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,98	1,23
CO	6,39	1,88
H <sub>2</sub>	20,49	10,53
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	50,44	60,04

Таблица 7

Характеристика газов разложения сланца при 300°C

Показатели	Продолжительность опыта в часах				
	20	50	99	262	387
Степень разложения керогена, в %	4,55	8,77	14,44	22,87	27,67
Дифференцированное количество газа, л/100 г	0,80	0,41	0,29	0,23	0,17
Состав газа в %: CO <sub>2</sub>	35,41	23,46	8,37	13,57	7,25
H <sub>2</sub> S	9,94	6,63	4,41	2,00	1,02
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	3,79	5,95	5,42	2,54	1,80
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,30	1,92	1,88	1,18	0,75
CO	2,54	1,80	1,59	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	19,98	18,64	12,56	12,69	11,40
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	27,04	41,60	65,77	68,02	77,78

Характеристика газов разложения сланца при 325°C

Показатели	Продолжительность опыта в часах				
	5	8	25	74	170
Степень разложения керогена, в % . . . . .	8,89	12,86	23,21	35,17	46,97
Дифференцированное количе- ство газа, л/100 г . . . . .	1,42	0,39	0,67	0,55	0,50
Состав газа в %: CO <sub>2</sub> . . . . .	29,05	45,05	16,77	12,05	13,12
H <sub>2</sub> S . . . . .	25,90	16,63	8,39	2,50	1,50
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . .	6,95	4,30	8,66	3,96	4,82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	1,36	1,34	2,92	2,73	2,10
CO . . . . .	1,30	1,00	0,92	0,65	0,16
H <sub>2</sub> . . . . .	12,04	6,41	12,66	13,18	12,29
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> . . . . .	23,40	26,27	49,68	64,93	66,01

Таблица 9

Характеристика газов разложения сланца при 350°C

Показатели	Продолжительность опыта в часах				
	0,6	1,5	3,5	12	79
Степень разложения керогена, в % . . . . .	10,03	18,31	26,68	40,78	66,91
Дифференцированное количе- ство газа, л/100 г . . . . .	1,71	0,85	0,78	1,33	2,36
Состав газа в %: CO <sub>2</sub> . . . . .	28,89	22,88	22,64	7,42	5,69
H <sub>2</sub> S . . . . .	26,36	20,50	9,95	3,74	1,00
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . .	8,66	11,36	15,47	4,85	5,05
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	1,77	2,27	3,48	3,23	3,23
CO . . . . .	0,05	0,32	0,89	0,65	0,79
H <sub>2</sub> . . . . .	10,50	10,60	6,55	13,42	20,77
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> . . . . .	23,83	32,07	41,02	66,69	63,47

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать ряд интересных заключений о механизме термического разложения керогена. На рис. 1 приводится выход смолы в зависимости от температуры и степени разложения керогена. Как видно из этих данных при одинаковой степени разложения керогена выход смолы будет большим при более низких температурах. Это объясняется, вероятно, протеканием вторичных реакций при повышенной температуре, в результате чего часть смолы превращается в газы.

На рисунке 2 приводятся данные об изменении состава смолы в зависимости от степени разложения керогена. В начальной стадии разложения керогена образуется смола с высоким содержанием серы. Очевидно, в начальной стадии разложения керогена происходит разрыв более лабильных углерод-сернистых связей, следовательно, и образование сернистых соединений в большем количестве. По мере углубления разложения керогена, содержание серы в смоле непрерывно падает. Содержание кислорода в смоле имеет максимум при всех температурах и при степени разложения керогена 15—20%. Образование сравнительно резкого максимума содержания кислорода очень интересно и объясняется образованием определенной категории соединений с высоким содержанием кислорода. На рис. 3 показано изменение содержания карбонильной и гидроксильной групп в смоле в зависимости от степени разложения керогена. Из этих данных видно, что содержание гидроксильной группы в смоле также проходит через максимумы, совпадающие с максимумами общего кислорода. Так как содержание карбонильных групп постепенно падает, максимум в содержании кислорода объясняется наличием только гидроксильного кислорода.

Если  $\Phi$  общее содержание фенолов в пробе,  $M$  — средний молекулярный вес фенола в %,  $OH$  — содержание гидроксильной группы в молях/100 г, тогда среднее число гидроксильных групп в молекуле фенола можно выразить следующим образом:

$$n = \frac{OH \cdot M}{\Phi}$$

Молекулярный вес фенолов отдельных проб не определялся, поэтому мы его принимаем равным 170.

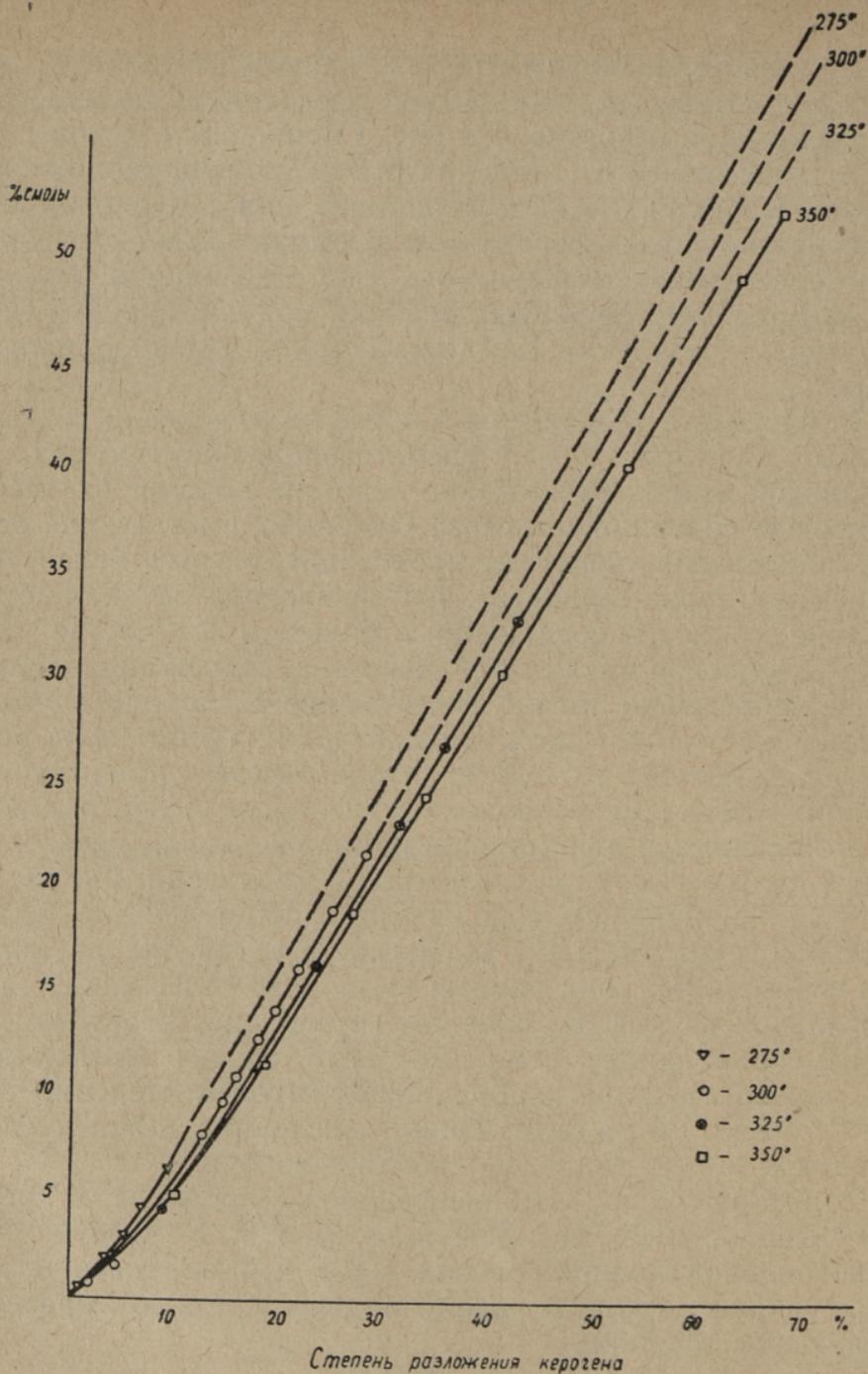


Рис. 1. Выделение смолы в зависимости от степени разложения керогена.

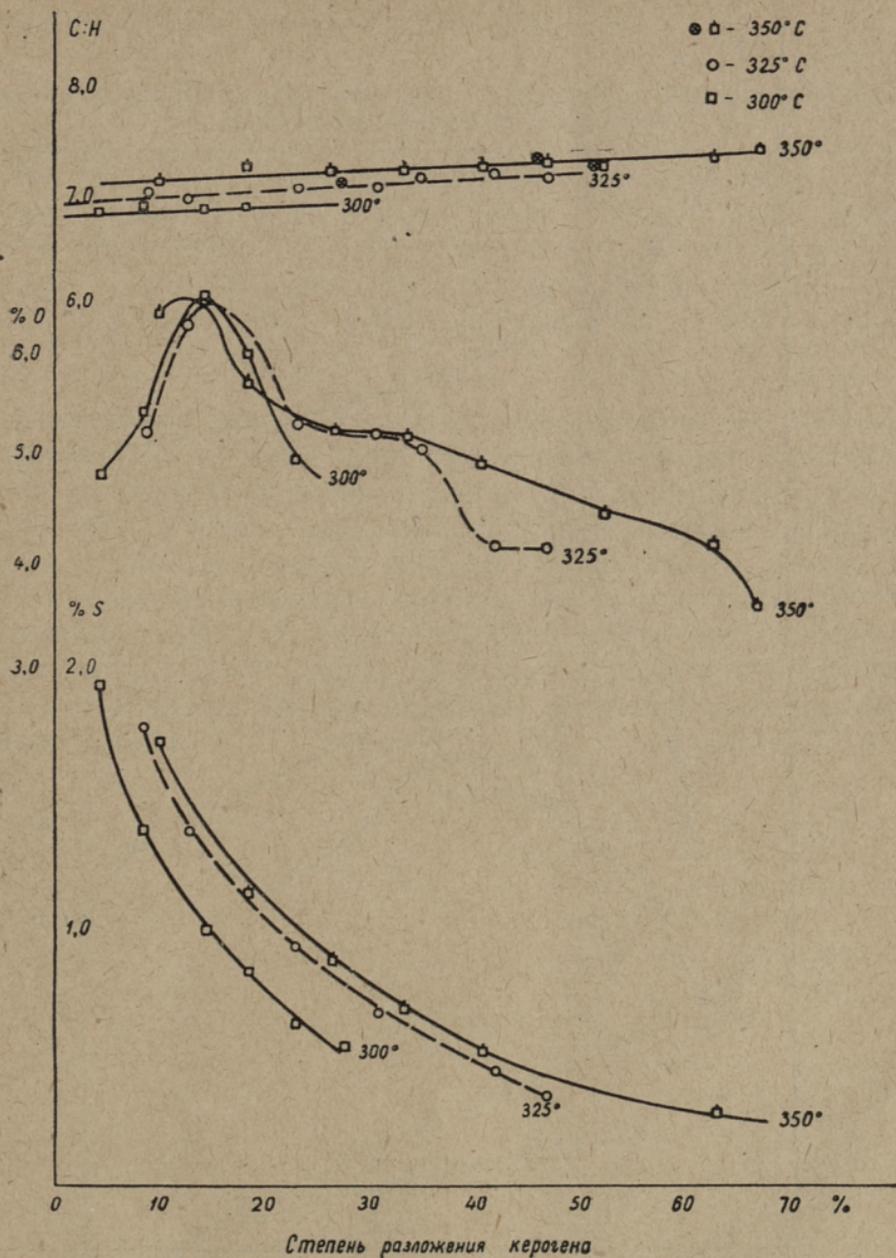


Рис. 2. Зависимость химического состава сланцевой смолы от степени разложения керогена и температуры реакции.

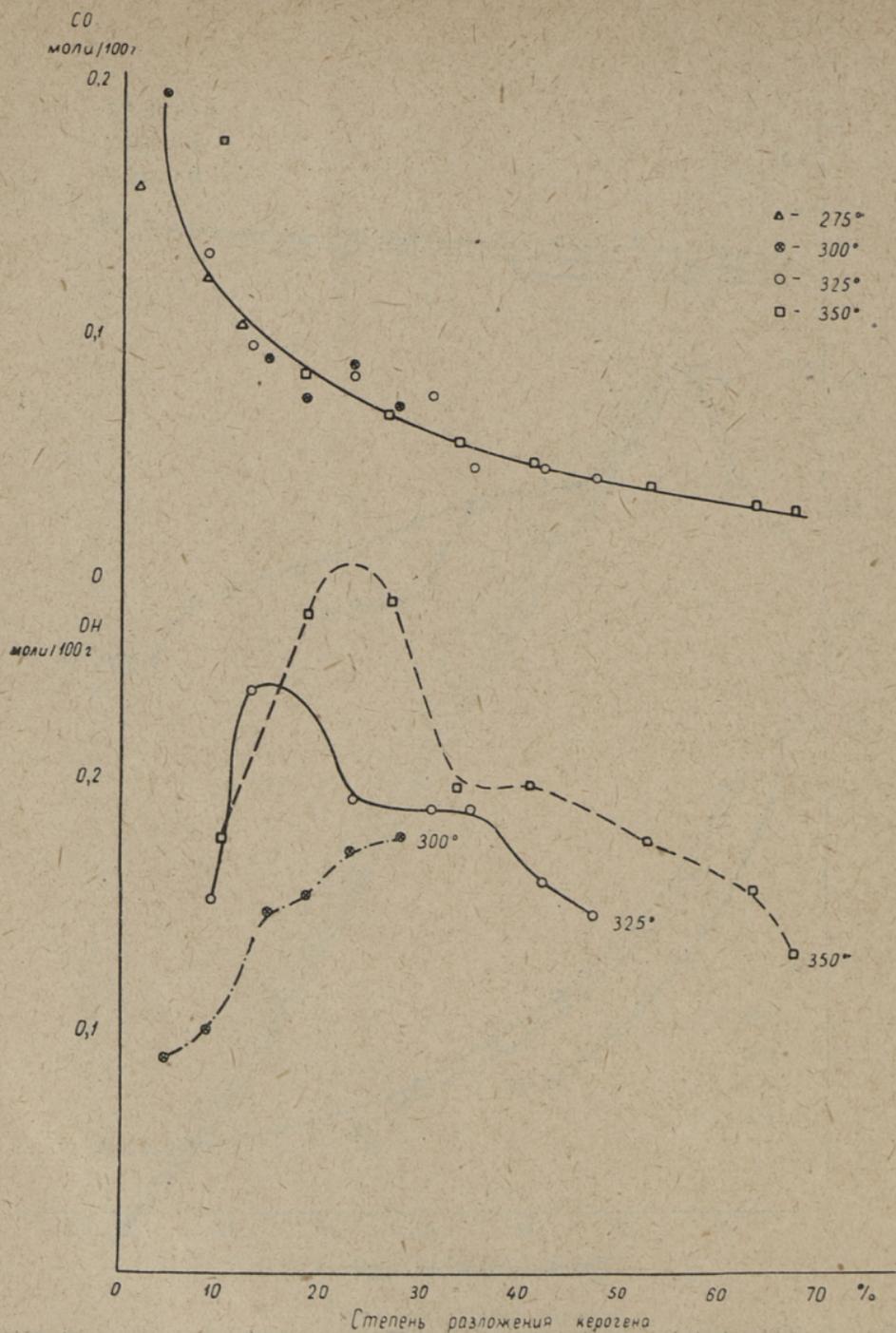


Рис. 3. Динамика образования карбонильной и гидроксильной групп сланцевой смолы.

В таблице 10 приводятся данные относительно содержания фенольных гидроксильных групп, рассчитанные по вышеуказанной приближенной формуле.

Таблица 10

Среднее число гидроксильных групп в молекулах фенолов проб смолы разложения керогена при 350°C

	Степень разложения керогена в %						
	10,03	18,31	26,68	33,51	40,78	52,48	62,95
ОН	0,176	0,266	0,271	0,197	0,199	0,177	0,157
Ф	19,7	26,7	28,9	28,1	27,7	28,2	26,3
п	1,5	1,7	1,6	1,2	1,2	1,1	1,0

Хотя такой расчет не может претендовать на большую точность, он все-таки дает общее направление качественного изменения фенолов. Максимум в содержании кислорода объясняется выделением многоатомных фенолов. Образование фенольных гидроксильных групп в начальной стадии разложения керогена безусловно связано со строением керогена. Надо полагать, что фенольная структура имеется уже в керогене и уже при низкотемпературном разложении эти группировки образуют фенолы сланцевой смолы.

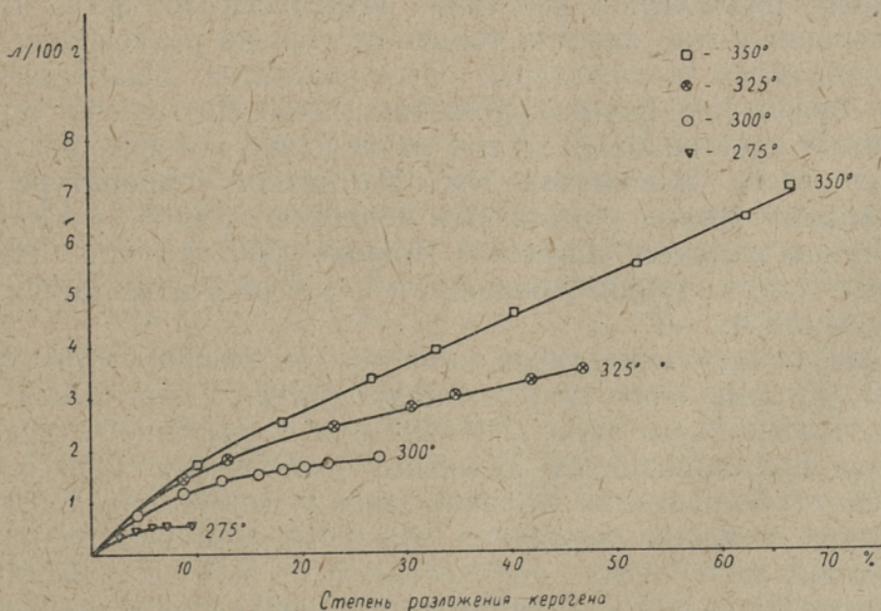


Рис. 4. Выделение газа в зависимости от степени разложения керогена и температуры реакции.

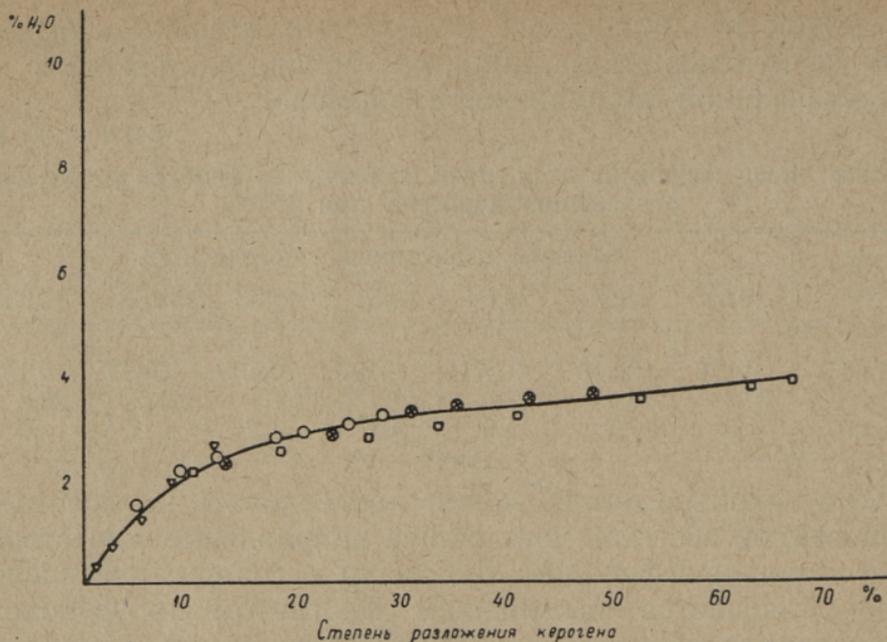


Рис. 5. Выделение воды в зависимости от степени разложения керогена и температуры реакции.

На рис. 4 приводятся данные, касающиеся выделения газов и реакционной воды в зависимости от температуры и степени разложения керогена. Интересен тот факт, что выделение воды зависит только от степени разложения и не зависит от температуры. Этот результат показывает, что образование воды разложения происходит за счет термически неустойчивых групп, разложение которых достигает своего максимума уже при низкой температуре и начальной стадии разложения керогена. Такой группой, очевидно, является спиртовая гидроксильная группа. Наличие таких групп доказано и в другой статье данного сборника [2].

График выделения газов является дополнением к рисунку 1. Данные этого графика подтверждают наш вывод о том, что снижение выхода смолы при повышенной температуре при одинаковых степенях разложения керогена связано с большим выделением газов в этих условиях. Для анализа динамики выделения отдельных компонентов газа целесообразно знать количественные выходы каждого компонента газа с начала опыта до определенной степени разложения керогена. Такие данные приводятся в таблице 11.

## Динамика выделения газов при термическом разложении керогена

Температура °С	Степень разложения керогена в %	Выделение газов с начала опыта мл/100 г керогена					
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>
275	4,06	79	7	21	30	97	239
	8,38	115	8	28	33	113	333
300	4,55	283	80	41	20	160	216
	8,77	379	107	73	27	236	387
	14,44	403	120	94	32	273	578
	22,87	434	124	103	32	302	735
	27,67	446	126	107	32	321	867
325	8,89	413	368	118	18	171	331
	12,86	590	433	140	22	196	433
	23,21	702	487	214	26	281	766
	35,17	768	500	251	30	354	1128
	46,97	834	508	286	31	418	1458
350	10,03	494	450	178	1	180	408
	18,31	689	624	294	4	270	680
	26,68	866	702	442	11	321	1000
	40,78	965	752	540	20	397	1888
	66,91	1099	776	735	39	887	3386

Согласно этим данным, динамику выделения газов можно разбить на две категории. К первой категории относятся такие газы, количество которых зависит от температуры и степени разложения керогена, т. е. углекислый газ, сероводород и непредельные углеводородные газы. Количество газов второй категории зависит только от степени разложения керогена и мало зависит от температуры реакции. Сюда относятся водород и частично углеводородные газы метанового ряда. Очень интересным моментом является независимость количества водорода от температуры разложения. Известно, что водород появляется в газах разложения керогена уже ниже 200°С [3]. Отсюда можно сделать заключение, что в керогене имеются группы, от которых уже в мягких условиях отщепляются водородные атомы. Понятно, что при более высоких температурах разложения керогена и в результате вторичных реакций выделяется дополнительное количество водорода. Однако

такое выделение водорода происходит при температуре выше  $350^{\circ}\text{C}$ .

Образование углеводородных газов метанового ряда надо рассматривать как процесс перераспределения водорода. Ни одна реакция термического разложения органического вещества не может дать предельного углеводорода без обеднения остатка водородом. Так как выделение предельных углеводородных газов сильно возрастает в температурном интервале  $325\text{—}350^{\circ}\text{C}$ , то можно ожидать, что здесь наблюдается резкое увеличение непредельных углеводородов в смоле, а также дегидрирование остатка. Этот вывод полностью согласуется с нашими прежними исследованиями [1].

Приведенные в данной работе результаты исследования показывают, что количество и качество летучих продуктов разложения керогена зависит от глубины разложения керогена и температуры реакции. Свойства сланцевой смолы и газов непрерывно меняются на всем протяжении выделения летучих веществ. Понятно, что параллельно с этими изменениями происходит и изменение термобитума и полукокса. Мы можем также подтвердить, что глубокий фенольный характер сланцевой смолы объясняется не условиями полукоксования, а является результатом специфики строения керогена прибалтийского сланца.

## ВЫВОДЫ

1. В данной работе исследована динамика выделения смолы, газов и воды при термическом разложении сланца в температурном интервале  $275\text{—}350^{\circ}\text{C}$ .
2. Показано, что при одинаковых степенях разложения керогена при высоких температурах образуется больше газа и меньше смолы.
3. Показано, что в начальной стадии разложения керогена образуется смола с высоким содержанием серы. Содержание кислорода в смоле имеет максимум при степени разложения керогена  $15\text{—}20\%$ . Образование такого максимума объясняется выделением двухатомных фенолов.
4. Показано, что выделение воды разложения керогена зависит от степени разложения керогена и не зависит от температуры реакции. На основании этого высказы-

но предположение, что пирогенетическая вода образуется в начальной стадии разложения керогена за счет нестабильных спиртовых гидроксильных групп.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. А р н а, Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца, Труды ТПИ № 57 1954 г., стр. 32—44.
  2. А. Я. А р н а, Э. Т. Л и п п м а а, см. настоящий сборник, стр. 3.
  3. Т. Е. А л у м я э, Окисление горючего сланца молекулярным кислородом, Диссертация ТПИ 1954 г.
-

## О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ ПРИБАЛТИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

В настоящее время имеется уже достаточно много удовлетворительных данных относительно химического группового состава бензиновой, а также дизельной фракций сланцевой смолы [1, 2, 3]. Вместе с тем мы имеем еще очень мало сведений о фракциях, кипящих выше  $300^{\circ}\text{C}$  и образующих основную массу сланцевой смолы [4, 5]. Это вполне понятно, так как, учитывая число возможных изомеров соединений с более высоким молекулярным весом, идентификация высших соединений оказывается почти невозможной. Однако на уровне наших современных знаний по выделению и использованию индивидуальных соединений эта задача имеет с практической точки зрения вторичное значение.

Важно знать групповой состав углеводородов и других органических соединений или количество функциональных групп, так как выделение и исследование групп вещества с одинаковыми свойствами проще, чем выделение отдельных индивидуальных соединений.

В исследовании химического состава средних и тяжелых фракций сланцевой смолы первым этапом является разделение этих смол по химическим свойствам на отдельные группы. Далее имеется возможность исследовать эти группы с помощью специфической методики [6], приспособленной для каждой группы.

С точки зрения определения и разделения сложных смесей по групповому составу в современной методике исследования смолы первое место заняли адсорбционные методы силикагелем, флорозилем и окисью алюминия. Благодаря наличию метода адсорбционного анализа оказывается возможным разрешить также вопрос, касающийся группового состава более тяжелых фракций сланцевой смолы.

При исследовании бензиновых фракций единственной, отвечающей современному уровню науки, методикой анализа является спектральный анализ. Спектрально-аналитическое исследование тяжелых смол пока еще ограничи-

вается из-за малого количества необходимых спектрально-аналитических эталонов для соединений с высокими температурами кипения.

Ясно, конечно, что указанные физико-химические методы более приемлемы и позволяют более объективно анализировать сланцевую смолу, чем чисто химические методы. Однако здесь нельзя обойти некоторые недостатки метода хроматографического анализа, которые выявляются при анализе тяжелых фракций сланцевой смолы. Соединение со сравнительно высоким молекулярным весом может содержать в молекуле одновременно ароматические и нафтеновые ядра, олефиновые двойные связи, парафиновые боковые цепи и гетероатомы, т. е. кислород и серу. Понятно, что при адсорбционном анализе такое сложное соединение поглощается только на одном определенном месте в колонне и зависит от характера превалирующей функциональной группы.

Еще сложнее положение в части кислородных соединений тяжелых фракций смолы, так как в настоящее время нет никаких данных о селективности разделения кислородсодержащих соединений от ароматических углеводородов. Кроме того, отсутствуют подходящие методы определения олефиновых двойных связей в кислородных соединениях. Обычные методы определения непредельных соединений здесь непригодны.

Таким образом, из вышесказанного следует, что современная методика, используемая при анализе тяжелых фракций сланцевой смолы, оставляет весьма большой пробел, а именно, в части определения действительного содержания олефиновых, ароматических и кислородных соединений.

### Использованная методика исследования и результаты анализа

В качестве исходного вещества применялась средняя смола генераторов комбината «Кохтла-Ярве», характеристика которой приводится ниже:

1. Удельный вес  $d^{20}$  — 0.994
2. Пределы кипения:

Начало кипения . . . . .	150°
10% выкипает до . . . . .	242°
20%     "     " . . . . .	277°
50%     "     " . . . . .	355°

3. Элементарный состав в %:

C	—	83.40
H	—	9.48
S	—	0.82
N+O	—	6.30

Смола обесфеноливалась 10% водным раствором NaOH и дистиллировалась на фракции в вакууме при 3 мм рт. ст. Характеристика взятых для хроматографирования фракций приводится в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика исходных фракций

Пределы кипения фракций при 3 мм рт. ст.	Выход фракции на исходную смолу в %	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Показатель преломления $n_D^{20}$	Элементарный состав в %		
				C	H	O+S+N
127—136	2.05	0.8813	1.4962	85.7	11.65	2.65
153—164	2.15	0.9285	1.5160	85.3	10.85	3.85
164—183	2.20	0.9494	1.5307	85.0	10.65	4.35
203—217	1.32	0.9796	1.5461	84.4	10.14	5.46
250—275 (10 мм рт. ст.)	5.82	1.0310	1.5725	83.0	9.44	7.56

В настоящей работе использовался метод хроматографического анализа, разработанный Б. И. Меером и А. Ф. Форцайтом [7] и дополненный В. Э. Кэди [8], М. В. Проиной и др. Указанный метод был разработан для определения ароматических углеводов в нефтяных фракциях. Однако, как показывают результаты настоящей работы, этот метод в основных чертах может быть применен также и для исследования тяжелых фракций сланцевой смолы.

При анализе пользовались силикагельными колоннами с внутренним диаметром 35 мм и длиной 150 см. Нижняя часть колонны была оформлена в виде капиллярной трубки, к которой приставлялся приемник. При хроматографировании давлением не пользовались.

Измерение показателя преломления производилось рефрактометром типа Аббэ.

Определение удельного веса полученных хроматографических фракций производилось в ультратермостате пикнометрами в 1 и 2 мл.

Силикагель ШСК (дисперсность силикагеля 28—200 меш) высушивался 2—6 часов в термостате при 120—150°. В колонны засыпался 1 кг силикагеля. Весовое соотношение смолы и силикагеля в опытах составляло 1 : 10. В качестве вытеснителя использовались петролейный эфир с пределами кипения 40—90°, смесь бензола и петролейного эфира с  $n_D^{20}$  — 1,43, чистый бензол и ацетон.

В начале применения очередного растворителя, когда концентрация исследуемого вещества в растворителе была наибольшей, фракции из колонны отбирались по 100—200 мл, позднее в больших количествах.

Отгонка растворителя производилась на металлической бане, остатки растворителя удалялись из фракции в вакууме. Вытеснение петролейным эфиром заканчивали, когда количество выделяемого вещества уменьшалось до минимума. Таким же образом проводили экстракцию смесью бензола и петролейного эфира, чистым бензолом и, наконец, ацетоном.

Для иллюстрации на рисунке 1 приводится хроматограмма фракции 127—136° (3 мм рт. ст.). На основании хроматограмм фракций составлена таблица относительно группового состава тяжелых фракций сланцевой смолы.

Таблица 2

Групповой состав тяжелых фракций обесфеноленной сланцевой смолы

Пределы кипения фракций в вакууме при давлении 3 мм рт. ст.	127—136°	153—164°	164—183°	203—217°	250—275° (10 мм рт. ст.)
Групповой состав:					
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	11	10	7	5	0,8
Непредельные углеводороды	23	18	7	3	0,9
Ароматические углеводороды	40	42	40	39	34
Кислородные соединения	26	30	46	53	64

На основании вышеприведенных данных следует выдвинуть следующие положения:

Содержание парафиновых и нефтяных углеводородов понижается с повышением температуры кипения фракций и падает почти до нуля при выше  $400^{\circ}$ . Аналогичное явление наблюдается также и в случае олефинов. Содержание олефинов в пределах кипения исследуемых фракций уменьшается с 23-х процентов до 0,9 процента.

Содержание ароматических углеводородов остается сравнительно постоянным. Основная масса ароматических соединений в этом температурном интервале состоит из многоядерных ароматических углеводородов. Можно предполагать также наличие соединений с нефтяно-ароматическими кольцами и олефиновыми боковыми цепями.

За счет уменьшающегося количества парафиновых, олефиновых и нефтяных углеводородов непрерывно повышается количество кислородсодержащих соединений, достигая в более тяжелых фракциях свыше 50—60%.

Рассматривая элементарный состав экстрагированных бензолом соединений (рис. 1), видим, что здесь содержание кислородных соединений возрастает слева направо. С другой стороны, учитывая, что экстракция бензолом происходит с достаточно хорошей воспроизводимостью, а также, что количество экстрагируемых бензолом соединений очень резко падает, следует предполагать, что здесь мы имеем дело с кислородными соединениями, имеющими ароматический характер. Нами еще не определено, какие кислородные функциональные группы здесь имеются.

Наличие данных о групповом составе более тяжелых фракций сланцевой смолы позволяет сделать некоторые выводы относительно химического состава сланцевой смолы в целом.

На рисунке 2 нанесены данные о групповом составе сланцевой смолы на основании работ Л. Я. Рюндаля [3], Л. И. Гуляевой [4], А. Я. Аарна и К. А. Каск [2] и автора данной статьи. На этом графике можно видеть совершенно ясную закономерность изменения группового состава сланцевой смолы в зависимости от изменения пределов кипения фракций. Содержание парафинов и олефинов

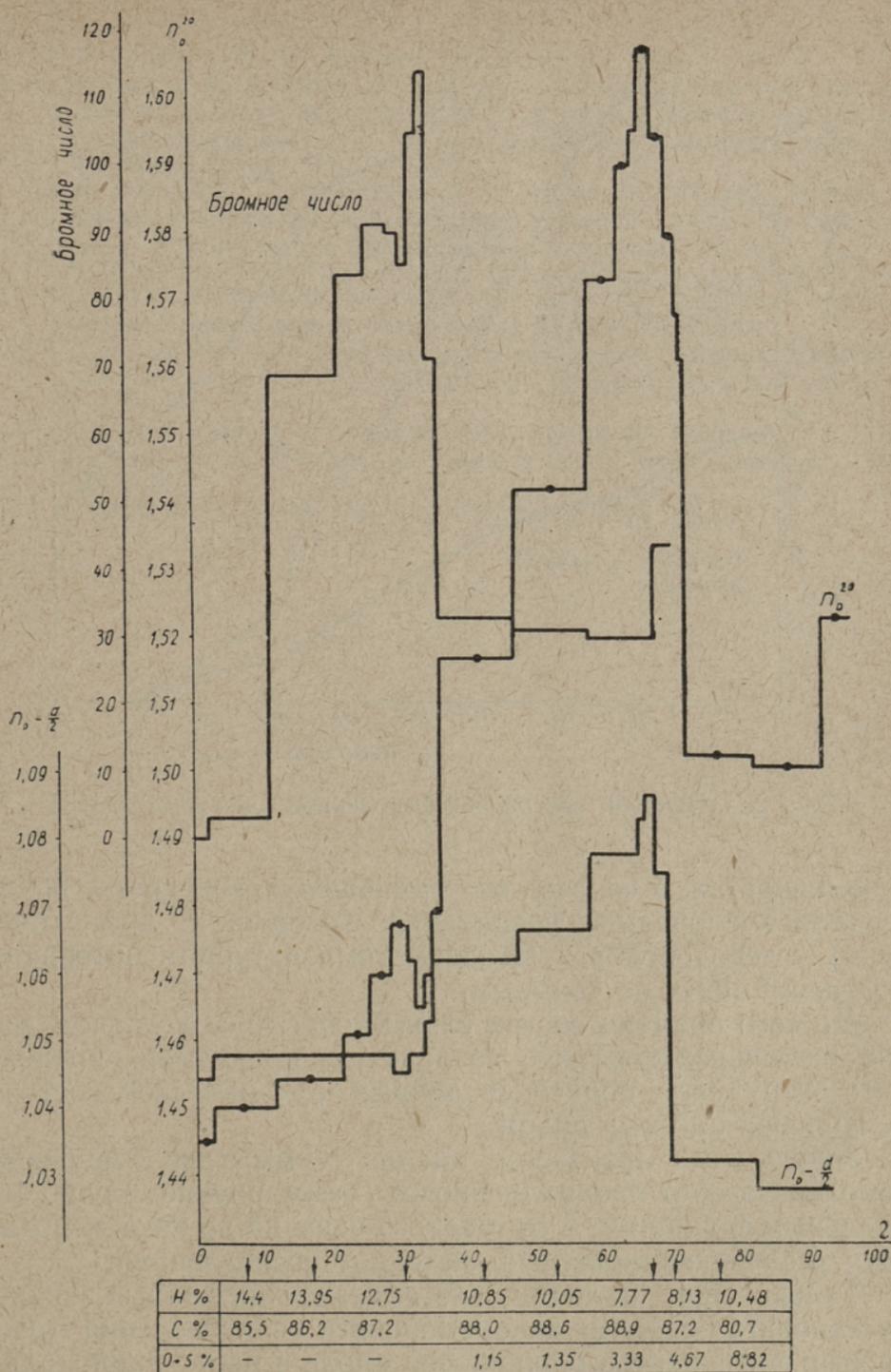


Рис. 1. Хроматограмма фракции 127—136° (3 мм рт. ст.)

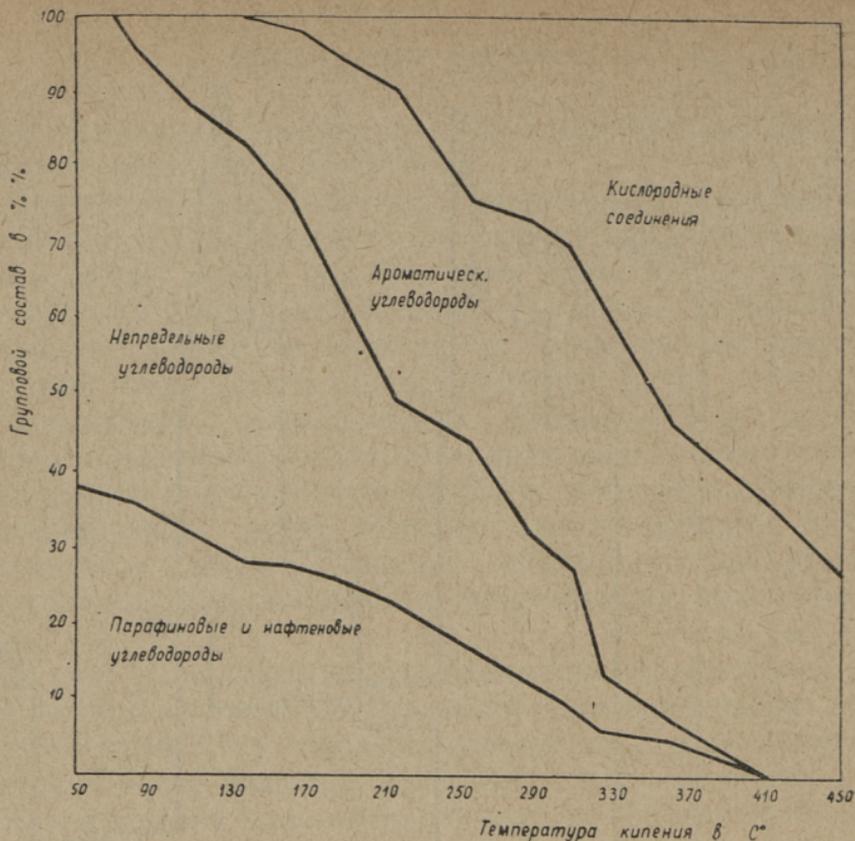


Рис. 2. Групповой состав обесфеноленной сланцевой смолы.

уменьшается, а за счет его уменьшения возрастает количество кислородных соединений. Содержание ароматических углеводородов в большом температурном интервале остается почти постоянным.

До сего времени состав сланцевой смолы исследовался на различных смолах с различными пределами кипения, что затрудняет получение данных о химическом составе сланцевой смолы в целом.

Необходимо произвести анализ суммарной сланцевой смолы. Следует проанализировать суммарную смолу по отдельным фракциям — от газового бензина до пека, используя усовершенствованную методику исследования.

Только при наличии систематических данных можно установить основные закономерности распределения групповых компонентов в сланцевой смоле и найти рациональные и научно обоснованные пути использования всех фракций сланцевой смолы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Ершов и Н. И. Зеленин, ЖПХ 20, 841 (1947).
  2. А. Я. Аарна, К. А. Каск, Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа. Труды Таллинского политехнического института № 51. Таллин (1953).
  3. Л. Я. Рюндаль, Адсорбционный хроматографический анализ сланцевого бензина вращающейся реторты. Труды Таллинского политехнического института № 52. Таллин (1954).
  4. Л. И. Гуляева, О составе средних фракций смол, получаемых из сланцев прибалтийского месторождения на основании новых методов исследования. Ленинград. ВНИИПС (1954).
  5. О. Г. Эйзен, Исследование химического состава тяжелых фракций сланцевой смолы. Таллин. Таллинский политехнический институт (1951).
  6. С. М. Mc Kinney, R. L. Hopkins, Anal. Chem. 26, 1460 (1954).
  7. В. J. Mair, A. F. Forziati, J. Research Natl. Bur. Standards. 34 435 (1945).
  8. W. E. Cady, H. S. Seelig, Ind. Eng. Chem. 44, 2636 (1952).
-

## ОБ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ В СУММАРНЫХ ФЕНОЛАХ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Мощный подъем сланцехимической промышленности, предвиденный директивами XIX съезда Коммунистической партии СС по плану развития народного хозяйства СССР заставляет обратить особое внимание на более рациональное использование продуктов переработки горючего сланца. Несмотря на то, что промышленность полукоксования сланца в нашей стране имеет более чем тридцатилетнюю историю, мы не можем говорить еще о комплексном использовании сланцевой смолы. До последнего времени квалифицированное использование, в качестве бензина, тракторного керосина, нашли лишь наиболее легкие фракции сланцевой смолы, составляющие меньше одной пятой части смолы, между тем как остальная часть используется в качестве топочного масла. До настоящего времени получение всех других продуктов из сланцевой смолы носит еще опытный характер. Производство их составляет весьма незначительную долю в выпускаемых сланцевой промышленностью продуктах.

Такая односторонность ассортимента выпускаемой продукции не может не отражаться на вопросах рентабельности сланцехимической промышленности.

С точки зрения комплексного использования продуктов переработки сланца и снижения себестоимости продукции сланцехимической промышленности мы должны рассматривать вопрос о фенолах сланцевой смолы. Сланцевая смола содержит до 30% фенолов. Следовательно, они имеют большое удельное значение в комплексном использовании сланцевой смолы. По своим химическим свойствам фенолы резко отличаются от углеводородной части смолы. Кислый характер фенолов дает возможность легко выделить их из фракции смолы. Учитывая это, мы не должны рассматривать фенолы только как побочные продукты, получаемые при переработке сланцевой смолы на жидкие топлива.

Составляя значительную часть сланцевой смолы, они могут стать многотоннажным сырьем для химической промышленности.

Вопрос производства фенолов тесно связан с использованием их в разных отраслях народного хозяйства. Вопрос использования фенолов сланцевой смолы возник уже в самом начале развития промышленности полукоксования сланцев. Тем не менее использование фенолов сланцевой смолы не нашло пока нужного разрешения. Попытки использовать фенолы в качестве сырья для пластмасс не увенчались успехом, хотя этой проблемой занимались многие исследователи. Не удалось разрешить также проблему использования фенолов в качестве сырья для лаковых смол. Лаковые смолы, полученные из фенолов сланцевой смолы, отличались темной окраской. Малая атмосфероустойчивость лаковых покрытий сильно снизила область применения сланцефенольных лаков.

Причиной трудностей использования сланцевых фенолов является их сложный химический состав, резкое отличие от фенолов каменноугольной смолы и малая изученность их состава.

Многочисленными исследователями фенолов был раскрыт только состав наиболее низкокипящей, крезольноксиленольной части суммарных фенолов, к тому же по составу резко отличающейся от последующих более высококипящих фракций. Отсутствие данных о химическом составе, отсутствие теоретической базы было препятствием при разработке методов использования фенолов сланцевой смолы. Детальное исследование состава фенолов является поэтому необходимой предпосылкой для успешной разработки методов их использования.

В Таллинском политехническом институте, начиная с 1949 г., нами проводились исследования состава фенолов смолы полукоксования сланцев. Был выяснен групповой состав суммарных фенолов. Было показано, что суммарные фенолы сланцевой смолы содержат кроме гомологов фенола, нафтолы и их гомологи, значительные количества двухатомных фенолов и фенолы, содержащие помимо гидроксильной группы еще кислородный атом с эфирной функцией. В ходе этой работы нами был идентифицирован целый ряд индивидуальных соединений, хотя мы не считали целью работы идентификацию возможно большего числа отдельных химических индивидов, так как, во всяком случае, выделенные и идентифицированные соединения не составляли бы основной массы суммарных фенолов и не могли характеризовать их состав. В настоящей

статье мы приводим данные идентификации некоторых фенолов.

По литературным данным число изолированных индивидуальных фенолов смолы полукоксования прибалтийских горючих сланцев не велико. Первые исследования фенолов были проведены П. К. Когерманом [1]. Он исследовал фенолы, выделенные из фракции  $230^{\circ}$ — $270^{\circ}$  генераторной смолы сланцеперегонного завода Кохтла-Ярве. Суммарные фенолы выделили 5% раствором щелочи и фракционировали в вакууме при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Всего было получено 17 фракций. Из первых фракций, выкипающих в пределах  $183$ — $215^{\circ}$ , определялись количественно о-, м- и п-крезолы методом нитрования и образования арилгликолевых кислот. В фракциях  $208$ — $215^{\circ}$  и  $215$ — $222^{\circ}$  ксиленолы были выделены в виде арилгликолевых кислот. Всего были идентифицированы следующие соединения: о-, м- и п-крезолы, 2,4-диметилфенол, 2,5-диметилфенол, 3,4-диметилфенол. П. К. Когерманом исследовались также фенолы подсмольной воды, где был идентифицирован пирокатехин. Д. Н. Андреевским и А. С. Чегисом [2] был определен еще 3,5-диметилфенол в смоле прибалтийских сланцев. А. С. Броун и А. С. Цейтлин [3] исследовали суммарные фенолы смолы гдовских сланцев, полученной из туннельных печей Ленинградского филиала ВНИТИ. Из фракции смолы с пределами кипения  $180$ — $240^{\circ}$  выделили фенолы трехкратной экстракцией 10% раствором едкого натра. Полученный фенолят экстрагировали эфиром для выделения нейтральных соединений. Выделенные из фенолята фенолы фракционировали до температуры  $216^{\circ}$  при атмосферном давлении, а выше  $216^{\circ}$  в вакууме в токе углекислого газа. Были идентифицированы в виде арилгликолевых кислот следующие индивидуальные соединения: о-, м- и п-крезолы, 2,4-диметилфенол, 2,5-диметилфенол, 3,4-диметилфенол, но фенола (оксibenзола) идентифицировать не удалось. В. А. Ланин, А. П. Сиверцев, С. И. Будзько и Т. А. Юрьева [4] исследовали состав фенолов подсмольных вод полукоксования гдовских сланцев. Ими был выделен 2,6-диметилгидрохинон. Позднее В. А. Ланин и Л. П. Горохомлинская [5] выделили 2,6-диметилгидрохинон из смолы полукоксования сланца. Первый член гомологического ряда фенолов,  $C_6H_5OH$ , был выделен С. Н. Ушаковым, Б. И. Ивановым и

С. И. Кирилловой [6] при исследовании фенолов бензиновой фракции генеральной смолы (по всей вероятности фенолов крекированной смолы из крекинг-цеха сланцеперегонного завода Кохтла-Ярве). Фенолы выделили углекислым газом из фенолята, полученного производственным методом при обесфеноливании бензиновой фракции, после отдувки паром нейтральных компонентов. Дальнейшей перегонкой полученных суммарных фенолов с помощью елочного дефлегматора авторы получили узкоградусные фракции. Из фракции 187—195° был выделен фенол в виде кристаллической массы. Авторы считают, что выкипающая до 227° часть суммарных фенолов содержит 1,7% оксибензола. Детально изучены фенолы, выделенные экстракцией амиловым эфиром уксусной кислоты из подсмольной воды полукоксования сланца в туннельных печах Б. И. Ивановым и Н. Ф. Шароновой [7]. Авторы идентифицировали из одноатомных фенолов фенол, о-, м- и п-крезолы, 2,4-диметилфенол и 3,4-диметилфенол. Кристаллизацией полученных двухатомных фенолов были выделены соединения с температурами плавления 137°, 147° и 156,4°. Авторы полагают, что выделенные соединения являются 4,5-, 2,4- и 2,5-диметилрезорцинами, которые имеют температуры плавления 137°, 147° и 163°.

Состав фенолов высокотемпературной смолы изучен А. С. Броуном, Е. М. Зелениной и Т. В. Сукачевой [8]. Ими были идентифицированы о-, м- и п-крезолы, 2,4-, 2,5-, 3,5-диметилфенолы и м- и п-этилфенолы.

Суммарные фенолы смолы сланцев других месторождений исследованы в меньшей степени и менее основательно. Следует отметить Е. В. Раковского и Д. Н. Андреевского [9], которые исследовали фенолы смолы кашпирских сланцев. Из исследований последнего времени можно указать на работы Р. А. Ван Метер, К. В. Бэйли, И. Р. Смиса и др. [10]. Авторы исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии фенолы легкой фракции смолы колорадского сланца, полученной при полукоксовании в реторте НТУ. Были обнаружены фенол, о-, м- и п-крезолы, о- и п-этилфенолы, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-диметилфенолы и 2,4,6-триметилфенол.

Для выделения индивидуальных фенолов мы пока не имеем общепринятых методов. Авторами использованы

весьма различные методы исследования суммарных фенолов.

Почти все без исключения исследователи фенолов использовали для выделения индивидуальных соединений и для их идентификации разработанный В. Глуудом и К. Брейером [11] метод образования арилгликолевых кислот.

При воздействии хлоруксусной кислотой на фенолы в щелочном водном или спиртовом растворе легко образуются арилгликолевые кислоты, являющиеся кристаллическими, растворяющимися в воде соединениями. Полученную из смеси нескольких фенолов смесь арилгликолевых кислот разделяют дробной кристаллизацией на чистые арилгликолевые кислоты, которые потом идентифицируют определением температур плавления, эквивалентного веса и пр.

Арилгликолевые кислоты растворяются также в различных органических растворителях, как, например, в спирте, бензоле, толуоле и т. д., что расширяет возможности очистки их дробной кристаллизацией. Тем не менее метод имеет ряд существенных недостатков, сильно снижающих его значение. Как по нашим, так и по данным других исследователей [12, 13] образование арилгликолевых кислот происходит только с выходом 50—70% от теоретического. Во многих случаях выход бывает ниже 30% от теоретического, а некоторые фенолы с трудом реагируют с хлоруксусной кислотой. Реакция образования арилгликолевых кислот сопровождается рядом побочных реакций, в которых первое место занимает гидролиз хлоруксусной кислоты. Проведенные нами исследования, с целью повышения выхода арилгликолевых кислот, реакции конденсации в растворах различных органических растворителей (этилового, пропилового спирта, ацетона и т. д.) в отсутствие воды, к сожалению не дали существенно лучших результатов. Предложено, с целью повышения выхода арилгликолевых кислот, использовать бромуксусную кислоту взамен хлоруксусной. С. С. Наметкин с сотрудниками [14] предлагает использовать взамен хлоруксусной кислоты ее амид или анид. Реакцию конденсации проводят в спиртовом растворе. Метод С. С. Наметкина дает несколько лучшие результаты и расширяет круг применения арилгликолевых кислот, но этим еще не разрешается вопрос выделения фенолов из смесей. Основным недостатком метода является трудоемкость разделения

смеси соединений дробной кристаллизацией. В большинстве случаев, арилгликолевые кислоты гомологов или изомеров имеют близкие соотношения растворимости в горячем и в холодном состоянии в различных растворителях, вследствие чего арилгликолевые кислоты выделяются в чистом виде только после многочисленных перекристаллизаций, связанных с большими потерями вещества. Кроме того, как показали наши опыты, в ряде случаев, полученные «чистые» арилгликолевые кислоты, температуры плавления которых не изменялись при повторной перекристаллизации, при микроскопическом исследовании кристаллов оказались смесями различных соединений. Выделение действительно чистых соединений удавалось в этих случаях после повторных перекристаллизаций последовательно из нескольких растворителей при постоянном микроскопическом контроле чистоты кристаллов. Поэтому применение метода имеет при выделении фенолов только ограниченное значение. Арилгликолевые кислоты, как кристаллические производные фенолов, могли бы найти применение при идентификации уже выделенных в чистом виде фенолов.

Для выделения индивидуальных фенолов использован метод образования бромпроизводных и очистки их дробной перекристаллизацией [15]. Реакция образования бромпроизводных происходит легко и количественно. Галойдные производные фенолов — кристаллические соединения, легко растворимые в органических растворителях. Однако использование метода оказалось малоэффективным вследствие незначительного различия растворимости галойдопроизводных отдельных фенолов в растворителях.

Использовано свойство фенолов образовывать солеобразные соединения с органическими основаниями. Полученные солеобразные соединения очищают дробной кристаллизацией, а потом разлагают водным раствором щелочи. Таким образом выделено в чистом виде из смеси фенолов п-крезол в виде бензидиновой соли [16], псевдокуменол в виде 1,3,5-ксилидиновой соли [17], п-этилфенол в виде анилиновой соли [18] и т. д. Метод мог бы найти более широкое применение при выделении индивидуальных фенолов из сложных смесей.

Уретаны, а также углекислые эфиры фенолов образуются с хорошим выходом. Уретаны часто используются для идентификации уже выделенных чистых фенолов. Но ис-

пользование их при разделении или выделении фенолов, как показали исследования В. И. Забавина [19], не дает желаемых результатов.

Рядом авторов [13, 17, 20, 21] для разделения крезолов и ксиленолов использован метод сульфирования и гидролиза образовавшихся сульфокислот кипячением в разбавленной серной кислоте при определенной температуре. Так можно разделить м- и п-крезолы, имеющие весьма близкие температуры кипения, так как м-крезолсульфокислоты расщепляются при температуре 120—130°, между тем как п-крезол сульфокислоты расщепляются в температурном интервале 145—160°. Аналогично можно разделить смеси ксиленолов, имеющих близкие температуры кипения и переходящих при перегонке в состав одной фракции, как, например, 2,5-диметилфенол и 2,4-диметилфенол, 3,5-диметилфенол и 3,4-диметилфенол и т. д.

Для выделения фенолов рядом авторов [17, 22—24] применен метод фракционированной экстракции определенными количествами щелочи. Метод дал в ряде случаев вполне удовлетворительные результаты, хотя в применяемом исследователями виде эффективность этого метода оказывалась невысокой. Современным вариантом разделения фракционированной экстракцией является разработанный Л. Крэйгом [25] метод противоточной распределительной экстракции. Для экстракции разработаны специальные автоматически работающие экстракторы, позволяющие провести до нескольких сот экстракций в сутки [26]. Метод использован и при исследовании фенолов [27]. Однако он имеет и ряд недостатков. Не разделяются смеси фенолов, имеющие близкие температуры кипения, например, м- и п-крезолы, м- и п-этилфенолы, 2,5-диметилфенол и 2,4-диметилфенол и т. д. Кроме того метод противоточной распределительной экстракции применим для разделения небольшого количества (десятки мг) вещества.

Хроматографический метод разделения сложных смесей, обоснованный М. И. Цветом, нашел применение и при разделении фенолов [28—31]. Однако многие фенолы располагаются в хроматограмме близко друг к другу, что затрудняет или делает невозможным их разделение (м- и п-крезолы, 2,5- и 2,4-диметилфенолы и т. д.). Для разделения фенолов использовано также хроматографическое разделение азокрасок, полученных сочета-

нием фенолов с диазосоединениями [32]. Можно полагать, что несмотря на некоторые неудачи, постигшие исследователей, хроматографический метод будет играть большую роль при исследовании фенолов.

Из современных физико-химических методов исследования, заслуживают внимания спектрометрические методы. Инфракрасная спектрометрия позволяет определить количество фенола, крезолов и ксиленолов в смесях с точностью до  $\pm 1\%$ . В настоящее время их применение ограничено отсутствием спектрометрических данных для высших фенолов, начиная с фенолов  $C_9$  [27].

При исследовании состава фенолов мы выбрали в качестве метода их разделения перегонку в вакууме с высокоэффективной колонкой. Определение физических и химических показателей отдельных узких фракций дало возможность выявить состав отдельных узких фракций и всей ширококипящей фракции суммарных фенолов. Полученные при проведении этой работы узкие фракции четкой перегонки являлись хорошими исходными продуктами для выделения индивидуальных соединений. Узкие фракции состоят из небольшого числа отдельных индивидов, поэтому можно использовать для выделения компонентов весьма простые физические и химические методы разделения, как-то, кристаллизацию, разделение с помощью растворителей, образование арилгликолевых кислот и т. д. Мы широко использовали микроскопическое исследование кристаллов, как при определении чистоты продуктов, так и при идентификации отдельных соединений. Микроскопическое исследование кристаллов позволяет во многих случаях легко определить их чистоту и надобность в перекристаллизации. В некоторых случаях микроскопическое сравнение кристаллов позволяет легко установить их идентичность.

### Экспериментальная часть

Сырые фенолы смолы туннельных печей были выделены 10% раствором щелочи из бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива. Сырые фенолы обработкой 20% раствором серной кислоты очищали от оснований. Полученные, свободные от оснований, фенолы разбавляли 1—1½-кратным объемом эфира, после чего выделяли карбоновые кислоты эквивалентным количеством

раствора едкого натра. Эфирный раствор фенолов обрабатывали при перемешивании 3 н. раствором едкого натра, содержащего 1% сульфита натрия для предотвращения окисления фенолов, в атмосфере светильного газа. После отстоя отделяли эфирный слой, содержащий нейтральные соединения. Фенолятный раствор экстрагировали еще второй и третий раз эфиром. Эфирные вытяжки, содержащие кроме нейтральных соединений фенолы, обесфеноливали 4 раза 3 н. раствором едкого натра. Полученные щелочные растворы прибавляли к исходному феноляту. Из полученного фенолята выделяли фенолы подкислением 20%-м раствором соляной кислоты. Полученные после промывки водой фенолы перегонялись в вакууме при остаточном давлении в 6 мм рт. ст. для отделения неперегоняющихся смолистых соединений. Перегонялась желто-коричневая жидкость.

Очищенные фенолы подвергали разгонке на высокоэффективной колонке на узкоградусные фракции. Была использована колонка длиной ректифицирующей части 1170 мм с насадкой из колец из хромникелевой проволоки диаметром 0,4 мм. Головка колонки с полной конденсацией была снабжена регулируемым клапаном для отбора дистиллята. Перегонку вели в атмосфере углекислого газа в вакууме при остаточном давлении 10 и 20 мм рт. ст. Давление в аппаратуре поддерживали автоматически маностатом и измеряли при помощи ртутного манометра и катетометра с точностью 0,01 мм. Для обеспечения равномерного кипения при вакуумной перегонке мы использовали механическое перемешивание жидкости в колбе мешалкой, пропущенной через горло колбы. Пропускание тока газа через капилляр, как обычно практикуется при вакуумной перегонке, разбавляет пары газом и делает невозможным точное измерение давления паров. Перемешивание жидкости в колбе обеспечило вполне равномерное кипение жидкости в течение длительного времени перегонки. Температуру паров в головке колонки измеряли с точностью 0,1°. Перегонка была проведена при флегмовом числе 1 : 34—35 с отбором дистиллята 2 мл в час. Эффективность колонки при рабочем режиме 37—39 теоретических тарелок.

Полученные фракции были бесцветные прозрачные жидкости и кристаллические массы, высшие фракции являлись вязкими, слегка окрашенными в желтый цвет жид-

костями. Пробы некоторых фракций бурели от действия кислорода воздуха, но многие остались бесцветными даже при долгом стоянии на воздухе. Во избежание окисления фракции хранили в атмосфере углекислого газа.

### Фенол

Фракция 3 четкой перегонки суммарных фенолов бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы, выкипающая в пределах  $84\text{--}86^\circ$ , при остаточном давлении 20 мм рт. ст., должна содержать фенол. Фенол,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$  кипит при остаточном давлении 20 мм рт. ст. при температуре  $85^\circ$  [33]. При взаимодействии пробы фракции с водным раствором брома образуется кристаллический осадок, который после двукратной перекристаллизации из разбавленного водой спирта плавится при температуре  $95,5\text{--}96^\circ$ , что соответствует температуре плавления 2,4,6-трибромфенола [34]. Определение брома по Прингсгейму дало— $72,46\%$  Br (теор.— $72,51\%$  Br). При конденсации с хлоруксусной кислотой в щелочном растворе образуется арилгликолевая кислота, которая после двукратной перекристаллизации из воды плавится при температуре  $97,5\text{--}98^\circ$ . Фенилгликолевая кислота имеет температуру плавления —  $99^\circ$  [14]. Этими производными бесспорно доказано присутствие фенола. Фракция имеет температуру затвердения  $31,6^\circ$ , содержит, следовательно,  $84,7\%$  чистого фенола [35]. Учитывая количество фракции, содержание  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$  в суммарных фенолах, выкипающих до  $310\text{--}320^\circ$ , составляет  $3,1\%$ . Фенол нами впервые идентифицирован из суммарных фенолов смолы туннельных печей. За исключением С. Н. Ушакова [6], который изолировал фенол из суммарных фенолов крекированной генераторной смолы, все исследователи отрицали присутствие фенола в низкотемпературной смоле сланцев.

### Орто-крезол

Фракция 5 имеет пределы кипения  $88\text{--}90^\circ$  (20 мм рт. ст.), что соответствует температуре кипения о-крезола. о-крезол кипит при остаточном давлении 20 мм рт. ст. при температуре  $90,2^\circ$  [33]. Фракция содержит кристаллы. При конденсации фракции с хлоруксусной кислотой образуется смесь арилгликолевых кислот, из которой

кристаллизацией легко выделяется более труднорастворимая кислота в чистом виде, с температурой плавления  $153,5—154^{\circ}$ , что соответствует температуре плавления ортокрезилгликолевой кислоты [14]. Смесь исследуемой кислоты в отношении 1 : 1 с чистой о-крезилгликолевой кислотой имеет температуру плавления  $153,2—153,8^{\circ}$ . Эквивалентный вес кислоты — 165,8. Микрофотография бариевой соли кислоты сходна с микрофотографией бариевой соли о-крезилгликолевой кислоты. Этим можно считать присутствие о-крезола доказанным. Из маточного раствора арилгликолевых кислот удалось выделить повторной кристаллизацией фенолгликолевую кислоту — температура плавления —  $95—96^{\circ}$ , экв. вес — 153,0. По количеству о-крезилгликолевой кислоты можно предполагать наличие о-крезола во фракции 65—70%. Фракции 6 и 7 состоят также, в основном, из о-крезола. Общее количество о-крезола в суммарных фенолах составляет 1,2—1,4%, на суммарные фенолы, выкипающие до  $310—320^{\circ}$ .

### Мета- и пара-крезолы

Мета- и пара-крезолы имеют близкие температуры кипения. По литературным данным [36] они имеют при остаточном давлении 20 мм рт. ст. следующие температуры кипения:

м-крезол —  $101^{\circ}$

п-крезол —  $102^{\circ}$ .

Фракция 11, выкипающая в пределах  $100—102^{\circ}$  (20 мм рт. ст.) следовательно состоит, в основном\*), из смеси этих фенолов.

Для отделения и идентификации этих фенолов нами были использованы различные растворимости соответствующих арилгликолевых кислот и их солей. 11 г фракции растворяли в 25 мл 25% раствора едкого натра. После прибавления 14 г хлоруксусной кислоты, кипятили 2 часа под обратным холодильником. Полученная после охлаждения кристаллическая масса отфильтровывалась от маточного раствора. Осадок, состоящий из п-крезилгликолевокислого натрия, перекристаллизовывался дважды из во-

\*) Во фракции, по всей вероятности, имеется еще о-этилфенол, который кипит при ост. давл. 20 мм рт. ст. при температуре  $101,5^{\circ}$ .

ды. Из раствора натриевой соли осаждали соляной кислотой п-крезилгликолевую кислоту, которая после перекристаллизации из воды и высушивания имела температуру плавления  $135,6—136,0^{\circ}$ . Смешанная в отношении 1 : 1 с чистой п-крезилгликолевой кислотой проба имела температуру плавления  $135,3—135,7^{\circ}$ . Эквивалентный вес кислоты 165. По литературным данным [14] п-крезилгликолевая кислота имеет температуру плавления  $136^{\circ}$ .

Полученный, после отфильтрования продукта реакции пробы фракции с хлоруксусной кислотой, маточный раствор нейтрализовали раствором соляной кислоты. После прибавления раствора хлористого кальция осаждалась кальциевая соль м-крезилгликолевой кислоты, которую очищали перекристаллизацией из воды. Разложением полученной соли раствором соляной кислоты была получена арилгликолевая кислота с температурой плавления  $101,5—102,0^{\circ}$ , что соответствует температуре плавления м-крезилгликолевой кислоты [14]. Смесь кислоты в отношении 1 : 1 с чистой м-крезилгликолевой кислотой плавится при температуре  $101,0—101,8^{\circ}$ . Эквивалентный вес кислоты—165. Микрофотография кальциевых солей кислоты сходна с микрофотографией чистого м-крезилгликолевокислого кальция. Этим можно считать присутствие м- и п-крезолов доказанным.

Мета- и пара-крезолы идентифицированы всеми исследователями фенолов смолы прибалтийских сланцев. Анализ фракции по Рашигу [37] показал, что проба содержит 74% м-крезола.

### 2,5-диметилфенол

Фракция 13 имеет пределы кипения  $104—106^{\circ}$  при остаточном давлении 20 мм рт. ст., что соответствует температуре кипения 2,5-диметилфенола, который при том же давлении кипит при температуре  $106,2^{\circ}$  [36].

Реакция конденсации пробы фракции с хлоруксусной кислотой протекала медленно. Поэтому щелочный раствор арилгликолевых кислот экстрагировали эфиром для выделения непрореагировавших ксиленолов. Подкислением водного раствора выделяли арилгликолевые кислоты в виде маслянистой жидкости, затвердевавшей при охлаждении. Многократной перекристаллизацией из воды и лигроина были получены игольчатые кристаллы с темпера-

турой плавления  $117,5-118^{\circ}$ , 2,5-диметилфенилгликолевая кислота плавится по литературным данным [14] при температуре  $118^{\circ}$ . Микрофотография полученных кристаллов арилгликолевой кислоты не показывает содержания других примесей и сходна с микрофотографией кристаллов чистой 2,5-диметилфенилгликолевой кислоты. Смесь кристаллов исследуемого соединения и 2,5-диметилфенилгликолевой кислоты в отношении 1:1 дает температуру плавления  $117,3-118^{\circ}$ . Эти данные подтверждают наличие 2,5-диметилфенола во фракции 13.2,5-диметилфенол обнаружен всеми исследователями фенолов смолы прибалтийских сланцев.

### 2,4-диметилфенол и 2,6-диметилфенол

Фракция 14 имеет пределы кипения  $106-108^{\circ}/20$  мм рт. ст. При этой температуре кипят [35]:

2,4 — диметилфенол, темп. кипения —  $106,2^{\circ}/20$  мм рт. ст.  
2,6 — диметилфенол, темп. кипения —  $107,0^{\circ}/20$  мм рт. ст.

Полученная конденсацией с хлоруксусной кислотой смесь арилгликолевых кислот после кристаллизации из бензола дала малое количество кристаллов с температурой плавления  $185^{\circ}$ . При кристаллизации главной массы из воды получены кристаллы с температурой плавления  $139^{\circ}-143^{\circ}$ . Кристаллы имеют эквивалентный вес 176,7, что соответствует ксиленилгликолевым кислотам. Микроскопическое исследование кристаллов показало, что они не однородны, а состоят из тонких нитевидных и игольчатых кристаллов. После разделения смеси кристаллов лигроином и водой и повторных кристаллизаций были получены кристаллы с температурой плавления  $141-142^{\circ}$ , которые однако при микроскопическом исследовании не оказались чистыми. 2,4-диметилфенилгликолевая кислота плавится при температуре  $142^{\circ}$ , а 2,6-диметилфенилгликолевая кислота при температуре  $140^{\circ}$ . 2,4-диметилфенол идентифицирован в смоле прибалтийских сланцев в виде арилгликолевых кислот П. К. Когерманом и А. С. Броуном и А. С. Цейтлиным. Мы не сомневаемся, что оба указанных фенола присутствуют в вышеназванной фракции. Идентификацию их в виде арилгликолевых кислот мы считаем ненадежной.

## 2,3-диметилфенол

Фракция 16 с пределами кипения  $110\text{--}112^\circ/20$  мм рт. ст. при конденсации с хлоруксусной кислотой дала кристаллы, которые после двукратной перекристаллизации из воды имели температуру плавления  $185,7^\circ$ . Микроскопическое исследование показывает гомогенность кристаллов. Эквивалентный вес кислоты — 179,0. Элементарный анализ кристаллов дал следующие результаты:

Взято вещества 0,1831 г, получено  $\text{CO}_2$ —0,4473 г,  $\text{H}_2\text{O}$  — 0,1103 г.

Найдено: С — 66,65%, Н — 6,73%.

Вычислено по  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ : С — 66,70%, Н — 6,67%; эквивалентный вес — 180. Исследуемая арилгликолевая кислота соответствует 2,3-диметилфенилгликолевой кислоте, имеющей температуру плавления по литературным данным [14] —  $185^\circ$ . 2,3-диметилфенол кипит при температуре  $112^\circ$  при остаточном давлении 20 мм рт. ст., что соответствует пределам кипения фракции. Этим можно считать доказанным присутствие 2,3-диметилфенола. 2,3-диметилфенол нами впервые идентифицирован в фенолах сланцевой смолы.

## 3-этилфенол

Фракция 18 составляет 3,7% от выкипающих до  $310\text{--}320^\circ$  суммарных фенолов бензино-керосиновой фракции и имеет пределы кипения  $114\text{--}116^\circ$ , 20 мм рт. ст., что соответствует температуре кипения м- и п-этилфенолов [36]:

3-этилфенол, темп. кипения —  $114,5^\circ/20$  мм рт. ст.;

4-этилфенол, темп. кипения —  $115^\circ/20$  мм рт. ст.

При конденсации с хлоруксусной кислотой были получены арилгликолевые кислоты в виде маслянистой жидкости, затвердевающей в кристаллическую массу. Полученные после повторной кристаллизации из воды кристаллы, при микроскопическом исследовании оказались чистыми и имели температуру плавления —  $74,1\text{--}74,5^\circ$ , что соответствует температуре плавления м-этилфенилгликолевой кислоты [14]. Эквивалентный вес кислоты — 179,6. м-этилфенол идентифицирован нами впервые из суммарных фенолов смолы полукочкования сланца.

А. С. Броун и Е. М. Зеленина и Г. В. Сукачева идентифицировали м-этилфенол в фенолах высокотемпературной (газовой) смолы сланца. п-этилфенилгликолевой кислоты не удалось нам получить в чистом виде, хотя мы не сомневаемся в присутствии п-этилфенола во фракции.

### 3,5-диметилфенол

При конденсации фракции 19 с пределами кипения 116—118° при 20 мм рт. ст. с хлоруксусной кислотой была получена арилгликолевая кислота, которая дала при повторной кристаллизации из воды кристаллы с температурой плавления 110,5—111,0°. Эквивалентный вес кристаллов — 182. Кислота соответствует 3,5-диметилфенилгликолевой кислоте, имеющей температуру плавления 111° [14]. 3,5-диметилфенол имеет температуру кипения 117,9° при остаточном давлении 20 мм рт. ст. [36], что соответствует пределам кипения фракции. 3,5-диметилфенол идентифицирован также Д. Н. Андреевским и А. С. Чегисом [32] из суммарных фенолов полукоксования сланцевой смолы.

### 3,4-диметилфенол

При конденсации фракции 22, выкипающей в пределах 122—124°/20 мм рт. ст., с хлоруксусной кислотой были получены кристаллы, которые после перекристаллизации из бензола, а потом из воды имели температуру плавления 162°, эквивалентный вес — 180,5.

При микроскопическом исследовании кристаллы оказались гомогенными и не содержали примесей. По литературным данным [14] 3,4-диметилфенилгликолевая кислота имеет температуру плавления 162,5°. 3,4-диметилфенол кипит при остаточном давлении 20 мм рт. ст. при температуре — 122° [33]. 3,4-диметилфенол идентифицирован П. К. Когерманом и А. С. Броуном и А. С. Цейтлиным в суммарных фенолах смолы полукоксования сланца.

### 1-нафтол и 2-нафтол

Из фракции, выкипающей в пределах 147,7—149,2° при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и 170,8—172,6° при остаточном давлении 20 мм рт. ст., нами выделены и иден-

тифицированы 1- и 2-нафтолы. Идентификация этих соединений в суммарных фенолах сланцевой смолы описана нами уже раньше [38]. 1- и 2-нафтолы идентифицированы впервые нами в суммарных фенолах сланцевой смолы.

### 2,5-диметилрезорцин

Фракция с пределами кипения  $168,5—169,9^\circ$  при 20 мм рт. ст. представляет из себя кристаллическую массу, часть которой хорошо растворяется в воде. При кристаллизации из воды были выделены кристаллы с температурой плавления  $146—148^\circ$ . Элементарный состав кристаллов:

Взято 0,1661 г вещества, получено 0,4243 г  $\text{CO}_2$ , 0,1143 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено: С — 69,70%, Н — 7,71%.

Вычислено по  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ : С — 69,5%, Н — 7,25%.

Из данных элементарного анализа вытекает, что исследуемое вещество является двухатомным фенолом  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Из двухатомных фенолов близкие температуры плавления имеют:

2,6-диметилгидрохинон, темп. плавления  $149—150^\circ$  [39],  
2,4-диметилрезорцин, темп. плавления  $146—148^\circ$  [40],  
 $149—150^\circ$  [41].

В. А. Ланин и Л. П. Горохомолинская [5], исследуя суммарные фенолы генераторной смолы прибалтийских сланцев (по всей вероятности, фенолы бензино-керосиновой фракции крекированной генераторной смолы сланцеперегонного завода Кохтла-Ярве), изолировали двухатомный фенол  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  с температурой плавления  $148^\circ—149^\circ$ . Авторы получали из изолированного соединения аминокпроизводные, на основании показателей которых пришли к заключению, что изолированное соединение является 2,6-диметилгидрохиноном.

Полученное нами соединение при окислении хлорным железом [42], а также при окислении железосинеродистым калием [43] не дало хинона, который должен образоваться при окислении 2,6-диметилгидрохинона. Поэтому мы пришли к выводу, что исследуемое соединение не является 2,6-диметилгидрохиноном.

Как указывалось выше, соединение плавится в пределах двух градусов —  $146\text{--}148^\circ$ , это показывает, что оно не является вполне чистым соединением. После многократной перекристаллизации из этилового спирта, мы получили кристаллы с температурой плавления  $152,5\text{--}153^\circ$ , что подтвердило сделанный нами вывод о примеси других соединений. Перекристаллизации в других растворителях: в бензоле, толуоле, тетрахлорметане и т. д. не дали существенного повышения температуры плавления. Поэтому мы использовали метод потевания при температуре начала плавления. После повторной операции мы получили кристаллы с температурой плавления  $162,0\text{--}162,5$ .

Соединение имеет следующий элементарный состав:

Взято 0,1692 г вещества, получено 0,4305 г  $\text{CO}_2$  0,1109 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено: С — 69,39%, Н — 7,33%.

Вычислено по  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ : С — 69,50%, Н — 7,25%.

Молекулярный вес, определенный криоскопически в диоксане — 138,5, вычисленный — 138,0.

При бромировании по методу Мэк Илхинея [44] использовалось на 0,1670 г вещества 0,391 г брома и выделялось 0,1961 г  $\text{HBr}$ . Следовательно происходит замещение двух атомов водорода в молекуле. Температура плавления бром-производного  $152\text{--}153^\circ$ . Определение брома по Прингсгейму дало  $\text{Br}\text{--}53,87\%$ , вычислено по  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ :  $\text{Br}\text{--}53,99\%$ .

Из этих данных следует, что исследованное соединение является 2,5-диметилрезорцином. Температура плавления 2,5-диметилрезорцина  $163^\circ$  [48], температура плавления 4,6-дибром- 2,5-диметилрезорцина  $155^\circ$  [48].

2,5-диметилрезорцин нами впервые выделен из сланцевой смолы. Б. И. Иванов и И. Ф. Шаронова изолировали из подсмольной воды туннельных печей двухатомный фенол с температурой плавления  $156^\circ$ , который они принимали за 2,5-диметилрезорцин.

Из маточных растворов был выделен еще двухатомный фенол с температурой плавления  $136\text{--}137^\circ$ , что соответствует температуре плавления 4,5-диметилрезорцина. Однако кристаллы оказались при микроскопическом исследовании негомогенными.

## Двухатомный фенол $C_9H_{12}O_2$

Фракция, выкипающая в пределах  $176,4—178,7^\circ$  при остаточном давлении 20 мм рт. ст., жидкая при обыкновенной температуре. При разделении фракции растворителями, петролейным эфиром и водой, получено 40% растворимых в воде соединений.

Растворимая в воде часть фракции кристаллическая. При перекристаллизации из толуола были получены кристаллы с температурой плавления  $116—117^\circ$ , микрофотографии которых отличались от микрофотографии 2-нафтола. Кристаллы имели следующий элементарный состав:

Взято 0,1762 г вещества, получено 0,4574 г  $CO_2$ , 0,1243 г  $H_2O$ .

Найдено: С — 70,80%, Н — 7,89%.

По  $C_9H_{12}O_2$  вычислено: С — 71,0%, Н — 7,95%.

Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле — 153, вычисленный — 152.

Определение содержания гидроксильной группы по Чугаеву—Церевитинову дало 21,8%.

Вычисленное содержание — ОН группы для  $C_9H_{10}(OH)_2$  — 22,4%.

Окисление хлорным железом, а также железосинеродистым калием не дало хинона. Это указывает на то, что исследуемое соединение относится к производным резорцина. В литературе нет данных о двухатомном феноле  $C_9$ , имеющем температуру плавления  $116—117^\circ$  (или близкую к этой температуре). Изолированный двухатомный фенол относится к неизвестным алкил-производным резорцина  $C_9H_{10}(OH)_2$ .

## Оксикумарон $C_{11}H_{12}O_2$

Определение группового состава суммарных фенолов сланцевой смолы показало, что высшие фракции их содержат значительное количество соединений, молекулы которых имеют два атома кислорода и только одну гидроксильную группу. Определение содержания метоксильных групп в отдельных фракциях четкой перегонки показало несомненное содержание моно-метиловых эфиров двухатомных фенолов в суммарных фенолах, но количество их

незначительно. Поэтому пришлось предположить присутствие гетероциклических соединений — оксibenзофуранов, оксibenзохроманов или высших алкильных эфиров двухатомных фенолов в суммарных фенолах сланцевой смолы.

Мы поставили себе целью выделить некоторые из этих соединений из суммарных фенолов, чтобы доказать выдвинутую теорию.

Обогащенные, отделением методом экстракции одно- и двухатомных фенолов, различные фракции суммарных фенолов бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива, которые должны были содержать оксibenзофураны в концентрированном виде, при охлаждении не давали кристаллических осадков. Более подходящими для выделения этих соединений оказались фракции четкой перегонки фенолов, нерастворимых в 10% растворе щелочи, которые были выделены из обесфеноленных 10% водным раствором щелочи бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива спиртовым раствором щелочи. Фракция 247, этих «нейтральных» фенолов бензино-керосиновой фракции с пределами кипения  $157\text{—}159^\circ$  при остаточном давлении 10 мм рт. ст., при стоянии при низкой температуре превращалась в кристаллическую массу. При разбавлении фракции петролейным эфиром и охлаждении выделились кристаллы, которые, после повторных перекристаллизаций, имели температуру плавления  $132,4\text{—}132,8^\circ$ . Таким образом было получено из 6,5 г фракции 0,6 г кристаллов, что составляет 9,2% от фракции. То же самое соединение было аналогичным способом выделено и из фракции 347, выкипающей в пределах  $157\text{—}159^\circ$  при 10 мм рт. ст., «нейтральных» фенолов дизельного топлива. Маточные растворы дали еще некоторое количество кристаллов, которые однако при микроскопическом исследовании оказались нечистыми.

Соединение выкристаллизовалось из петролейного эфира в виде длинных (8—10 мм) игл, которые даже при долгом стоянии на воздухе не изменялись.

Элементарный состав соединения:

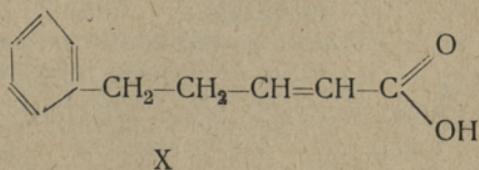
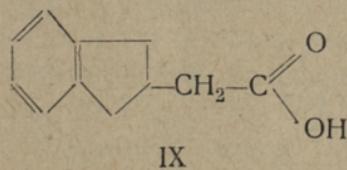
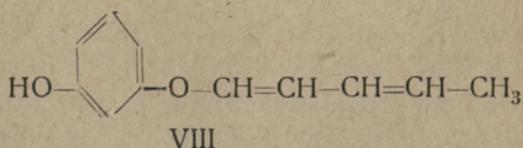
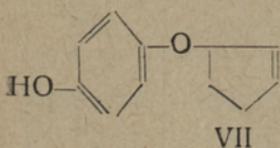
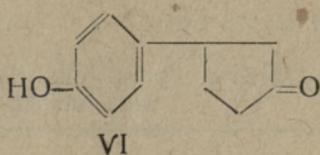
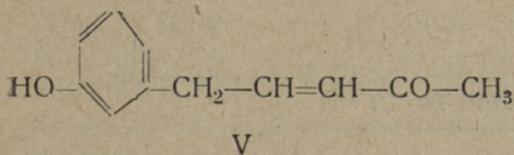
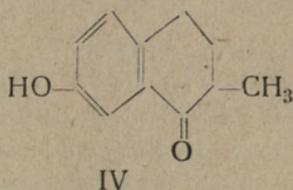
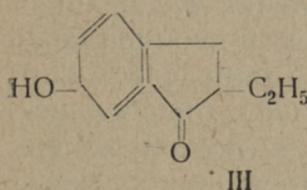
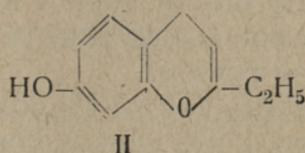
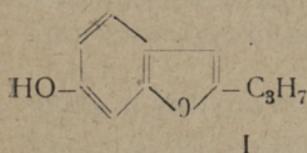
Взято 0,1596 г вещества, получено 0,4393 г  $\text{CO}_2$ , 0,0996 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено: С — 75,05%, Н — 6,98%.

По  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  вычислено: С — 75,00%, Н — 6,87%. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле — 174,0, вычисленный для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  — 176. Содержание гид-

роксильной группы по Чугаеву—Церевитинову 10,2%, вычислено для  $C_{11}H_{11}O(OH)$  — 9,7%. Выделение метана при определении гидроксильной группы происходит быстро, как у одноатомных фенолов. Из полученных результатов можно заключить, что соединение содержит в молекуле только одну гидроксильную группу. В литературе не удалось найти соединения с вышеуказанным элементарным составом и с близкой температурой плавления, поэтому мы считали нужным привести еще дополнительные данные для выяснения структуры выделенного соединения.

Соединение  $C_{11}H_{11}O(OH)$ , если не обращать внимания на положение гидроксильной и алкильных групп, могло иметь следующее строение:



Таким образом, соединение могло иметь, кроме гетероциклической структуры, еще структуру кетонов с открытой цепью и кольчатой структурой (III, IV, V, VI), эфирную структуру (VII, VIII) или даже структуру карбоновых кислот.

Структуры IX и X исключаются, ибо соединение имеет весьма слабые кислотные свойства, между тем, как такие карбоновые кислоты должны иметь константы диссоциации порядка  $K=10^{-5}$ — $10^{-6}$  и проявлять явную кислотность.

Исключаются также структуры с карбонильной группой (III, IV, V, VI). Определение карбонильной группы было произведено гидроксиламином по разработанному К. Е. Новиковой и Л. Н. Петровой [45] методу, который, по нашему опыту, давал вполне надежные результаты. Исследуемое соединение показало полное отсутствие карбонильной группы.

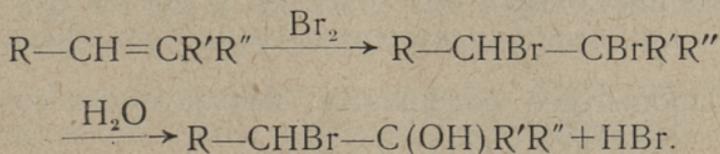
Структуры VII и VIII содержат эфирную группу и двойную связь, последняя должна присоединять галойды. Так как исследуемое соединение содержит фенольное ядро, в котором могут произойти реакции замещения водорода с галойдом, мы использовали для определения двойной связи метод Мэк Илхинея [44], позволяющий определить как количество галойда, пошедшего на реакцию присоединения, так и на реакцию замещения. В следующей таблице 1 приведены результаты опытов бромирования соединения, выделенного из фракции 247 и из фракции 347.

Таблица 1

Результаты бромирования соединения  $C_{11}H_{12}O_2$ , выделенного из фракций 247 и 347

№№ п/п.	Показатель	Соединение из фракции	
		247	347
1	Взято вещества в г . . . . .	0,1101	0,1019
2	Использовано брома в миллиэквив. . . . .	3,81	3,40
3	Выделено НВг, в миллиэквив. . . . .	1,90	1,71
4	Использовано брома на замещение в миллиэквив. . . . .	3,80	3,42
5	Использовано брома на замещение, в молях на 1 моль вещества . . . . .	2,95	3,02
6	Использовано брома на реакцию присоединения в миллиэквив. . . . .	0,01	0,00

Из результатов опытов вытекает, что присоединения брома не протекает, а происходит замещение трех атомов водорода в молекуле. Следовательно отпадают структуры VII и VIII, а также структура II. При определении избытка оставшегося от бромирования брома, а также при определении образовавшейся HBr, реакции протекают в водной среде, что может привести к гидролизу атомов брома в образовавшемся бромпроизводном, т. е. к замене брома на гидроксильную группу и к образованию HBr. Вследствие этого реакция присоединения может быть истолкована как реакция замещения, как например:



Известно, что галюйд у третичного углеродного атома легко гидролизуется. Хотя в структурах VII и VIII такие реакции невероятны, мы провели параллельно еще бромирование в отсутствии воды. Для этого к 0,2966 г (1,686 ммоль) исследуемого соединения, растворенного в четыреххлористом углероде, прилили 55 мл 0,23 мол. раствора брома в CCl<sub>4</sub> и оставили стоять в закрытой стеклянной пробкой взвешенной колбочке. После хранения в течение 20 час. при обычной температуре, в темноте, отгоняли при температуре 20—25° в вакууме, в токе CO<sub>2</sub> четыреххлористый углерод, избыточный бром и бромистый водород. Колбочку с продуктом бромирования взвесили. Было получено 0,7040 г продуктов реакции, что соответствует замещению 3,06 атомов водорода атомами брома. Это подтверждает результаты определения двойных связей по Мэк Илхинею.

Реакция с бромом является доказательством кумароновой структуры исследуемого соединения. При реакции с бромом происходит замещение двух атомов водорода в бензольном ядре и присоединение одной молекулы брома к двойной связи фуранового ядра. Но образовавшийся 2,3-дибром-кумаран является крайне нестабильным соединением и отщепляет даже при температурах ниже 0° HBr, что приводит к замещенным кумаронам с галюйдом в положении 2 и 3 [46, 47]. Полученное при бромировании трибромпроизводное имело температуру плавления

107—108°, которая не изменялась при перекристаллизации.

Кумароновую структуру соединения и ароматический характер фуранового кольца подтверждает еще трудность гидрирования. При гидрировании соединения в присутствии катализатора окиси палладия молекулярным водородом при обычной температуре в течение 6—7 часов, не наблюдалось использования водорода даже при большом количестве катализатора.

Дальнейшим доказательством кумароновой структуры исследуемого соединения является молекулярная рефракция. Мы определили удельный вес и показатель преломления соединения в растворе изоамилового эфира.

Процентное содержание исследуемого соединения в растворе, С . . . . .	11,08%
Удельный вес раствора, $d_4^{20}$ . . . . .	0,8120
Удельный вес изоамилового эфира $d_4^{20}$ . . . . .	0,7776
Показатель преломления раствора $n_{20}^D$ . . . . .	1,4228
Показатель преломления изоамилового эфира $n_{20}^D$ . . . . .	1,4079
Удельная рефракция по Лоренц-Лоренцу раствора $R_p$ —	0,31345
изоамилового эфира $R$ —	0,31719

Удельная рефракция исследуемого вещества

$$R_x = R_p \frac{100}{C} - R \frac{100-C}{C} = 0,31345 \frac{100}{11,08} - 0,31719 \frac{100-11,08}{11,08} = 0,2835$$

откуда молекулярная рефракция  $MR_D = 49,95$

Вычислено для структуры I  $MR_D = 49,90$

Этим можно считать кумароновую структуру исследуемого соединения доказанной. Точное положение алкильной (алкильных) и гидроксильной групп нам пока не удалось определить. Оксикумароны впервые выделены из сланцевых смол нами. Оксикумароны не обнаружены по литературным данным также в смолах полукоксования других твердых топлив. Как известно, в легком масле коксовой смолы присутствует кумарон. Из фенолов коксовой смолы выделен О. Крубером и сотрудниками [24] 7-оксикумарон.

## ВЫВОДЫ

1. Для снижения себестоимости продукции сланцевой промышленности важное значение имеет расширение ассортимента получаемых продуктов. Использование фенолов, составляющих значительную часть сланцевой смолы, играет существенную роль в комплексном использовании продуктов переработки сланца.
2. Многочисленные предыдущие исследования состава фенолов сланцевой смолы характеризуют только низкокипящую крезольно-ксиленольную часть, состав средних и высших фракций (т. е. основной части суммарных фенолов) остался невыясненным.
3. В ходе выяснения группового состава суммарных фенолов сланцевой смолы, проведена идентификация некоторых индивидуальных фенолов.
4. Идентифицированы в суммарных фенолах сланцевой смолы следующие соединения: фенол, о-, м- и п-крезолы, 2,3-диметилфенол, 2,5-диметилфенол, 3,4-диметилфенол, 3,5-диметилфенол, 3-этилфенол, 1- и 2-нафтолы, 2,5-диметилрезорцин, алкильное производное оксикумарона  $C_{11}H_{12}O_2$ . Соединения: 2,3-диметилфенол, 3-этилфенол, 2,5-диметилрезорцин, 1- и 2-нафтолы, алкильное производное оксикумарона  $C_{11}H_{12}O_2$  открыты впервые нами в суммарных фенолах сланцевой смолы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kogerman, J. Soc. Chem. Ind., XLVI, № 14, 138 (1927)..
2. Д. Н. Андреевский, А. С. Чегис, Хим. тв. топл., 4, 469 (1933).
3. А. С. Броун, А. С. Цейтлин, Хим. тв. топл., 7, 136 (1936).
4. В. А. Ланин, А. П. Сиверцев, С. И. Будзько, Т. А. Юрьева, Хим. тв. топл., 6, 545 (1935).
5. В. А. Ланин, Л. П. Горохомолинская, Ж. прикл. хим., 17, 5 (1944).
6. С. Н. Ушаков, Б. И. Иванов, С. И. Кириллова, Хим. пром., 1946, № 9, 11.
7. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланцев (ВНИИПС), вып. II, 1954, стр. 164.
8. А. С. Броун, Е. М. Зеленина, Т. В. Сукачева. Хим. тв. топл., 5, 771 (1934).

9. E. В. Раковский, Д. Н. Андреевский, Хим. тв. топл. 3, 653 (1932).
10. R. A. van Meter, C. W. Bailey, J. R. Smith, R. T. Moore, C. S. Albright, J. A. Jakobson, V. M. Hylton, J. S. Val. Anal. Chem. 24, 1759 (1952).
11. W. Glud, K. Breuer, Abh. Kenntnis d. Kohle, 2, 236 (1917) 3, 36, (1918).
12. Е. П. Казаков, Хим. тв. топл., 6, 814 (1935).
13. H. Brückner, Z. angew. Chem., 41, 1043, 1062 (1928).
14. С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Ж. анал. хим., 5, 7 (1950).
15. G. Schultz, H. Mengle, Z. angew. Chem., 43, 277 (1930).
16. W. H. Bentley, В. Catlow, Брит. пат. 374010.
17. G. Adge, E. Kahles, Oel u. Kohle, 10, 1 (1944).
18. F. E. Cislak, M. M. Otto, Патент США 2,490,670.
19. В. И. Забавин, Хим. тв. топл., 4, 480 (1933); 6, 116 (1935).
20. Н. М. Караваев, А. Н. Башкиров, Л. П. Краева, Хим. тв. топл., 4, 585 (1933).
21. И. Б. Раппопорт, З. А. Васильева, К. Н. Жирнова, Хим. тв. топл., 6, 634 (1935).
22. O. Kruber, A. Schmidt, Ber., dtsh. chem. Ges., 64, 2270 (1931).
23. O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges., 69, 107 (1935).
24. O. Kruber, W. Schmieden, Ber. dtsh. chem. Ges., 72, 653 (1939).
25. L. Craig, J. biol. chem., 155, 519 (1944).
26. L. Craig, W. Hausman, K. Ahrens, E. Harfunist, Anal. Chem., 23, 1236 (1951).
27. E. Woolfolk, M. Orcin, M. Dull, Ind. Eng. Chem., 42, 552 (1950).
28. E. C. Smith, R. G. Westall, Biochim. et Biophys. Acta, 4, 427 (1950). C. A. 44, 5677 (1950).
29. R. A. Evans, W. H. Parr, W. C. Evans, Nature, 164, 674 (1949).
30. R. L. Hossfeld, J. Am. Chem. Soc., 73, 852 (1954).
31. Р. И. Сидоров, Автореферат дисс. Инст. Гор. Иск. АН СССР. 1954.
32. W. Bielenberg, H. Goldhahn, Brennstoffchemie, 21, 236 (1940).
33. W. A. Pardee, W. Weinrich, Ind. Eng. Chem., 36, 595 (1944).
34. P. Fritsche, J. pr. [2], 20, 267 (1879).
35. G. Lunge, E. Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1923, Bd. III, S. 272.
36. H. Stage, E. Müller, P. Faldix, Erdöl u. Kohle, 6, 375 (1953).
37. S. W. Eglund, Ind. Eng. Chem., 45, 189, (1953).
38. X. Т. Раудсепп, Ж. прикл. хим., XXVII, 1010 (1954).
39. E. Noelting, E. Bauman, Ber. dtsh. chem. Ges., 18, 1151 (1885).
40. R. Wischin, Ber. dtsh. chem. Ges., 23, 3113 (1890).
41. E. Pfannenstill, J. pr. [2], 46, 153. (1892).

42. П. А. Мошкин, С. И. Черная. Труды ВНИГИ, вып. IV, 1952, стр. 221.
  43. В. Я. Михкельсон, См. этот сборник стр. 127.
  44. P. C. Mc. Ilhiney, J. Am. Chem. Soc., 21, 1087 (1899).
  45. Е. К. Новикова, Л. Н. Петрова, Ж. прикл. хим. XXIII. 1337 (1950).
  46. S. Stoermer, В. Kahlert, Ber. dtsch. chem. Ges., 35, 1633 (1902).
  47. R. Fittig, G. Ebert, Liebigs Ann., 216, 162 (1882).
  48. J. Stenhouse, C. Croves, Liebigs Ann., 203, 285 (1880).
-

## ОБ ОКИСЛЕНИИ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Вопрос окисления сланцевых фенолов исследован до сих пор очень мало. В литературе имеются только описания отдельных опытов окисления сланцевых фенолов кислородом воздуха при сравнительно высокой температуре [1]. Опыты окисления сланцевых фенолов в щелочной среде до настоящего времени вообще не проводились. Однако окисление сланцевых фенолов в присутствии щелочи кислородом воздуха представляет большой практический интерес.

При обесфеноливании сланцевой смолы на сланцеперегонных заводах образуются в большом количестве феноляты, которые еще в процессе обесфеноливания и дальнейшей переработки соприкасаются с кислородом воздуха. Это обстоятельство приводит к резкому ухудшению качества получаемых сланцевых фенолов. Целью данного исследования было установление основных кинетических закономерностей окисления сланцевых фенолов и выделение полученных продуктов окисления.

### Экспериментальная часть

Окисление сланцевых фенолов проводилось в замкнутой системе с циркулирующей кислородом. Схема аппаратуры показана на рис. 1. В качестве окислителя применялся электролитический кислород с содержанием  $O_2$  99,9%. Для проведения данной серии опытов использовались сланцевые фенолы со следующей характеристикой:

пределы кипения при 17 мм рт. ст. 100—190°C;

удельный вес при 20°C — 1,083;

молекулярный вес (в бензоле) — 170;

ацетильное число — 0,688 экв. ОН/100 г.

Элементарный состав: С — 76,58%

Н — 8,15%

S — 0,26%

О — 15,01%

Окисление проводилось при температуре 80°C. Сланцевые фенолы растворяли в чистом ксилоле. После дости-

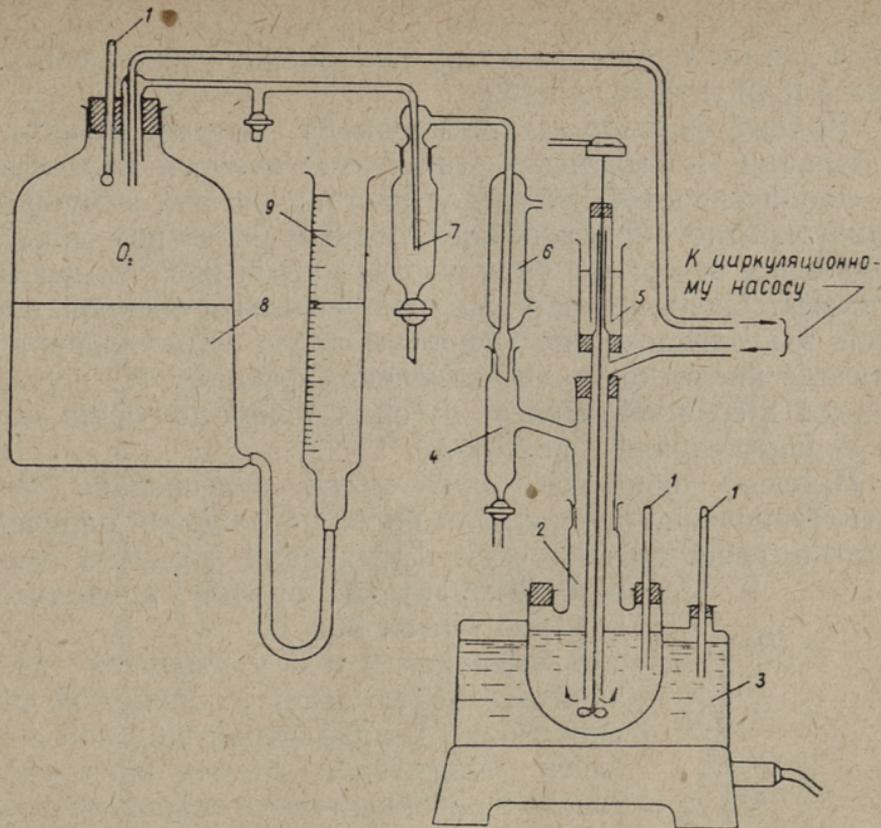


Рис. 1. Аппаратура для окисления фенолов.

1. Термометры, 2. реакционная колба, 3. электрическая водяная баня,
4. приемник конденсата, 5. ртутный затвор, 6. обратный холодильник,
7. ловушка, 8. резервуар кислорода, 9. уравниватель для измерения количества поглощенного кислорода.

жения реакционной температуры к раствору фенолов в ксилоле добавляли водный раствор едкого калия и включали циркуляционный насос и механическую мешалку. В специальных опытах было установлено, что чистый ксилол в присутствии щелочи в данных условиях опыта кислорода не поглощает.

После окончания опыта в реакционной колбе получали два слоя: верхний слой — раствор исходных фенолов и нейтральных продуктов окисления в ксилоле и нижний слой — водный раствор фенолята калия и солей кислых продуктов окисления. Ксилольный раствор многократно обрабатывался водным раствором едкой щелочи для отделения фенолов до получения бесцветной вытяжки, за-

тем ксилол отгонялся в вакууме для получения нейтрального продукта окисления.

Водный раствор экстрагировался серным эфиром для удаления нейтральных продуктов и затем подкислялся соляной кислотой. Эфирный раствор кислых компонентов многократно обрабатывался водным раствором соды для удаления веществ с явно выраженными кислотными свойствами. Содовые вытяжки подкислялись соляной кислотой, экстрагировались эфиром и после отгонки эфира получали кислотную часть окисления фенолов. Из нерастворимой в соде части после отгонки эфира получали исходные неокисленные фенолы.

Процесс окисления проводился в несколько ступеней. Окисление прекращали после поглощения определенного количества кислорода и выделяли продукты окисления. Результаты опытов приводятся в таблице 1 и на рис. 2.

В таблицах 2 и 3 приводятся данные анализов нейтральной и кислотной частей окисления. Анализ нерастворимой в соде части показывает, что эта часть состоит только из неокисленного исходного фенола.

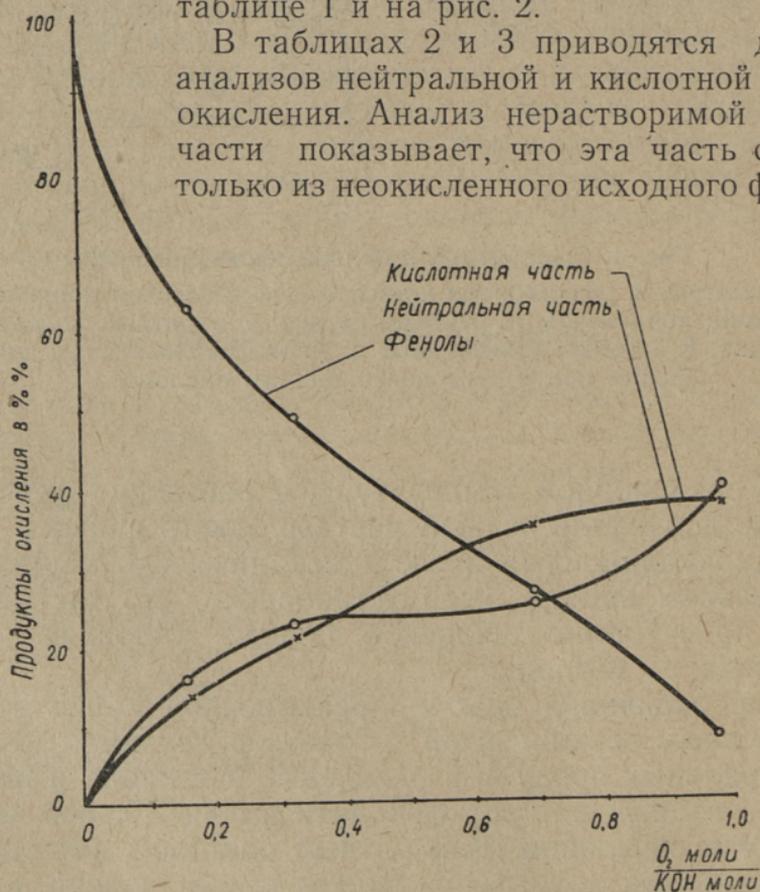


Рис. 2. Выход продуктов окисления сланцевых фенолов в зависимости от глубины окисления.

Таблица I

## Окисление сландцевых фенолов кислородом в щелочной среде при 80°C

№№ опытов	Количество КОН в молях на моль фенола	Количество кислорода в молях на моль фенола	Продолжительность окисления в часах	Отношение:		Выход продуктов окисления в %			
				моли $O_2$	моли КОН	Нейтральная часть	Нерастворимая в $Na_2CO_3$ часть (Фенолы)	Растворимая в $Na_2CO_3$ часть (кислоты)	Всего
1	1,00	0,156	1,00	0,156	16,4	62,4	14,4	93,2	6,8
2	1,00	0,323	1,83	0,323	22,4	49,2	21,2	92,8	7,2
3	1,00	0,688	6,00	0,688	26,4	26,8	35,2	88,4	11,6
4	1,00	0,973	14,00	0,973	40,0	8,4	38,8	87,2	12,8
5	1,41	0,838	8,50	0,595	10,4	31,2	46,8	88,4	11,6

Таблица 2

## Характеристика нейтральной части окисления сланцевых фенолов

№ № опытов	Отношение: моли O <sub>2</sub> моли фенола	Элементарный состав в %				Молекулярный вес	Ацетильное число моли OH на 100 г вещества	Количество гидроксил. групп в молекуле	Эмпирическая формула
		C	H	S	O				
1	0,156	79,10	8,50	0,27	12,13	186	0,504	0,94	C <sub>12,3</sub> H <sub>14,8</sub> O <sub>0,4</sub> (OH)
2	0,323	79,43	8,45	0,27	11,85	200	0,492	0,99	C <sub>13,2</sub> H <sub>15,0</sub> O <sub>0,5</sub> (OH)
3	0,688	79,12	7,84	0,28	12,76	275	0,465	1,27	C <sub>18,1</sub> H <sub>21,5</sub> O <sub>0,8</sub> (OH) <sub>1,3</sub>
4	0,973	80,02	7,93	0,26	11,79	259	0,504	1,30	C <sub>17,3</sub> H <sub>19,1</sub> O <sub>0,6</sub> (OH) <sub>1,3</sub>
5	0,839	80,19	8,26	0,34	11,21	355	0,290	1,04	C <sub>23,8</sub> H <sub>28,3</sub> O <sub>1,5</sub> (OH)

## Характеристика кислотной части скисления сланцевых фенолов

№ № опытов	Отношение: моли O <sub>2</sub> моли фенола	Элементарный состав в %				Молекулярный вес	Кислое число эквивалентов COOH на 100 г вещества	Ацетильное число эквивалентов OH на 100 г вещества	Количество функциональных групп в молекуле		Эмпирическая формула
		C	H	S	O				COOH	OH	
1	0,156	70,22	7,69	0,23	21,86	375	0,670	0,216	2,50	0,81	C <sub>12,5</sub> H <sub>26,3</sub> (OH) <sub>0,8</sub> (COOH) <sub>2,5</sub>
2	0,323	70,78	7,49	0,23	21,51	535	0,456	0,166	2,44	0,89	C <sub>29,2</sub> H <sub>36,7</sub> O <sub>1,4</sub> (OH) <sub>0,9</sub> (COOH) <sub>2,1</sub>
3	0,688	71,57	6,65	0,23	21,54	615	0,374	0,156	2,30	0,96	C <sub>33,1</sub> H <sub>37,6</sub> O <sub>2,7</sub> (OH) <sub>1,0</sub> (COOH) <sub>2,3</sub>
4	0,973	73,49	6,53	0,22	19,75	800	0,244	0,086	1,96	0,69	C <sub>47,0</sub> H <sub>49,5</sub> O <sub>5,2</sub> (OH) <sub>0,7</sub> (COOH) <sub>2,0</sub>
5	0,839	71,27	6,46	0,23	22,04	710	0,294	0,192	2,09	1,36	C <sub>39,0</sub> H <sub>42,4</sub> O <sub>4,2</sub> (OH) <sub>1,4</sub> (COOH) <sub>2,1</sub>

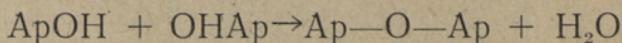
Значительные потери при окислении объясняются сильной деструкцией молекулы фенола. При анализе продуктов окисления было установлено образование уксусной, пропионовой и масляной кислот. Часть исходного вещества окислялась до углекислоты, так как при подкислении щелочного раствора наблюдается бурное выделение углекислого газа.

### Обсуждение результатов

Анализ результатов окисления показывает, что нейтральный продукт окисления и кислотная часть образуются почти в одинаковых количествах. Большее различие наблюдается только при использовании избытка щелочи (опыт № 5), когда образуется значительно больше кислот. По мере увеличения глубины окисления образуется больше водорастворимых кислот и согласно этому возрастают потери окисления.

Глубокое окисление сланцевых фенолов вызывает возрастание молекулярных весов нейтральной и кислотной частей окисления. При этом содержание гидроксильной и карбоксильной группы изменяется незначительно. По мере увеличения глубины окисления наблюдается увеличение количества кислородных атомов в молекуле неизвестного характера. Анализ экспериментальных данных показывает, что молекулярные веса полученных при окислении фенолов многоосновных кислот находятся в прямолинейной зависимости от числа этих кислородных атомов в молекуле. Присоединение молекул фенола, следовательно, протекает через кислородные связи. Кажется наиболее вероятным, что эти кислородные атомы имеют характер эфирных мостиков.

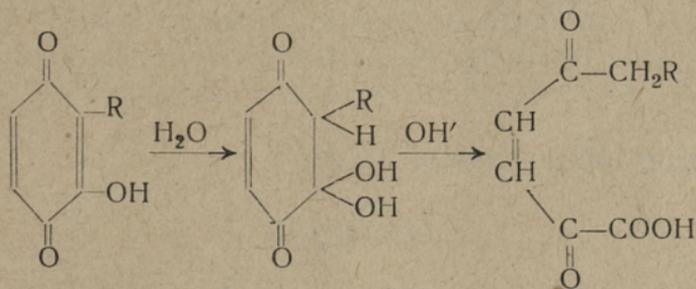
Мы не располагаем в настоящее время данными, которые позволили бы с достоверностью определить механизм окисления фенолов. В работе Н. И. Черножухова и А. Я. Михельсона [2] образование смол при окислении фенолов объясняется схемой:



Эта схема не дает ответа на ряд вопросов, например, относительно сохранения гидроксильной группы в нейтральном продукте окисления и образования многоосновных кислот.

Окисление фенолов, в первой стадии этой реакции приводит к образованию хинонов. Нет необходимости ссылаться на многочисленные работы, где с полной убедительностью доказано, что хиноны являются промежуточными продуктами окисления не только двухатомных, но и простых алкилированных фенолов и нафтолов. Высокая реакционная способность промежуточного продукта, хинона, открывает многочисленные возможности для протекания дальнейших реакций уплотнения. Во многих работах получены продукты сочетания хинонов с фенолами [3, 4, 5]. Щелочная среда способствует полимеризации хинонов. Окислители, даже нейтральные, иногда также приводят к полимеризации [6]. Работы Анслова и Ройстрика [7] показывают, что хиноны при действии кислорода воздуха в буферном растворе с  $\text{pH}=8$  легко и с хорошим выходом превращаются в оксихиноны.

Исключительно важные и интересные работы Л. А. Щукиной, М. М. Шемякина и др. [8—20] доказывают, что оксихиноны склонны к окислительному и окислительно-гидролитическому превращению. На основании богатого экспериментального материала упомянутые авторы пришли к выводу, что оксихиноны под действием окислителя (обычно кислород воздуха) и гидролизующего реагента (щелочной или буферный раствор) превращаются по общей схеме:

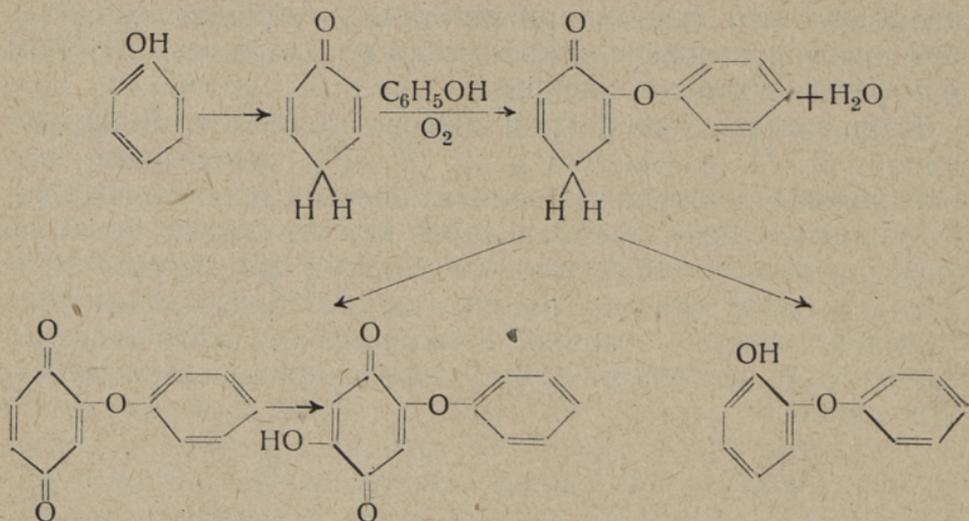


Как показывает Л. А. Щукина с сотрудниками, предварительное окисление молекул обычно благоприятствует последующему гидролитическому расщеплению углеродных связей. Так, например, 1,4-нафтохинон способен расщепляться до фталевой и фталоновой кислот только при одновременном присутствии окислителей и гидролизующих средств, тогда как 3-окси-1,4-нафтохинон может легко подвергаться чисто гидролитическому расщеплению.

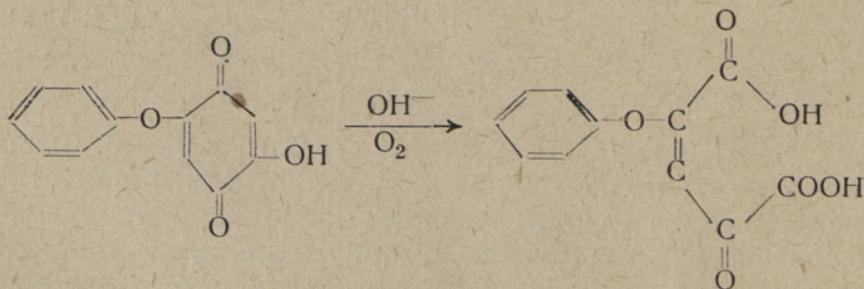
Как показывают проведенные нами опыты по окислению сланцевых фенолов, выход многоосновных карбоновых кислот зависит от глубины окисления, а в еще большей степени от избытка щелочи. Этот результат полностью согласуется с выводом Л. А. Шукиной, так как гидролизующийся реагент способствует расщеплению углеродных связей до образования карбоновых кислот.

Принимая за основу факт, что фенолы под действием окислителей легко превращаются в хиноны, мы можем предположить следующую схему окисления фенолов в щелочной среде:

### 1. Стадия образования нейтрального продукта:



### 2. Стадия образования кислот:



Приведенная нами схема далеко не может претендовать на универсальность. Смолистые продукты окисления фенолов являются сложными смесями различных проме-

жуточных продуктов. Но подобная схема, несмотря на недостатки, обобщает уже имеющиеся экспериментальные материалы и позволяет оценить реакции, протекающие при окислении фенолов.

Учитывая обстоятельство, что фенолы в щелочной среде уже при сравнительно низкой температуре склонны к поглощению кислорода, мы должны сделать вывод, что обесфеноливание сланцевой смолы следует проводить без доступа воздуха. Известно, что сланцевые фенолы при вакуумной перегонке очень часто дают до 50% смолистого остатка. Образование продуктов окисления безвозвратно уменьшает выход наиболее ценных фенолов и затрудняет проведение перегонки. Как показывают наши опыты, соблюдение этих указаний позволяет получать сланцевые фенолы с небольшим (15—20%) вакуумным остатком при дистилляции.

Образование нейтрального продукта окисления фенолов имеет существенное значение при производстве сланцевого дизельного топлива. Нейтральный продукт окисления растворяется в обесфеноленной смоле и не может быть удален при щелочной обработке сланцевой смолы. При производстве дизельного топлива обыкновенно второй перегонки после щелочной рафинации не производится. Следовательно, окисление фенолов и накопление нейтральных продуктов окисления в смоле приводит непосредственно к увеличению коксового числа дизельной фракции. Таким образом окисление фенолов сланцевой смолы приводит к ухудшению качества не только самих фенолов, но также и основного продукта, т. е. топливной фракции.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано окисление широкой фракции сланцевых фенолов в присутствии водного раствора едкой щелочи с применением молекулярного кислорода.
2. Показано, что при окислении фенолов образуется нейтральный продукт уплотнения фенолов и двухосновные карбоновые кислоты с молекулярным весом 400—800, в зависимости от глубины окисления. Часть исходного фенола разрушается до образования низких карбоновых кислот и углекислого газа.

3. Показано, что выход многоосновных карбоновых кислот зависит от избытка щелочи и высказано предположение, что образование кислот происходит в результате гидролитического расщепления промежуточных продуктов окисления с оксихиноидной структурой.
4. Показано, что доступ воздуха при обесфенолировании сланцевой смолы приводит к ухудшению качества полученных фенолов и фракций моторного топлива.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Хюссе, «Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца». ГИЗ «Научная литература», Тарту 1949.
2. Н. И. Черножухов и А. Я. Михельсон, Нефт. хоз. № 4 (1945).
3. Hunter, Morse, J. A. C. S. 48, 1615 (1926).
4. Hunter, Levire, J. A. C. S. 48, 1608 (1926).
5. Hunter, Woollett, J. A. C. S., 43, 135 (1921).
6. «Органические реакции», Сборник 4 под редакцией К. А. Кочешкова, Москва, 1951 г., стр. 276.
7. Anslov, Raistrick, I. Chem. Soc. 1446 (1939).
8. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева и М. М. Шемякин, ЖОХ 18, 1945 (1948).
9. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева и М. М. Шемякин, ЖОХ 18, 2121 (1948).
10. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева и М. М. Шемякин, ЖОХ 19, 183 (1949).
11. Л. А. Щукина, М. М. Шемякин, ЖОХ 19, 193 (1949).
12. Л. А. Щукина, А. П. Кондратьева и М. М. Шемякин, ЖОХ 19, 468 (1949).
13. Ю. Б. Швецов и М. М. Шемякин, ЖОХ 19, 480 (1949).
14. Л. А. Щукина, Ю. Б. Швецов и М. М. Шемякин, ЖОХ 21, 346 (1951).
15. Д. П. Витковский и М. М. Шемякин, ЖОХ 21, 540 (1951).
16. Д. П. Витковский и М. М. Шемякин, ЖОХ 21, 547 (1951).
17. Л. А. Щукина, А. С. Хохлов и М. М. Шемякин, ЖОХ, 21, 917 (1951).
18. Д. П. Витковский и М. М. Шемякин, ЖОХ 21, 1033 (1951).
19. М. М. Шемякин, Д. А. Бочвар и Л. А. Щукина, ЖОХ, 22, 439 (1952).
20. Л. А. Щукина, ЖОХ 22, 668 (1952).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА-ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ЖЕЛЕЗОСИНЕРОДИСТЫМ КАЛИЕМ (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

Продукты полукоксования горючих сланцев, как известно, содержат значительное количество фенолов. Как показывают исследования [1], фенолы сланцевой смолы состоят в значительной части из двухатомных фенолов.

В работе [1] некоторые двухатомные фенолы были выделены в чистом виде, при идентификации которых необходимо было установить их принадлежность к определенному гомологическому ряду (пирокатехина, резорцина или гидрохинона). В настоящее время нет простого и достаточно надежного метода для решения этой задачи. В литературе [2] описан метод определения пирокатехина, резорцина и гидрохинона при их совместном присутствии в смеси. Сущность метода заключается в том, что исследуемую смесь фенолов окисляют водным раствором хлорного железа, образовавшийся хинон извлекают экстракцией хлороформом и определяют иодометрически. Предпринятое нами испытание этого метода показало, что для получения результатов, близких к количественным, необходимо большое количество последовательных экстракций, связанных со значительной затратой времени. Кроме того, образование стойкой эмульсии в некоторых случаях приводит к совершенно неудовлетворительным результатам.

Мы разработали новый метод количественного определения двухатомных фенолов гидрохинонового ряда, пригодный также для качественного распознавания принадлежности исследуемых индивидуальных фенолов к определенному гомологическому ряду.

Железосинеродистый калий  $K_3Fe(CN)_6$ , как окислитель широко применяется в аналитической практике. Например, он является прекрасным стандартным веществом для определения титра раствора тиосульфата натрия [3], а также применяется для количественного определения сахаров [4, 5, 6].

Окислительный потенциал железосинеродистого калия выражается уравнением:

$$E = E_0 + 0,060 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]} \quad (30^\circ\text{C}).$$

При прибавлении к смеси ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  избытка сернокислого цинка и те и другие выпадут в осадок в виде  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Но, так как второй осадок значительно менее растворим, чем первый, окислительный потенциал железосинеродистого калия в присутствии  $\text{Zn}^{+2}$ , как и следует из вышеприведенного уравнения, значительно возрастает по сравнению с нормальным. С точки зрения аналитического применения важным положительным свойством окислительного раствора из железосинеродистого калия в присутствии ионов цинка является постоянство окислительного потенциала (при условии достаточного избытка окислителя), т. к. имеем дело с насыщенным над осадками  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  раствором.

Общеизвестно, что окисляемость фенолов в значительной степени зависит от рН среды. Из этого логически следует, что для окисления фенолов до вполне определенной степени (и только в этом случае окисление может быть аналитическим методом), необходимо рН среды держать постоянным за все время окисления. С другой стороны, в окислительном растворе содержится окисляемый фенол (восстановитель) и продукт окисления фенола, например, хинон (окислитель). В процессе окисления концентрация хинона в растворе непрерывно возрастает, а концентрация фенола падает, поэтому возрастает значение окислительного потенциала системы хинон-гидрохинон\*), что в кислой среде может привести к прекращению реакции окисления раньше, чем весь фенол будет окислен. Чтобы довести реакцию окисления до конца, окисление необходимо вести в очень слабокислой среде. В этих условиях, даже наиболее сильный окислитель в ряду алкилированных бензохинонов, бензохинон не окисляет иодистого калия до свободного иода. Это обстоятельство нами использова-

\*) Окислительный потенциал системы хинон-гидрохинон в общем виде может быть выражен уравнением ( $t = \text{const}$ ):

$$E = E_0 + a \lg H + b \lg \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} \quad [7]$$

причем  $a \approx 2b$ .

но — мы прибавляем к реакционной смеси (после окончания окисления) иодистый калий и оттитровываем раствором тиосульфата натрия количество иода, эквивалентное избытку окислителя в реакционной смеси. Титрование раствором тиосульфата натрия этого же раствора после подкисления минеральной кислотой дает данные о количестве образовавшегося хинона.

Для проведения анализа необходимы следующие растворы реактивов:

1. 0,1 н. раствор железосинеродистого калия. Растворяют 33 г железосинеродистого калия и 0,2 г соды (безводн.) в одном литре дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла в темном месте.
2. Буферный раствор. Отдельно растворяют 40 г семиводного сернокислого цинка в 80 мл воды и 30 г трехводного уксуснокислого натрия в 80 мл воды. Растворы смешивают в колбе на 250—300 мл, в которую предварительно введено 4 мл ледяной уксусной кислоты.
3. 15% водный раствор иодистого калия.
4. 0,05 н. раствор тиосульфата натрия с известным титром.
5. 5 н. серная кислота.
6. Раствор крахмала (0,2%).
7. Этиловый спирт чистый.

Ход анализа следующий. В склянку емкостью 100—200 мл с тщательно притертой пробкой отвешивают 5—25 мг исследуемого фенола, приливают 5—8 мл этилового спирта\*), 20 мл дистиллированной воды (после растворения фенола), 5 мл буферного раствора и, при тщательном помешивании, точно 10 мл 0,1 н. раствора железосинеродистого калия. После интенсивного встряхивания в течение пяти минут (пробка тщательно закрыта), к реакционной смеси приливают 2 мл 15% раствора иодистого калия и после двухминутного помешивания оттитровывают выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Подкисляют реакционную смесь пятью мл 5 н. серной кислоты и после двухминутного помешивания оттитровывают снова выделившийся иод

\*) Если исследуемый фенол достаточно хорошо растворяется в воде, то его растворение в спирте излишне.

тиосульфатом натрия. В аналогичных условиях проводят холостой опыт.

В опытах с некоторыми веществами выделение иода происходит медленно и после окончания титрования реакционный раствор синеет. В тех случаях мы условно приняли за конец реакции момент, когда в течение одной минуты выделившийся иод может быть оттитрован одной каплей (0,03 мл) 0,05 н. раствора тиосульфата натрия.

Вычисление количества окислителя, израсходованного на окисление, и количества образовавшегося хинона может быть произведено по формулам:

$$m_{\text{вес.}} = \frac{(a - a_0) \cdot 0,05 \cdot f}{q} \text{ [м. экв/г]} \dots\dots (1)$$

$$m_{\text{мол.}} = \frac{(a - a_0) \cdot 0,05 \cdot f \cdot M}{1000 \cdot q} \text{ [экв/моль]} \dots (2)$$

$$n_{\text{мол.}} = \frac{(b - b_0) \cdot 0,05 \cdot f \cdot M}{2000 \cdot q} \text{ [моль/моль]} (3)$$

- где:  $m_{\text{вес.}}$  — расход окислителя на окисление фенола в миллиэквивалентах на грамм,  
 $m_{\text{мол.}}$  — расход окислителя на окисление фенола в эквивалентах на моль,  
 $n_{\text{мол.}}$  — количество образовавшегося хинона в молях на моль взятого фенола,  
 $a_0$  и  $a$  — расход раствора тиосульфата натрия до подкисления, соответственно, в холостом опыте и опыте с веществом в мл,  
 $b_0$  и  $b$  — расход раствора тиосульфата натрия после подкисления, соответственно, в холостом опыте и опыте с веществом в мл,  
0,05 — нормальность раствора тиосульфата натрия,  
 $f$  — поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия,  
 $M$  — молекулярный вес исследуемого вещества,  
 $q$  — навеска исследуемого вещества в г.

По описанной методике было проведено окисление большого количества индивидуальных фенолов различных гомологических рядов. Характерные данные опытов приведены в таблице 1.

## Обработка некоторых индивидуальных фенолов железосинеродистым калием

№ опыта	Наименование фенола	Взято на анализ		Взято окислит. м эквив.	Израсходовано окислит. экв./моль	Найдено хинона моль/моль
		мг	м моль			
1	Гидрохинон . . . . .	20,4	0,185	1,05	2,06	0,995
2	Метилгидрохинон . . . . .	17,5	0,141	1,05	1,96	1,00
3	2,6-диметил-гидрохинон . . . . .	19,5	0,141	1,05	1,84	1,02
4	Резорцин . . . . .	19,0	0,173	1,05	3,90	0,07
5	2,4-диметил-резорцин . . . . .	10,2	0,074	1,05	3,70	0,05
6	Исследуемый двухатомн. фенол $C_8H_{10}O_2$ [1] . . . . .	23,7	0,172	1,05	3,84	0,02
7	Пирокатехин . . . . .	17,5	0,159	1,05	1,95	0,05
8	Фенол . . . . .	22,0	0,234	1,05	2,95	0,05
9	Тимол . . . . .	18,0	0,120	1,05	2,80	0,03
10	1-нафтол . . . . .	27,2	0,188	1,05	3,10	0,01
11	2-нафтол . . . . .	26,5	0,184	1,05	3,20	0,01
12	Гваякол . . . . .	25,0	0,202	1,05	3,20	0,01

Из таблицы видим, что в выбранных условиях все три исследованных пара-диоксибензола (опыты 1, 2 и 3) гладко окисляются практически количественно в хиноны. Это видно как по количеству окислителя, израсходованного на окисление, так и по количеству образовавшегося при окислении хинона.

Таким образом описываемый метод полезен для количественного определения пара-диоксибензолов гидрохинонового ряда.

Важной особенностью разработанного нами метода окисления является то, что одновременно с определением количества образовавшегося хинона определяют также количество израсходованного окислителя, причем, в смысле упрощения анализа, удобно, что хинон из реакционной смеси не извлекают, например, экстракцией. В выбранных нами условиях на окисление фенолов различных гомологических рядов расходуется различное и характерное для данного гомологического ряда количество окислителя. Например (см. табл. 1), на окисление гидрохинонов расходуется два эквивалента окислителя и образуется один

моль хинона на моль; на окисление пирокатехина расходуется столько же окислителя, но хинона не образуется; на окисление резорцинов расходуется около четырех эквивалентов окислителя на моль, а на окисление одноатомных фенолов около трех. Это обстоятельство, в случае окисления индивидуальных фенолов, позволяет отнести исследуемый фенол к определенному гомологическому ряду. Здесь требуются дополнительные исследования для получения большего количества экспериментальных данных.

В качестве примера использования метода для исследования неизвестного двухатомного фенола  $C_8H_{10}O_2$  приведен опыт 6 (табл. 1). Как видим из таблицы, на окисление моля этого фенола израсходовано 3,84 эквивалента окислителя на моль, без образования хинона. Такие же данные окисления чистых образцов известных резорцинов. Поэтому мы пришли к заключению, что исследуемый фенол относится к резорциновому ряду. Действительно, впоследствии было установлено, что исследуемый фенол является 2,5-диметилрезорцином [1].

При исследовании описываемого метода аналитического окисления фенолов мы имели в виду разработку метода, который дал бы возможность уверенно отнести неизвестные двухатомные фенолы к определенному гомологическому ряду. Этой цели мы достигли. Но предлагаемый нами метод таит в себе большие возможности использования и для других целей. Уже в разработанном виде он пригоден для количественного определения гидрохинона и его гомологов в чистом виде и в смесях. Метод может быть применен для исследования устойчивости различных фенолов и других легкоокисляющихся соединений в окислительной среде при различных рН среды (для этого следует применять буферные растворы с желаемым рН). Возможно, метод может быть применен для качественного и количественного определения и других легко окисляющихся соединений (аминов, сахаров, альдегидов и т. д.) при подборе буферного раствора с подходящим рН, оптимальной температуры и времени, для чего требуются дополнительные исследования.

## ВЫВОД

Разработан полумикрометод аналитического окисления фенолов железосинеродистым калием, дающий возможность определить как израсходованное на окисление количество окислителя, так и количество образовавшегося при этом хинона.

Все определение производится в одном растворе (без извлечения хинона), поэтому просто и связано с малой затратой времени.

На анализ требуется 5—25 мг исследуемого вещества. Метод применим для количественного определения фенолов гидрохинонового ряда и для определения взаимного положения гидроксильных групп в двухатомных фенолах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, см. настоящий сборник стр. 90.
  2. П. А. Мошкин, С. И. Черная, Труды ВНИГИ, вып. IV, 1952, стр. 221.
  3. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат 1948, стр. 597 и 646.
  4. Cole Y. *Biochem.* 27, 723 (1933).
  5. B. D. Hites, C. W. Ackerson, A. G. N. Volkmer, *Ap. Chem.* 21, 993 (1949).
  6. Е. Т. Подлубная и П. С. Бухаров, *Ж. ан. хим.* 5, 300 (1950).
  7. Л. Физер и М. Физер, *Органическая химия*, Москва 1949, стр. 635.
-

## ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕР- ЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

### 1. Введение

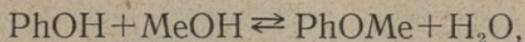
Смола полукоксования прибалтийского горючего сланца богата кислородными соединениями. По данным элементарного анализа и молекулярного веса среднее содержание кислородных соединений в сланцевой смоле составляет примерно 60—70%. Около 25—30% кислородных соединений, в пересчете на суммарную смолу, обладает кислыми свойствами и выделяется из смолы при обработке ее раствором щелочи. После обесфеноливания в сланцевой смоле остается значительное количество кислородных соединений, получивших общепринятое название «нейтральные кислородные соединения».

Первые исследования по определению характера нейтральных кислородных соединений проводил Ю. Хюссе [1], установив в обесфеноленных фракциях генераторной смолы наличие гидроксильных, карбонильных и сложноэфирных групп. М. В. Пронина [2] занималась определением в сланцевой смоле кетонов в виде семикарбозонов, но не приводит данных об индивидуальных соединениях. Нейтральные кислородные соединения сланцевой смолы более подробно исследованы С. С. Семеновым и Б. Е. Гуревич [3]. С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич установили наличие в сланцевой смоле следующих кетонов: метил-н-амилкетон, метил-н-гексилкетон, метил-н-гептилкетон, метил-н-октилкетон, 2,4-диметилциклогексанон и 4-метил-1-гидриндон. Кроме этих кетонов показано присутствие нонил- и децилкетонов и метаметилацетофенона. При определении группового химического состава нейтральных кислородных соединений С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич нашли гидроксилсодержащие соединения, эфиры, альдегиды и кетоны. А. П. Сиверцев, Н. Матвеева и Т. Юрьева [4] исследовали действие магний-органических соединений на кислородные соединения сланцевого бензина. Такой же метод был применен О. Эйзенем [5] при определении

гидроксильной и карбонильной группы в тяжелой туннельной смоле.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что в сланцевой смоле имеются нейтральные кислородные соединения с гидроксильной и карбонильной функциями. Из карбонильных соединений твердо установлено наличие кетонов. Химический характер гидроксилсодержащих соединений до сих пор не известен. Несмотря на то, что некоторые авторы определили в сланцевой смоле сложноэфирные и альдегидные функциональные группы [1, 3], индивидуальные соединения этих типов до сих пор не выделены.

При обесфенолировании сланцевой смолы водным раствором едкой щелочи из сланцевой смолы удаляются соединения с достаточно четко выраженными кислотными свойствами. Многолетний опыт обесфеноливания сланцевой смолы показывает, что количество выделенных фенолов зависит от концентрации раствора едкой щелочи. Фенолы, являясь слабыми кислотами, находятся в гидролитическом равновесии по следующему уравнению:



и константа гидролитического равновесия будет

$$K = \frac{[\text{PhOMe}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{PhOH}] [\text{MeOH}]}$$

Следовательно увеличение концентрации щелочи способствует переходу фенола в фенолят. Повторная обработка фенолов раствором едкой щелочи приводит практически к полному удалению фенола. Известно, что ряд фенолов обладает очень слабыми кислотными свойствами в обыкновенных растворителях. Они вообще не образуют стабильных солей с щелочными металлами. Р. Адамс [6] показал, что введение любой атомной группы в молекулу фенола изменяет растворимость его в водных растворах едкой щелочи. При этом алкильная группа, как правило, снижает растворимость фенолов в щелочных растворах. Ряд авторов [7—11] объясняет индифферентность фенолов к щелочному раствору образованием внутримолекулярной водородной связи.

Из вышесказанного следует, что мы не имеем никаких оснований думать, что щелочная обработка сланцевой

смолы удаляет все фенолы. Наоборот, более вероятно, что сильно алкилированные фенолы, склонные к образованию водородной связи, остаются в нейтральной смоле как типичные нейтральные тела.

В связи с этим возникает вопрос, какое количество гидроксильных групп в сланцевой смоле может иметь характер фенольного гидроксила и какое количество гидроксила остается для других соединений. Общепринятыми методами определения гидроксильной группы являются ацетилирование уксусным ангидридом в растворе пиридина и действие магнией-органических соединений на гидроксильную группу (метод Церевитинова). Ацетилирование уксусным ангидридом в пиридине позволяет провести определение первичных и вторичных спиртовых и фенольных гидроксидов [12]. Действие магнией-органических соединений на гидроксильную группу имеет более общий характер и позволяет определить и третичный спиртовый гидроксил. В таблице 1 приводятся результаты определения гидроксильной группы в нейтральной сланцевой смоле.

Таблица 1

Происхождение смолы	Пределы кипения при 4 мм рт. ст.	Содержание гидроксильной группы в %	
		По методу активного водорода	По методу ацетилирования
Туннельная . . . . .	80—100	0,25	0,29
	100—120	0,31	0,35
	120—140	0,49	0,52
Смола вращающейся реторты . . . . .	100—120	0,40	0,43
	120—140	0,78	0,83
	140—160	1,22	1,18
	160—180	1,48	1,41
	180—200	1,68	1,59

Как видно из экспериментальных данных, результаты определений гидроксильной группы двумя методами хорошо совпадают в пределах точности эксперимента. Кажется, что возможность существования третичного спиртового гидроксила в сланцевой смоле исключается и остается

вопрос о наличии фенольного и первичного и вторичного спиртового гидроксидов.

Прямому определению фенольного гидроксидила в последнее время уделяется большое внимание. Теоретически обоснованным является метод титрования фенольного гидроксидила в основных растворителях, так как фенолы в этих условиях являются сильными кислотами. Некоторые авторы [13, 14] при использовании этого метода получили хорошие результаты. В нашей лаборатории Э. Липпмаа [15] разработал метод высокочастотного титрования фенольного гидроксидила в растворе диэтилформамида, диэтиламина и пиридина. Многочисленные опыты с чистыми препаратами доказывают, что в этих условиях фенолы титруются количественно без участия при этом спиртового гидроксидила. В таблице 2 приводятся результаты определения фенольного гидроксидила прямым титрованием и методом ацетилирования.

Таблица 2

Определение фенольной гидроксидильной группы в нейтральной генераторной смоле методом прямого титрования

Пределы кипения	Элементарный состав в %				Гидроксидильная группа в % методом ацетилирования	Гидроксидильная группа в % методом прямого титрования
	С	Н	S	О		
Необесфеноленая генераторная смола 96—225°C/2 мм рт. ст.	81.50	9.64	0.77	8.09	5.5	6.1
Обесфеноленая генераторная смола 100—225°C/2 мм рт. ст.	84.72	10.54	1.04	3.70	1.4	1.5

Из этих данных можно сделать заключение, что гидроксидилсодержащие соединения сланцевой смолы имеют фенольный характер. Следовательно, значительное количество фенолов сланцевой смолы обладает настолько сла-

быми кислотными свойствами в водных растворах, что они не склонны к образованию стабильных солей. Это обстоятельство заставляет пересмотреть всю методику определения кислородных функциональных групп в сланцевой смоле. До настоящего времени почти не имеется данных о возможностях возникновения усложнений, вызванных наличием фенолов в смеси с другими соединениями с кислородсодержащими функциями. Целью нашего исследования является уточнение вопроса определения альдегидов и кетонов в присутствии фенолов.

## 2. Определение альдегидов в сланцевой смоле

Количество возможных методов определения альдегидной группы весьма ограничено. Для количественного определения альдегидов заслуживают внимания метод окисления окисью серебра и действие бисульфита натрия на альдегиды. Кормак [16] определил фурфурол аммиачным раствором окиси серебра. В. Понндорф [17] разработал этот способ с некоторым видоизменением для других альдегидов. В последнее время появились работы [18—21] по использованию окиси серебра для определения альдегидов. Сущность этих исследований заключается в различных формах определения избытка окиси серебра и в методах избежания избытка щелочи, что способствовало бы протеканию реакции Канницаро.

Нами проведены опыты определения альдегидной группы в генераторной смоле окисью серебра. Свежеприготовленная окись серебра растворялась в аммиаке и измеренное количество этого раствора прибавлялось к навеске сланцевой смолы. Смесь нагревалась в течение получаса при 65—70°C и затем фильтровалась через стеклянный фильтр. Остаток отмывался аммиаком и затем спиртом и эфиром. Количество серебра, выделенного в реакции, определялось титрованием по Вольгарду.

Использованная нами методика отличается от оригинального метода Понндорфа [17] тем, что свободное серебро, образовавшееся при реакции восстановления, определяется прямым методом. Обратное титрование избытка серебра, как это обыкновенно делается, не может дать правильного результата.

Таким образом уже само обратное титрование при анализе сланцевой смолы вызывает грубые ошибки в результатах. В таких же условиях обрабатывались некоторые чистые фенолы. При этом все фенолы и фракции сланцевой смолы давали замечательное серебряное зеркало и в этом смысле вполне аналогичны альдегидам. Восстановительная способность фенолов возрастает с увеличением степени алкилированности. В таблице 3 приводятся некоторые количественные результаты обработки фракций сланцевой смолы и индивидуальных фенолов окисью серебра.

Таблица 3

Результаты обработки генераторной смолы и некоторых индивидуальных фенолов окисью серебра

№№ п/п	Вещество	Содержание гидроксильной группы экв./100 г	Расход $\text{Ag}_2\text{O}$ в молях на 100 г вещества	Кажущееся содержание «альдегида» г $\text{CO}/100$ г	Степень реакции гидроксильной группы в % <sup>1)</sup>
1	Фенол	1,06	0,017	0,47	1,6
2	о-крезол	0,93	0,135	3,78	13,1
3	Тимол	0,67	0,238	6,67	35,8
4	Тетраэтилфенол	0,49	0,340	9,54	70,2
5	о-гидроксидифенил	0,59	0,019	0,55	3,3
6	п-гидроксидифенил	0,59	0,112	3,12	19,0
7	$\alpha$ -нафтол	0,69	0,720	20,2	104,3
8	$\beta$ -нафтол	0,69	0,121	3,4	17,4
9	Резорцин	1,82	0,960	26,8	52,9
10	Необесфеноленная генераторная смола 96—225°C/2 мм рт. ст.	0,31	0,084	2,4	27,0
11	Обесфеноленная генераторная смола 100—225°C/2 мм рт. ст.	0,077	0,011	0,3	14,3

<sup>1)</sup> Степень реакции гидроксильной группы рассчитана в предположении, что 1 моль  $\text{OH}$  реагирует с 1 моле  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Из этих данных можно сделать вывод, что метод окисления альдегидов окисью серебра в присутствии фенолов не может дать правильных результатов. Фенолы, особенно алкилированные, являются замечательными восстановителями и дают с солями серебра аналогичные реакции

с альдегидами. Это обстоятельство показывает непригодность этого метода при анализе сланцевой смолы, однако не дает объяснения о наличии или отсутствии альдегидов в сланцевой смоле.

Второй метод количественного определения — действие бисульфита или сульфита натрия на альдегиды изучался многими исследователями [22—28]. В одной более поздней работе [29] показана возможность использования этого метода для анализа альдегидов. Метод нашел применение и для выделения карбонильных соединений [30]. Л. Физер и М. Физер [31] считают, что «эта реакция имеет общее применение в ряду альдегидов, но только немногие кетоны могут давать бисульфитные соединения».

Нами проводилась обработка нейтральной генераторной смолы спиртовым раствором бисульфита натрия. 198,25 г смолы (характеристика дана в таблице 2) обрабатывалось раствором 40 г  $\text{NaHSO}_3$  в 160 мл воды и 40 мл спирта. Обработку проводили двумя последовательными операциями, каждый раз с применением свежего раствора бисульфита натрия. Водно-спиртовой раствор отделялся от смолы и, после отгонки спирта в вакууме, экстрагировался эфиром для удаления примесей. Водный раствор разлагался добавлением соляной кислоты и экстрагировался эфиром в перфораторе. После отгонки эфира получалось 0,20 г остатка. Таким образом, только 0,1% нейтральной генераторной смолы давало соединения с бисульфитом. Вряд ли возможно предполагать, что в сланцевой смоле имеются только такие альдегиды, которые не вступают в реакцию с бисульфитом натрия. Более вероятно, что они в средних и высококипящих фракциях отсутствуют вообще.

Из многолетнего опыта сланцевой промышленности по переработке подсмольных вод известно, что они содержат ацетальдегид и пропионовый альдегид. Однако это нельзя считать доказательством того, что альдегиды имеются и в высококипящих фракциях сланцевой смолы. Первые альдегиды являются более устойчивыми и сохраняются без изменения при высоких температурах. Высшие производные альдегидов разлагаются и конденсируются и их существование в средней и высококипящей части смолы мало вероятно. В общем балансе нейтральных кислородных соединений альдегиды играют ничтожную роль.

### 3. Определение карбонильной группы в сланцевой смоле

Для определения карбонильной группы в сланцевой смоле были использованы методы фенилгидразина [1, 3], семикарбазида [3] и магниорганических соединений [5]. Сравнение полученных результатов затруднительно потому, что разными авторами были применены различные фракции смол различного происхождения.

В последнее время для определения карбонильных групп кетонов и альдегидов с успехом применяется метод гидроксилamina [32—34]. Однако до настоящего времени отсутствуют работы по выяснению возможности определения карбонильной группы в присутствии фенолов.

В данной работе использовался следующий раствор:

0,5 н. солянокислый гидроксилamin в этиловом спирте — 200 мл,

0,5 н. раствор КОН в этиловом спирте — 100 мл,  
этиловый спирт — 200 мл.

После смешивания указанных растворов отфильтровали образовавшийся КСl. Для каждого опыта брали по 50 мл раствора и избыток КОН титровали 0,5 н. водным раствором соляной кислоты. Для проверки пригодности данного метода провели ряд опытов с индивидуальными

Таблица 4

Определение карбонильной группы в некоторых индивидуальных кетонах и во фракциях генераторной смолы

Условия опыта		Содержание карбонильной группы в %				
Температура в °С	Время в часах	Ацетофенон (23,3%СО)	Бензофенон (15,4%СО)	Бензалацето- фенон (13,5%СО)	Необесфено- ленная смола	Обесфенолен- ная смола
Комнатная	40—45	21,8	10,0	12,3	0,99	1,22
100	0,5	22,8	12,0	13,2	1,09	1,41
100	1	22,7	14,0	13,4	1,20	1,51
100	2	23,1	15,0	13,5	1,27	1,63
100	4	23,2	15,2	—	1,36	1,68
100	6	—	15,1	—	1,46	1,83
100	10	—	—	—	1,66	1,89

## Обработка некоторых индивидуальных фенолов гидроксиламином

Фенолы	Кажущееся содержание СО в %	
	Комнатная температура, 40—45 часов	100°С 4 часа
Фенол	0,0	0,0
о-крезол	0,0	0,0
Тимол	0,8—0,9	0,0
Пара-трет-бутилфенол	0,3—0,8	0,0
Тетразтилфенол	1,4—9,2	0,0
о-гидроксиdifенил	1,1—1,5	0,0
Пара-гидроксиdifенил	0,6—0,7	0,0
Резорцин	0,0	0,0
Пирокатехин	0,4	0,0
Гидрохинон	0,6—0,7	0,0
α-нафтол	3,4—4,7	0,2
β-нафтол	0,0—1,6	0,0—0,2

кетонами и фенолами в различных условиях. Результаты приводятся в таблицах 4 и 5.

Из приведенных данных видно, что выбранные для этих опытов индивидуальные кетоны давали практически теоретические результаты при 100°С в течение 4 часов. Надо отметить, что бензофенон сравнительно трудно реагирует с многими реагентами. Относительно же применимости данного метода для сланцевой смолы выяснилось, что и после 10-часовой обработки не удалось получить постоянной величины. Интересным является тот факт, что фенолы при комнатной температуре реагировали с гидроксиламином, но при 100°С никакого влияния не оказывают.

Эти результаты позволяют думать, что фенолы не мешают общему ходу определения карбонильной группы и метод гидроксиламина может быть рекомендован для этой цели. В отличие от других вариантов применения этого метода, нам кажется более целесообразным работать с раствором, в котором соляная кислота солянокислого гидроксиламина наполовину нейтрализована. По нашему опыту целесообразно также применение более разбавленного раствора гидроксиламина.

## ВЫВОДЫ

1. В данной статье критически рассмотрены методы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле.
2. Показано, что в обесфеноленной сланцевой смоле остаются фенолы, нерастворимые в водных растворах едкой щелочи. Установлено, что методом прямого титрования в основных растворителях титруется все количество гидроксильной группы в сланцевой смоле. Отсюда можно сделать заключение, что в сланцевой смоле отсутствуют другие гидроксильные группы кроме фенольных.
3. Показано, что метод определения альдегидов окисью серебра в присутствии фенолов не дает правильных результатов. Обработкой сланцевой смолы спиртоводным раствором бисульфита натрия показано, что сланцевая смола альдегидов не содержит.
4. Разработаны условия определения общего содержания карбонильной группы методом гидроксиламина и показано, что этот метод дает удовлетворительные результаты и в присутствии фенолов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hüsse, «Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estländischen Brennschiefer-Rohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl», Tartu 1930.
2. М. В. Пронина, ДАН СССР, т. XXIV, № 1, 115 (1950).
3. С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич, «Изучение нейтральных кислородных соединений средних фракций сланцевой смолы», Труды ВНИИПС, т. II, 1954 г., стр. 57.
4. А. Сиверцев, Н. Матвеева, Т. Юрьева, Хим. тверд. топлива 4, 253 (1937).
5. О. Эйзен, «Исследование химического состава тяжелых фракций сланцевой смолы». Диссертация ТПИ, 1951 г.
6. R. Adams, Journ. Am. Chem. Soc., 41, 247 (1919).
7. Н. А. Валяшко и Ю. С. Розум, ЖОХ, 18, 710 (1948).
8. H. Meyer, Monatsh, 28, 1381 (1907).
9. А. Чичибабин, ЖРХО, 50, 512 (1918).
10. A. Levi, S. Smiles, J. Chem. Soc. 520 (1931).
11. W. Baker, J. Chem. Soc. 1381 (1933).
12. De Walt, R. Glenn, Anal. Chem. 24, 1789 (1952).
13. Fritz, Keen, Anal. Chem. 25, 179 (1953).
14. Katz, R. Glenn, Anal. Chem. 24, 1157 (1952).
15. Э. Липпмаа, Журн. Анал. Хим. № 3 (1955).
16. Cornack, J. Chem. Soc. 77, 990 (1900).

17. W. Ponndorf, Ber. 64, 1913 (1931).
  18. J. Mitchell, D. Smith, Anal. Chem. 22, 746 (1950).
  19. H. Bailey, J. Кнох, J. Chem. Soc. 2741 (1951).
  20. S. Siggia, E. Segal, Anal. Chem. 25, 641 (1953).
  21. H. Siegel, F. Weiss, Anal. Chem. 26, 917 (1954).
  22. Ripper, Monatsh. für Chemie, 21, 1079 (1900).
  23. Jerusalem, Biochem. Zeitschr., 12, 368 (1908).
  24. Rocques, Journ. Pharm. Chim., 8, 9 (1900).
  25. Jolles, Zeitschr. für analyt. Chem. 45, 196 (1906).
  26. Jolles, Zeitschr. für analyt. Chem. 46, 164 (1907).
  27. Lemme, Chem. Zeitung, 27, 896 (1903).
  28. Doby, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 355 (1907).
  29. S. Siggia, W. Махеу, Anal. Chem., 19, 1023 (1947).
  30. Michael, Амер. пат. 2625560, 13. 01. 53 г., Реф. журнал Химия 1953 г., реф. 2341.
  31. Л. Физер и М. Физер, «Органическая химия», Москва, 1949 г., стр. 189.
  32. Bryant, Smith, Journ. Am. Chem. Soc. 57, 57 (1935).
  33. A. Fenell, J. Skellan, Analyst, 78, 135—140 (1953).
  34. Н. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, ЖПХ 33, 1336 (1950).
-

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ЗОЛЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ**

Как показали наши прежние исследования [1], содержание органической массы в прибалтийских горючих сланцах определяется с достаточной точностью по данным содержания золы, углекислоты карбонатов и содержания сульфатов в золе. Учитывая то большое значение, которое имеет определение истинного количества органической массы при практическом разрешении многих вопросов переработки сланцев, практическое значение приобретают скорые и несложные методы определения сульфатов в золе. Из различных, известных в литературе, методов определения сульфатов заслуживает внимания барийхроматный метод как по несложности методики определения, так и по доступности используемых реактивов. Хотя метод в разных вариантах описан достаточно детально в учебниках аналитической химии, тем не менее в литературе отсутствуют данные об использовании метода в условиях определения сульфатов в золе горючих сланцев.

Определение сульфатов в золе имеет две узловые точки — выщелачивание сульфатного иона из золы и определение его. Как первый, так и второй вопрос требуют самостоятельного разрешения, хотя разрешение этих вопросов тесно связано между собою.

Сульфатный ион присутствует в золе сланца в виде сульфата кальция. Зола содержит еще окись кальция, окислы железа и силикаты минеральной части сланца. Не очень реально, что зола сланца содержит в значительном количестве силикаты, образовавшиеся из окисей кальция, железа и кварца при температуре озоления сланца. Хотя до настоящего времени в литературе нет никаких данных о минералогическом составе золы горючего сланца, тем не менее, учитывая явления спекания в топках при сжигании горючего сланца [2], можно полагать, что при температурах 850—900° образование силикатов имеет подчиненное значение и зола горючего

сланца не содержит сплавов сульфатов и силикатов. Из этого следует, что сульфаты, находящиеся в золе, должны быть легко вымываемы из золы водой, либо раствором соляной кислоты.

Для выделения сульфатов из топлива применяются обычно метод ВТИ, — экстракцию топлива горячей водой [3], или экстракцию 3% раствором соляной кислоты при температуре  $60^{\circ}$  — метод Повелл-Парра [4]. ГОСТом 6380—52 предвидена для выделения сульфатов из сланца экстракция горячей водой.

Выделение сульфатов из золы горючего сланца горячей водой, по методу ВТИ, представляет явные выгоды. Из компонентов золы в водный раствор переходят гипс и незначительные количества гидроокиси кальция, между тем как окислы других металлов и силикаты остаются нерастворимыми. Растворимость сульфата кальция в воде значительна, при температурах  $40—60^{\circ}$  в 100 г воды растворяется 0,200 г  $\text{CaSO}_4$  [5]. Учтя максимальное содержание общей серы в товарных пробах сланца в пределах 2,5%, содержание органической массы 30—45%, содержание минеральной углекислоты до 10—15% [6], количество полученной золы составит примерно 50% от сланца. Если принять, что вся сера сланца при озолении переходит в сульфаты, то полученная при озолении зола (в количестве примерно 1 г) будет содержать не более 0,2 г  $\text{CaSO}_4$ , следовательно, для растворения всего количества гипса потребовалось бы не более 120—150 мл воды. При анализе различных отходов обогащения сланца 1 г золы будет содержать не выше 0,25 г гипса, поэтому при анализе для растворения сульфатов требовалось бы не более 150—200 мл воды.

По имеющимся данным [6] содержание общей серы в пласте Е доходит до 3,1%, и содержание колчеданной серы до 2,5%. Следовательно, практически отходы обогащения могут содержать до 4,5% общей серы. Поэтому 1 г золы при 100% переходе всех сернистых соединений в сульфаты, может содержать до 0,30 г гипса, на растворение которого потребовалось бы не больше 200—250 мл воды.

Но следует учесть, что зола содержит значительные количества окиси кальция, которая переходит в раствор в виде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяется в воде при температуре  $40—60^{\circ}$  в количестве 0,1—0,08 г в 100 г воды,

поэтому вследствие перехода кальциевых ионов в раствор уменьшается количество сульфатных ионов в водном растворе — гипс меньше растворяется в насыщенном растворе гидроокиси кальция, нежели в воде.

Возможно, что при озолении сланца вследствие избытка окиси кальция, наряду с гипсом образуются основные сульфаты, растворимость которых может отличаться от растворимости гипса в воде, хотя в литературе нет данных о существовании таких основных сульфатов, тем не менее, мы должны учитывать возможность их нахождения в золе. Поэтому количество воды, необходимое для растворения сульфатов, может значительно превосходить вычисленные количества воды и превосходить рациональные объемы жидкости для анализа.

Значительно лучше растворяется сульфат кальция в разбавленной соляной кислоте.

Образующиеся при этом бисульфаты кальция обладают большей растворимостью в воде [10]. Так в 100 г

0,2	н. раствора	HCl	растворяется	0,65	г	CaSO <sub>4</sub>
0,4	„	„	„	0,85	г	„
0,8	„	„	„	1,26	г	„

Тем не менее использование больших количеств соляной кислоты не является целесообразным, так как при последующей нейтрализации кислоты образовалось бы большое количество солей, понижающих точность анализа. Поэтому мы и не считали целесообразным использование метода Повелл-Парра.

Как известно, наиболее богатым по содержанию карбоната кальция является пропласток С/Д, содержащий до 85% CaCO<sub>3</sub>. Зола, получаемая при озолении его, может содержать до 80% CaO. Для растворения окиси кальция, содержащегося в 1 г золы, потребуется поэтому 28 миллиэквивалентов HCl.

Исходя из этого, вполне достаточным для выщелачивания сульфатов являются 150 мл 0,5 норм. раствора соляной кислоты.

Для выяснения степени выделения сульфатов при выщелачивании их по различным методам были проведены выделения сульфатов из золы четырех проб сланца. Определение переходящих в раствор сульфатов было проведено весовым методом в виде BaSO<sub>4</sub>. Были использованы следующие методы выделения сульфатов.

1. Метод ВТИ. Сульфаты выщелачивали 300 мл воды на водяной бане в течение 1—1 ½ часа. Нерастворимый осадок отфильтровывали, промывали 5 раз водой. Водный раствор подкисляли, после чего сульфатный ион определяли в виде  $BaSO_4$ .

2. Сульфаты выщелачивали 150 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты на водяной бане в течение 15 минут. Не переходящие в раствор компоненты золы отфильтровывали, промывали на фильтре 5 раз водой. В водном растворе определяли сульфатный ион в виде сульфата бария.

3. Сульфаты выделили из золы по методу Повелл-Парра. Пробу золы обрабатывали в течение 4 часов 300 мл 3% раствора соляной кислоты при температуре 60°. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 5 раз водой. Из фильтрата осаждали гидраты алюминия и железа аммиаком. После отфильтрования осадка и подкисления, осаждали сульфатный ион в виде сульфата бария.

При анализах использовались пробы сланца, отобранные из пластов А, В, Д, Е шахты Кивийли. Озоление проб сланца было проведено согласно ГОСТу 6383-52 одновременно в шести тиглях. Полученную из отдельных опытов золу смешивали в агатовой ступке. Для каждого определения сульфатов брали 0,9—1,1 г золы. Были проведены два параллельных определения. В таблице 1 приведены средние из этих определений.

Таблица 1

Выделение сульфатов из золы сланца экстракцией водой (метод ВТИ), 0,5 н. раствором  $HCl$  и по методу Повелл-Парра

Название пробы	$SO_4^{''}$ в %, в пересчете на золу		
	при экстракции водой	при экстракции 0,5 н. раствором $HCl$	при экстракции по Повелл-Парру
А	2,88	4,71	4,54
В	7,46	9,48	9,31
Д	1,74	3,15	3,02
Е	3,56	7,01	6,85

Как показывают результаты опытов, выщелачивание сульфатов, как это предлагается для выделения сульфатов в топливах (ГОСТ 6380-52), не является приемлемым

для выделения сульфатов из золы прибалтийских горючих сланцев. Метод дает сильно (40—50%) заниженные данные.

Из результатов анализа вытекает, что 0,5 н. раствор соляной кислоты является вполне приемлемым для выделения сульфатов. Процесс выделения сульфатов происходит скоро, уже в течение 15 минут. Результаты анализов показывают, что при экстракции сульфатов 0,5 н. соляной кислотой содержание их на 0,16% выше, чем при экстракции сульфатов по Повелл-Парру. Можно полагать, что при определении сульфатов из растворов, содержащих соли тяжелых металлов, вследствие адсорбции последних сульфатом бария получатся завышенные результаты. Но такое предположение нельзя считать обоснованным, так как в этом случае «ошибки» были бы пропорциональны количеству сульфатов. Сравнение результатов определения сульфатов показывает, что разность при определении сульфатов по Повелл-Парру и по предложенному нами методу является постоянной величиной (0,16%), из чего необходимо заключить, что определение сульфатов по методу Повелл-Парра, вследствие большого содержания аммониевых солей в растворах, дает заниженные данные.

Второй узловой точкой при определении сульфатов в золе является определение сульфатного иона в полученном слабо-солянокислом растворе. Весовой метод определения сульфатов в виде сульфата бария дает точные данные в руках опытных аналитиков. Тем не менее, метод обычно считают трудоемким и даже мало точным в условиях заводских лабораторий. Вследствие этого, неоднократно предлагали использовать различные объемные методы определения сульфатов. Из этих методов заслуживают внимания метод титрования сульфатов хлористым барием в присутствии индикатора родизоновокислого натрия, предложенный Штребингером и Зомбори [7] и барий-хроматный метод. Первый метод предложен ГОСТом 2962-45 для определения сульфатного иона в смыве калориметрической бомбы, а также при определении общей серы в топливе (ГОСТ 6980-52). Тем не менее метод не нашел большого распространения. Индикаторная бумага, используемая при определении сульфатов, сохраняет свою пригодность в течение 1—2 часов и поэтому готовится заново перед употреблением. Кроме того, роди-

зоновокислый натрий не выпускается регулярно Главхимреактивом и поэтому не является всегда доступным.

При разработке скоростных методов определения сульфатов в золе горючего сланца мы поэтому обратили внимание на барийхроматный метод. Барийхроматный метод определения сульфатов известен в нескольких вариантах [8, 9]. Нами был выбран следующий вариант. К слабокислому раствору сульфатов прибавляют солянокислый раствор хромата бария. При этом осаждается сернокислый барий и освобождается эквивалентное сульфатам количество хромовой кислоты. После прибавления к раствору водного аммиака или уксуснокислого натрия выпадает избыточный хромовокислый барий. После отфильтрования последнего определяют в растворе эквивалентное сульфатам количество хромовой кислоты иодометрическим методом.

Возник вопрос, в какой степени влияют на точность определения сульфатов в золе горючего сланца довольно значительные количества присутствующих солей кальция и аммония, а также содержание солей железа и алюминия. Необходимо было уточнить время, потребное для полного осаждения хромата бария. Для выяснения этих вопросов были проведены следующие опыты.

1. Контрольные опыты определения сульфатного иона из чистого раствора сульфата калия.

2. Определение сульфатного иона из чистого раствора сульфата калия при 10-минутной длительности (вместо 2-часовой) осаждения  $\text{BaCrO}_4$ .

3. Определение сульфатов в присутствии солей кальция, солей кальция и аммония и солей кальция, аммония, железа, алюминия.

Для каждого определения отбирали 20 мл 0,05 молярного раствора сульфата калия и разбавляли водой до 150 мл. После прибавления солей кальция, аммония, железа и алюминия, раствор подкисляли 2 мл 10% раствора соляной кислоты и нагревали до кипения. К горячему раствору постепенно при хорошем перемешивании приливали 25 мл 0,05 молярного раствора хромата бария. После кипячения в течение 15 минут к раствору прибавляли 10 мл 10% раствора аммиака (свободного от  $\text{CO}_2$ ) и оставляли стоять на 2 часа. Раствор с осадком переводили в 250 мл мерную колбу и доливали водой до метки.

После перемешивания отфильтровывали через сухой плотный фильтр 100 мл раствора. К полученному раствору в конической колбе с пришлифованной пробкой приливали 10 мл 10% раствора иодистого калия, 20 мл 20% раствора соляной кислоты и оттитровывали выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Раствор хромата бария был получен как описано нами раньше [1].

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения сульфатов объемным методом хроматом бария

№ опыта	Взято $K_2SO_4$ в миллимолях	Найдено $K_2SO_4$ в миллимолях	Разность в миллимолях	Ошибка на исходное количество $SO_4^{2-}$ в %	Примечание
1	1,000	1,022	+0,022	+2,2*)	} Длительность осаждения $BaCrO_4$ 2 часа
2	1,000	1,020	+0,020	+2,0*)	
3	1,000	0,994	-0,006	-0,6	
4	1,000	0,998	-0,002	-0,2	
5	1,000	0,996	-0,004	-0,4	} Длительность осаждения $BaCrO_4$ 10 минут
6	1,000	0,994	-0,006	-0,3	
7	1,000	0,997	-0,003	-0,3	
8	1,024	1,023	-0,001	-0,1	
9	1,024	1,020	-0,004	-0,4	
10	1,024	1,018	-0,006	-0,6	
11	1,000	0,923	-0,077	-7,7	} Прибавлено 2,0 г $CaCl_2$
12	1,024	0,915	-0,109	-10,6	
13	1,000	0,925	-0,075	-7,5	} Прибавлено 2,0 г $CaCl_2$ и 1,0 г $NH_4Cl$
14	1,000	0,925	-0,075	-7,5	
15	1,000	0,959	-0,041	-4,1	
16	1,000	0,817	-0,183	-18,3	} Прибавлено 2,0 г $CaCl_2$ 1,0 г $NH_4Cl$ 0,30 г $FeCl_3$ 0,20 г $AlCl_3$
17	1,000	0,824	-0,176	-17,6	
18	1,000	0,830	-0,170	-17,0	

\*) Титрование иода проведено без «свидетеля».

Параллельно были проведены опыты осаждения избыточного хромата бария в растворе, забуферованном ацетатом аммония [8]. Осаждение избытка хромата бария в растворе, забуферованном ацетатом аммония, имеет при практическом проведении определения некоторые выгоды. Образующийся осадок хромата бария является более крупнокристаллическим чем осадок  $BaCrO_4$ , полученный при осаждении с помощью аммиака, что ускоряет процесс фильтрования осадка и позволяет использовать обычные фильтры вместо плотных (обложка с синей полосой) фильтров. Результаты проведенных опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты определения сульфатов объемным барийхроматным методом при осаждении избытка  $BaCrO_4$  в забуферованном ацетатом аммония растворе

№ опыта	Взято $K_2SO_4$ в миллимолях	Найдено $K_2SO_4$ в миллимолях	Разность в миллимолях	Ошибка на исходное количество $SO_4^{2-}$ в %	Примечание
19	1,024	1,022	-0,002	-0,2	
20	1,024	1,025	+0,001	+0,1	
21	1,024	0,924	-0,100	-9,7	Прибавлено 2,0 г $CaCl_2$
22	1,024	0,930	-0,094	-9,1	„ „ „
23	1,024	0,931	-0,093	-9,1	„ 1,3 г „
24	1,024	0,947	-0,077	-7,5	„ 0,67 г „
25	1,024	0,947	-0,077	-7,5	Прибавлено 2,0 г $CaCl_2$ и 1 г $NH_4Cl$

Приведенные в таблицах 2 и 3 результаты опытов показывают, что определение сульфатов объемным барийхроматным методом дает воспроизводимые, вполне удовлетворительные результаты. Ошибки в результатах определений колеблются в пределах 0,1—0,6%, в пересчете на исходное количество сульфатов. В таких же пределах колеблются ошибки при использовании весового метода определения сульфатов. При титровании иода в растворе, содержащем соли хрома, определение эквивалентной точки затрудняется зеленой окраской раствора, особенно при искусственном освещении. Вследствие этого титро-

вание необходимо провести в присутствии «свидетеля». В противном случае наблюдается часто перетитрование и завышенные результаты (опыты 1 и 2). Воспроизводимые и удовлетворительные результаты получаются также при осаждении избытка хромата бария в растворе, забуферованном ацетатом аммония. Полученные осадки хромата бария фильтруются легко, что позволяет сократить общую длительность определения. Уменьшение длительности осаждения избытка хромата бария не влияет на точность метода. Осаждение избыточного хромата бария происходит с достаточной полнотой уже в течение 10 минут как при использовании аммиачного (опыты 5—10), так и ацетатного метода осаждения (опыты 19 и 20).

Содержание примесей кальция, а особенно железа и алюминия уменьшает точность определения. В присутствии солей кальция результаты в среднем занижены на 7—9%. Особенно сильно заниженные результаты (до 17%) получаются в присутствии солей железа и алюминия. Присутствие солей аммония не влияет на точность анализа (опыты 13—15, 25).

При проведенных опытах добавленные количества солей кальция, железа и алюминия соответствуют их максимальным количествам, которые могут присутствовать в аналитических растворах при определении сульфатов в золе горючего сланца. Как показывают некоторые опыты (23, 24) ошибки не уменьшаются и при средних количествах этих солей, всегда присутствующих при определении сульфатов в золе.

Эти выводы подтверждаются и определением содержания сульфатов в золе горючего сланца (таблица 4). Проба сланца озоляли стандартным методом. Сульфаты в золе растворяли в 150 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Из полученного раствора осаждали соли железа и алюминия аммиаком. После слабого подкисления фильтрата определяли  $\text{SO}_4^{2-}$  барийхроматным методом, осаждая избыточный хромат бария аммиаком. Параллельно были проведены определения сульфатов в золе весовым методом.

Приведенные в таблице 4 результаты опытов показывают, что определение сульфатов в золе прибалтийского горючего сланца дает, вследствие содержания солей кальция в исследуемых растворах, заниженные результаты в

Определение сульфатов в золе горючего сланца объемным барийхроматным методом ( $\text{SO}_4$  в % на исходный сланец)

№ опыта	Название пробы	Найдено $\text{SO}_4$ весовым методом	Найдено $\text{SO}_4$ объемным методом	Разность в %	Разность, в % в пересчете на найденное весовым методом
26	пласт D	1,75	1,64	-0,11	-6,3
27	„ D	1,75	1,62	-0,13	-7,4
28	„ E	3,63	3,41	-0,22	-6,1
29	„ E	3,63	3,37	-0,26	-7,2

пределах 0,1—0,25%, считая на сланец, или в 6—7%, считая на количество сульфатов.

Ошибки в определениях сульфатов в золе в пересчете на исходный сланец в пределах 0,22—0,26% не дают ошибок при вычислении истинной органической массы выше 0,1%, что допустимо при технических анализах. Но нужно учитывать, что содержание сульфатов в золе в некоторых пластах и в отходах обогащения может достигать до 4,5%. В этих случаях ошибка в пределах 6—7% может привести к ошибке в содержании сульфатов 0,35%, что дает ошибку при вычислении истинной органической массы до 0,2%.

Поэтому нами был проведен ряд дополнительных опытов для дальнейшего улучшения метода определения сульфатов.

Для удаления ионов кальция, являющихся причиной ошибок, мы применяли щавелевую кислоту, карбонат натрия. Лучшие результаты давало осаждение кальция в виде углекислого кальция углекислым аммонием.

Дальше опыты показали, что забуферование раствора ацетатом аммония при практическом определении сульфатного иона в золе не всегда обеспечивает требуемую рН для осаждения  $\text{BaCrO}_4$ . Малая забуферованность раствора может быть причиной неполного осаждения  $\text{BaCrO}_4$  и получения завышенных результатов анализа. Поэтому при дальнейших опытах мы использовали для осаждения избыточного хромата бария только аммиак. На основании сделанных опытов, нами была выбрана следующая

методика определения сульфатного иона в золе горючего сланца.

Взвешенную с тиглем золу пробы сланца, приготовленную согласно ГОСТу 6383-52, разрыхляют стеклянной палочкой в тигле и переносят в химический стакан емкостью 300 мл. Приставшую к стеклянной палочке золу смывают струей воды из промывалки в стакан. Взвешивают пустой тигель для определения точного количества взятой для анализа золы ( $G_1$ ). Количество золы не должно превышать 0,9—1,0 г.

После этого добавляют в стакан 50 мл дистиллированной воды и 25 мл 10% водного раствора соляной кислоты, нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре на водяной (или на песочной) бане 15 минут. К раствору в стакане постепенно приливают при помешивании 10% раствор аммиака до образования осадка гидроокисей железа и алюминия, затем приливают 30 мл 10% раствора углекислого аммония, (к которому на каждые 500 мл раствора прибавлено 20 мл конц. водного раствора аммиака) и подогревают на водяной бане 15 минут. Водный раствор сливают на фильтр и фильтрат собирают в стакане емкостью 300 мл. Осадок промывают три раза водой (по 10 мл), затем переносят на фильтр и тщательно промывают струей воды из промывалки, взмучивая осадок на фильтре.

К фильтрату в стакане прибавляют 12—13 мл 10% соляной кислоты, нагревают до кипения, выдерживая при этой температуре при перемешивании 15 минут. Раствор должен показывать слабокислую реакцию на лакмусовой бумаге.

К горячему раствору прибавляют по каплям при перемешивании 25 мл 0,05 молярного раствора хромовокислого бария, нагревают до кипения, выдерживая при этой температуре 15 минут.

После этого прибавляют по каплям 10 мл 10% водного аммиака и выдерживают на кипящей водяной бане 15 минут. Дают охладиться (или охлаждают холодной водой до комнатной температуры), переливают количественно в мерную колбу емкостью 250 мл, обмывают стакан струей воды из промывалки и доливают дистиллированной воды до метки. Оставляют стоять на несколько минут.

После этого 100 мл раствора отфильтровывают через сухой плотный фильтр (обложка с синей полосой) в сухую

мерную колбу емкостью 100 мл. Раствор из мерной колбы количественно сливают в склянку с притертой пробкой из бесцветного стекла, добавляют 10 мл 10% раствора иодистого калия, 10 мл конц. соляной кислоты (уд. вес 1,19), закрывают пробкой, перемешивают и оставляют стоять на 5 минут. После этого разбавляют водой до 250 мл и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания. После прибавления 2—3 мл крахмального индикатора титруют до обесцвечивания раствора.<sup>1</sup> Объем израсходованного раствора тиосульфата натрия ( $V$ ) определяют с точностью до 0,05 мл.

При использовании новых реактивов необходимо провести определение поправки на содержание сульфат-иона в применяемых реактивах.

Для определения этой поправки проводят параллельно два контрольных анализа, соблюдая условия определения содержания сульфат-иона в золе согласно вышеописанному, но без навесок золы. Объем израсходованного раствора тиосульфата натрия, полученного в результате анализа ( $V_1$ ), принимают за поправку на содержание сульфат-иона в применяемых реактивах и вычитают его от объема раствора тиосульфата натрия, израсходованного при анализе золы сланца. Поправка не должна превышать 0,5 мл. Содержание сульфат-иона ( $SO_{4A}^{ia}$ ) в золе выражают в процентах в пересчете на аналитическую пробу сланца и вычисляют по формуле

$$SO_{4A}^a = \frac{2,5 \cdot 0,0096 (V - V_1) \cdot A^a \cdot 100}{3 \cdot G_1 \cdot G}$$

- где:  $SO_{4A}^a$  — содержание сульфат-иона в золе в пересчете на аналитическую пробу сланца,  
 $G$  — навеска сланца в г, взятого для озоления,  
 $G_1$  — вес взятой для анализа золы в г,  
 $A^a$  — вес зольного остатка в г,  
 $V$  — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного при титровании в мл,  
 $V_1$  — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного при определении поправки на содержание сульфат-иона в применяемых реактивах.

<sup>1</sup> Целесообразно титрование провести в присутствии «свидетеля».

Результаты определения сульфат-иона в золе горючего сланца весовым методом и объемным барийхроматным методом

№ опыта	Название пробы	Содержание $\text{SO}_4$ по весовому методу		Найдено объемным методом, на исходный сланец в %	Разность в %	Разность в % на содержание $\text{SO}_4$
		На золу в %	На исходный сланец в %			
31	Рядовой сланец шахты Убья	8,85	4,48	4,32	-0,16	-3,5
32	" " Кивийли	7,97	4,00	3,92	-0,08	2,0
33	" " Кохтла	10,50	4,84	4,67	-0,17	-3,5
34	Сланец эксп. пласта шахты Кохтла	8,30	4,41	4,33	-0,08	1,8
35	Товарный сланец II сорта шахты № 10	10,53	4,92	4,80	-0,12	-2,4
36	Товарный сланец III " " № 10	8,75	4,33	4,20	-0,13	-3,0
37	Товарный сланец II сорта шахты Вивиконд	9,70	4,53	4,42	-0,11	-2,4
38	Товарный сланец шахты № 1, Сланцы	6,67	3,41	3,29	-0,12	3,5

Для контроля точности определения было проведено определение сульфатов в золе проб сланца, отобранных из различных шахт прибалтийского сланцевого бассейна. В таблице 5 приведены данные определения содержания сульфатов по весовому методу в виде сульфата бария по ГОСТу 6380-52 и объемным барийхроматным методом по вышеприведенной методике.

Как показывают данные таблицы 5, объемный барийхроматный метод дает при предварительном осаждении ионов кальция, алюминия и железа приемлемые результаты. Метод дает заниженные результаты на 0,08—0,16% по сравнению с весовым методом определения сульфатов. Ошибки в содержании сульфатов золы в пределах 0,08—0,16% не приводят, при вычислении истинной органической массы, к ошибкам выше 0,1%, что вполне допустимо при всех анализах сланца. Выполнение определения требует не более трех часов. Количество необходимых взвешиваний минимальное (они отпадут при серийных определениях золы сланца, так как вес пустого тигля определяется при следующем анализе). Результаты определений колеблются в узких пределах. При определении потребуется только один раствор с установленным титром. Иодометрическое определение выполняется легко даже малоопытными аналитиками.

## ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе исследованы методы выделения и определения сульфатного иона в золе прибалтийского кукерского горючего сланца.
2. Показано, что выделение сульфатов из золы сланца выщелачиванием горячей водой, как это рекомендуется для выделения сульфатов из сланца (ГОСТ 6380-52), дает сильно заниженные результаты.
3. Показано, что сульфаты количественно растворяются в 150 мл раствора 0,5 н. соляной кислоты.
4. Показано, что определение сульфатного иона объемным барийхроматным методом, в присутствии солей кальция дает заниженные результаты.
5. Разработана методика определения сульфатного иона барийхроматным методом в золе кукерского горючего сланца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, «О методе определения органической массы прибалтийских горючих сланцев». Труды Талл. политехн. инст., серия А, № 46, 1953.
  2. И. П. Эпик, Автореферат диссертации, Таллинский политехнический институт, 1953.
  3. А. М. Дымов, Руководство для лаборатории технического анализа металлов, 1934.
  4. A. R. Powell, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 887 (1920).
  5. Справочник химика III, Госхимиздат, 1952, стр. 72.
  6. Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина, Б. К. Торпан, Х. К. Норман, «Технологическая характеристика кукерского сланца западного крыла эстонского сланцевого бассейна». Труды Талл. политехн. инст., серия А, № 57, 1954, стр. 3.
  7. R. Strebinger, L. Zombory, *Z. anal. Chem.*, 79, 1 (1930).
  8. D. Koszegi, *Z. anal. Chem.*, 77, 203. (1929).
  9. И. П. Алимарин, А. Я. Шескольская, *Ж. анал. хим.* 1, 166 (1946).
  10. J. W. Mellor, *A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, 1937., vol. III, pp. 777.
-

## О НЕКОТОРЫХ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ ФОРМАХ ГРАФОСТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И, В ЧАСТНОСТИ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Графостатистические методы в последнее время занимают значительное место в исследованиях химического группового состава высококипящих фракций нефти, твердых горючих ископаемых, различных природных веществ и синтетических высокомолекулярных соединений. Среди многочисленных работ в этой области особый интерес представляют работы Д. Ван Кревелена [1, 2] и его школы. Д. Ван Кревелен в своих расчетах исходил из атомарного соотношения Н/С. Для нахождения характерного соотношения Н/С углеродного скелета неизвестного соединения требуется введение поправок на кислородсодержащие функциональные группы. Понятно, что введение таких поправок для твердых горючих ископаемых является сложным вопросом, так как функциональные группы их до сих пор мало изучены. В дальнейшем Д. Ван Кревелен вводит в свои расчеты атомные объемы элементов и делает ряд допущений, частично малообоснованных, чтобы получить расчетные формулы для определения количества циклов. На недостаточную обоснованность расчетных формул Д. Ван Кревелена [2] указывает и такой факт, что более богатые водородом твердые горючие ископаемые дают отрицательные величины, т. е. с химической точки зрения необоснованные результаты.

Интересный метод статистического расчета был предложен С. С. Семеновым [3]. С. С. Семенов в своих расчетах исходил из количества углеродных связей в органическом соединении  $X_{рф}$  и сравнивает это количество углеродных связей с минимально возможным количеством связей  $X_0$  в такой же молекуле.

Формула С. С. Семенова имеет следующий общий вид:

$$X_{\text{рф}} - X_o = \frac{\left\{ \frac{C}{3} - \left[ H + \frac{(O_o - O_{\text{OH}})}{8} + \frac{3(N_o + 0,66N_{\text{NH}} - 1,33N_{\text{NH}_2})}{14} + \frac{(S_o - S_{\text{SH}})}{16} \right] \right\} \cdot M}{200} - \left( \frac{C \cdot M}{12 \cdot 100} - 1 \right)$$

где: С — процентное содержание углерода,  
 Н — „ „ „ водорода,  
 O<sub>o</sub> — „ „ „ кислорода,  
 O<sub>OH</sub> — „ „ „ гидроксильного кислорода,  
 N<sub>o</sub> — „ „ „ азота,  
 N<sub>NH</sub> — „ „ „ азота в имино-группе,  
 N<sub>NH<sub>2</sub></sub> — „ „ „ азота в амини-группе,  
 S<sub>o</sub> — „ „ „ серы,  
 S<sub>SH</sub> — „ „ „ меркаптановой серы  
 и

М — молекулярный вес.

Исходные положения метода С. С. Семенова безусловно правильны и позволяют получить более наглядную картину о степени ненасыщенности или цикличности неизвестного вещества. Данный метод строго обоснован для соединений с известным молекулярным весом. Для высокомолекулярных соединений автор выбирает М=1000. Принципиально такое допущение связано с неточностью, так как в формуле для X<sub>рф</sub>-X<sub>o</sub> фигурирует разность  $\frac{C \cdot M}{12 \cdot 100} - 1$ . Вызванная этим допущением ошибка небольшая.

Мы взяли на себя задачу дальнейшего развития идеи С. С. Семенова. Следует сразу отметить, что принцип данного метода полностью сохраняется и внесенные в формулу изменения имеют цель помочь нахождению более общей формы для формулы С. С. Семенова.

Обозначения:

$a$  — число атомов в молекуле с валентностью выше единицы,

$n$  — валентность этих атомов,

$b$  — число одновалентных атомов в молекуле.

Общее количество связей для составления скелета данной молекулы

$$\frac{\sum_i a_i \cdot n_i - \sum_i b_i}{2}$$

и минимально необходимое количество связей для составления молекулы

$$\frac{2\sum_i a_i - 2}{2}$$

$A'$  обозначает фактор, который показывает, во сколько раз больше имеется связей в данной молекуле по сравнению с минимально необходимым их количеством при том же числе атомов:

$$A' = \frac{\sum_i a_i n_i - \sum_i b_i}{2\sum_i a_i - 2} \quad (1)$$

и

$$B' = \frac{\sum_i a_i n_i - \sum_i b_i}{2} - \sum_i a_i + 1 \quad (2)$$

где:  $B'$  — число лишних связей в молекуле.

Применительно к высокомолекулярному соединению более целесообразно придать данной формуле следующий вид:

$$A = \frac{\sum_i \frac{\alpha_i}{A_i} \cdot n_i - \sum_i \frac{\beta_i}{B_i}}{2\sum_i \frac{\alpha_i}{A_i} - \frac{2}{M}} \quad (3)$$

где:  $\alpha_i$  — процентное содержание какого-нибудь элемента с валентностью выше единицы,

$\beta_i$  — процентное содержание какого-нибудь одновалентного элемента,

$M$  — молекулярный вес,

$A_i$  и  $B_i$  — атомные веса элементов.

Если  $M \rightarrow \infty$ , то и  $\frac{2}{M} \rightarrow 0$ , следовательно, при молекулярном весе свыше  $500 \div 1000$   $\frac{2}{M} = 0$ , так как такая поправка имеет меньшее значение, чем точность определения элементарного состава

$$V = \left( \frac{\sum_i \frac{\alpha_i}{A_i} \cdot n_i - \sum_i \frac{\beta_i}{B_i}}{200} - \frac{\sum_i \frac{\alpha_i}{A_i} - \frac{1}{M}}{100} \right) \cdot m \quad (4)$$

где:  $V$  — число лишних связей в  $m$  граммах высокомолекулярного вещества.

Формула 3 удобна для общей характеристики вещества, а формула 4 для определения структуры. Если принять  $m=100$ , тогда формула 4 дает количество лишних связей в эквивалентах на 100 г вещества. Такой способ удобен для расчетов, так как он исключает лишние операции с молекулярными весами. Величины  $A$  для некоторых типичных углеводородов приводятся в таблице 1.

Приведем некоторые примеры расчетов:

1. Бензол —  $C_6H_6$

$$A' = \frac{6 \cdot 4 - 6}{2 \cdot 6 - 2} = 1,8$$

$$V' = \frac{6 \cdot 4 - 6}{2} - 6 + 1 = 4$$

$A'=1,8$  характеризует высокую ненасыщенность бензола и

$V'=4$  показывает число лишних связей в молекуле.

2. Холестерин —  $C_{27}H_{46}O$

$$A' = \frac{(27 \cdot 4 + 1 \cdot 2) - 46}{2 \cdot (27 + 1) - 2} = 1,23$$

$$V' = \frac{(27 \cdot 4 + 1 \cdot 2) - 46}{2} - (27 + 1) + 1 = 5$$

В молекуле имеется 5 лишних связей, т. е. 5 двойных связей или 1 ароматическое ядро и одна двойная связь. Известно, что действительно имеются 4 нафтеновых цикла и одна двойная связь.

### 3. Иохимбин — $C_{21}H_{26}O_3N_2$

$$A' = \frac{(21 \cdot 4 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3) - 26}{2(21 + 3 + 2) - 2} = 1,40$$

$$B' = \frac{(21 \cdot 4 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3) - 26}{2} - (21 + 3 + 2) + 1 = 10$$

Согласно этим данным имеется ряд возможных вариантов:

- а) 10 двойных связей или нафтеновые циклы,
- б) 2 ароматических ядра и две двойные связи или нафтеновые циклы.

В действительности имеется 5 циклов, 4 ароматические двойные связи и одна сложноэфирная двойная связь (C=O).

### 4. Целлюлоза — $(C_6H_{10}O_5)_n$

$$A' = \frac{(6 \cdot 4 + 5 \cdot 2) - 10}{2 \cdot (6 + 5)} = 1,09$$

$$B' = \frac{(6 \cdot 4 + 5 \cdot 2) - 10}{2} - (6 + 5) = 1$$

По этим данным в структурной единице молекулы целлюлозы должна быть одна двойная связь или один цикл. Факторы — 2 (формула 1) и +1 (формула 2) опущены потому, что в данном случае мы не имеем дело с целой молекулой, а с элементом со свободными концами кислородных групп.

Приведенный только что метод имеет самый общий характер и для решения ряда конкретных проблем кажется поэтому абстрактным. В химии топлива более целесообразным является проведение расчетов структурных элементов на некоторое определенное количество углеродных атомов (например, на 100 атомов углерода). Такой способ имеет то преимущество, что с помощью одной формулы дается определенное представление о степени конденсированности вещества и о количестве лишних углеродных связей. Вывод такой формулы приводим ниже:

Известно, что минимальное количество углеродных связей имеют парафиновые углеводороды, максимальное количество — графит. Все остальные органические соединения

по количеству углеродных связей занимают промежуточное положение между этими предельными типами соединений. Таким образом, количество углеродных связей является характерным показателем степени конденсированности органического вещества.

Если известен элементарный состав органического вещества, т. е. содержание С, Н, О, S, N в процентах, тогда количество углеродных связей на 100 г данного вещества можно выразить в виде формулы:

$$m = \frac{1}{2} \left[ \frac{C}{3} - \left( H + \frac{O - O_{OH}}{8} + \frac{S - S_{SH}}{16} \right) \right],$$

где:  $O_{OH}$  — содержание гидроксильного кислорода в % и  $S_{SH}$  — содержание меркаптановой серы в %.

В данной формуле опущена поправка на азот потому, что в большинстве видов горючих ископаемых содержание азота невелико.

Для сравнения отдельных веществ более целесообразно найти количество углеродных связей на 100 атомов углерода. 100 г вещества содержит  $\frac{C}{12}$  атомов углерода и, следовательно, количество углеродных связей на 100 атомов углерода можно найти по формуле:

$$\begin{aligned} m' &= \frac{600}{C} \left[ \frac{C}{3} - \left( H + \frac{O - O_{OH}}{8} + \frac{S - S_{SH}}{16} \right) \right] = \\ &= 200 - \frac{600}{C} \left( H + \frac{O - O_{OH}}{8} + \frac{S - S_{SH}}{16} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

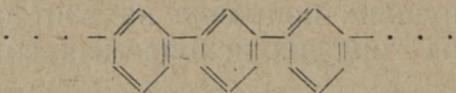
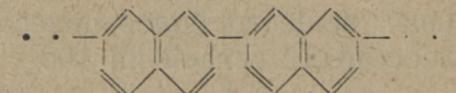
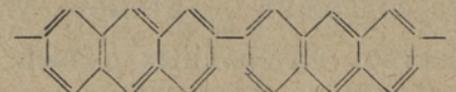
Возможное минимальное количество углеродных связей на 100 атомов углерода равно 99, что соответствует соединениям с открытой цепью. Следовательно, количество лишних углеродных связей на 100 атомов углерода любого вещества будет:

$$n_c = m' - 99 \text{ или}$$

$$n_c = 101 - \frac{600}{C} \left( H + \frac{O - O_{OH}}{8} + \frac{S - S_{SH}}{16} \right) \quad (6)$$

В формуле 6 нет молекулярного веса, что делает применение этой формулы более удобным. В нижеследующей таблице приводятся некоторые значения величин  $n_c$  и  $A$  для различных классов углеводов:

Величины  $n_c$  и  $A$  для некоторых классов соединений

Формула	$n_c$	$A$
$\dots - C - C - C - C - \dots$	0	1,000
	16,7	1,167
	20,0	1,200
	21,4	1,214
	66,7	1,667
	70,0	1,700
	71,2	1,712
Графит	101	2,000

Из приведенных данных видно, что по степени конденсированности величины  $n_c$  образуют отдельные группы: соединения с открытой цепью  $n_c = 0$ , нафтовый тип  $n_c = 16-22$  и ароматические соединения  $n_c = 66-72$ .

Приводим некоторые примеры использования формулы 6.

1. Полистирол —  $(C_8H_8)_n$ ; C — 92,26%, H — 7,74%

$$n_c = 101 - \frac{600}{92,76} \cdot 7,74 = 101 - 50,3 = 50,7$$

По величине  $n_c$  данное соединение относится к категории ароматических углеводородов. Так как каждое ароматическое ядро имеет 4 лишние связи, то на 100 атомов углерода попадает 12,7 ароматических ядер. По формуле полистирола их имеется 12,5. Такой расчет никак не претендует на установление структуры на основании дан-

ных только элементарного анализа. Такие же результаты дает, например, система, которая состоит из 7,2 нафталиновых ядер. Других аналогичных примеров можно найти в большом количестве.

2. Лигнин ( $C_{10}H_{12}O_4$ )<sub>n</sub>; C—61,22%, H—6,13%, O—32,65%  
 $O_{OH}$  —16,32%.

$$n_c = 101 - \frac{600}{61,22} \left( 6,13 + \frac{32,65 - 16,32}{8} \right) = 21,0$$

Согласно этому результату в лигнине может быть около 5 бензольных ядер на 100 атомов углерода, что составляет 30% ароматических углеродных атомов. Данная величина  $n_c$  опять не исключает и другие возможности, в том числе лигнин чисто нафтенового характера с минимальным количеством парафиновых цепей.

Приведенные здесь примеры показывают, что статистический метод, основанный на использовании данных элементарного состава, дает только общее представление о степени конденсированности вещества. Для более точного определения структуры требуется еще ряд дополнительных данных. Такими данными являются функциональные группы; содержание углеродных двойных связей, количество ароматических циклов и природа этих ядер. Получение таких данных возможно только комбинированием химических и спектральных методов исследования. Без таких данных приведенные в данной статье формулы, а также любой другой метод, основанный на использовании данных только элементарного состава, не может дать истинного представления о химической структуре вещества. Допустим, что вещество с неизвестным строением имеет  $n_c = 25$ . В таблице 2 приводятся некоторые возможные варианты распределения углерода между структурами углеродных скелетов. Уже из этого небольшого количества примеров видно, что данное неизвестное вещество может иметь самое различное строение углеродного скелета. Если же спектрографический анализ показывает отсутствие конденсированных ароматических систем и количество ароматических циклов определено химическим способом, тогда количество возможных вариантов ограничивается и строение углеродного скелета возможно привести значительно точнее.

Распределение углерода между структурными скелетами при степени конденсированности вещества  $n_c = 25$

Тип углеродного скелета	Распределение углеродных атомов в % по вариантам					
	1	2	3	4	5	6
Открытая цепь	58	10	56	16	64	60
Двойная связь	—	20	26	—	—	—
Моноциклический нафтен	6	—	—	6	—	6
Бициклический нафтен	—	—	—	60	—	—
Трициклический нафтен	—	70	—	—	—	—
Бензольное ядро	36	—	18	18	6	6
Нафталиновое ядро	—	—	—	—	30	—
Антраценовое ядро	—	—	—	—	—	28

При исследовании горючих ископаемых этому обстоятельству до сих пор уделяется слишком мало внимания. Мы располагаем очень незначительными данными о содержании и характере функциональных групп в горючих ископаемых, вследствие чего структурный анализ последних пока еще затруднен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Van Krevelen, Fuel, 29, 269 (1950).
2. D. Van Krevelen, Brennstoffchemie, 33, 260 (1952).
3. С. С. Семенов, Изв. АН ЭССР, № 3, 1954 г.

## ОБЕСФЕНОЛИВАНИЕ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОКИПЯЩЕЙ ФРАКЦИИ КЕТОНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

Подсмольная вода является одним из продуктов перегонки горючего сланца. Сланцевая подсмольная вода содержит в небольших количествах соединения, обладающие кислотными, щелочными и нейтральными свойствами. Б. И. Иванов и Н. Ф. Шаронова [1] идентифицировали из подсмольной воды горючего сланца 28 веществ, содержащих кислород и азот. В сланцевой подсмольной воде органическими веществами с кислотными свойствами являются фенолы и карбоновые кислоты, органическими веществами с щелочными свойствами — азотистые соединения и нейтральными веществами являются, в основном, кетоны и углеводороды.

Содержащиеся в подсмольной воде вещества могут служить исходными продуктами для химической промышленности. Поэтому необходимо найти рациональные возможности для выделения этих веществ из подсмольной воды горючего сланца. Кроме того сланцевую подсмольную воду следует очистить в соответствии с санитарными требованиями до ее направления в сточный канал.

Кетоны и альдегиды могут быть выделены из сланцевой подсмольной воды с помощью ректификации. Изолирование остальных содержащихся в подсмольной воде веществ пытались провести химическими методами — с помощью формалина и серной кислоты (А. П. Сиверцев и Д. А. Александрович [2]), с помощью хлора (Е. И. Чулков [3]) и физическими методами — экстракцией подсмольной воды бутилацетатом (Б. И. Иванов, Ю. А. Козак и Н. Ф. Шаронова [4]), а также путем концентрирования выпариванием.

\*) В проведении экспериментальной части работы принимал участие инж.-техн. А. К. Куллисон.

Опираясь на опыт коксовой промышленности, можно полагать, что наиболее пригодным для этой цели процессом является метод экстрагирования [5, 6, 7, 8]. Учитывая экономические, технические и прочие производственные соображения, приходим к заключению, что изолирование из сланцевой подсмольной воды веществ с кислотными и щелочными свойствами, равно как и кетонов следует производить комплексным путем, т. е. так, чтобы отдельные производственно-технологические процессы, проводимые при этом, содействовали бы друг другу и взаимно упрощали аппаратуру, необходимую для их проведения. Однако следует учитывать, что выделение из подсмольной воды кетонов с помощью ректификации, а также веществ кислотного и щелочного характера с помощью экстракции еще не делает подсмольную воду соответствующей санитарным требованиям. Для выполнения санитарных требований в отношении подсмольной воды необходима дополнительная очистка.

Общая технологическая схема переработки подсмольной воды горючего сланца, предполагающая экстрагирование подсмольной воды до ее ректификации, предусматривает использование в качестве растворителя кетонов и альдегидов. Используемые таким образом кетоны не мешают ректификации подсмольной воды при выделении кетонов из подсмольной воды и последующем их отделении друг от друга.

Использование в качестве растворителя высококипящей фракции выделенных из сланцевой подсмольной воды кетонов, т. н. «бутона» дает возможность провести экстрагирование подсмольной воды до выделения из нее кетонов путем ректификации. Использование в качестве растворителя при экстрагировании сланцевого продукта, получаемого при перегонке горючего сланца, а именно, высшей фракции выделенных из подсмольной воды кетонов, вместо дефицитных растворителей иного происхождения, является несомненно экономичным.

### **Свойства высококипящей фракции выделенных из сланцевой подсмольной воды кетонов**

Высококипящая фракция кетонов, изолированных из сланцевой подсмольной воды, была получена нами с полупромышленной опытной непрерывно работающей установ-

ки по выделению кетонов комбината «Кививыли». Вышеупомянутая фракция была получена из кетонных фракций, выделенных из подсмольной воды, т. е. из так называемого «сырого бутона». «Сырой бутон» обрабатывали раствором едкого натра, отделяли водный слой, высушивали и ректификацией выделяли фракцию с температурой кипения до 150°. Остаток, полученный после ректификации, дестиллировали и дестиллят использовали в качестве растворителя при обесфенолировании подсмольной воды.

Физико-химические показатели высококипящей фракции (растворителя) кетонов, полученных из сланцевой подсмольной воды, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические константы высококипящей фракции (растворителя) кетонов подсмольной воды горючего сланца

Показатели	Свойства
Цвет	желтоватый
Удельный вес при 15°C	0,8548
Реакция (на лакмус)	нейтральная
Водорастворимость при 15°C (по объему в %)	2,6 ... 2,75
Пределы кипения	Начало кипения — 103°C
	10% 111°C
	30% 117°C
	50% 122°C
	70% 128°C
	90% 145°C

В таблице 2 для сравнения приведены на основании имеющихся литературных данных [9] температуры кипения некоторых высококипящих кетонов.

Таблица 2

Температуры кипения высших кетонов

Кетоны	Температура кипения °C
Метилэтилкетон	79°C
Кетоны с содержанием 5 атомов С	94 — 102°C
” ” 6 ” С	116 — 127°C
” ” 7 ” С	135 — 151°C
” ” 8 ” С	155 — 173°C

При ректификации раствора в насадочной лабораторной колонне, заполненной кольцами 4 x 4 мм при высоте насадки 50 см и при орошении 1:20, были получены результаты, представленные на рис. 1.

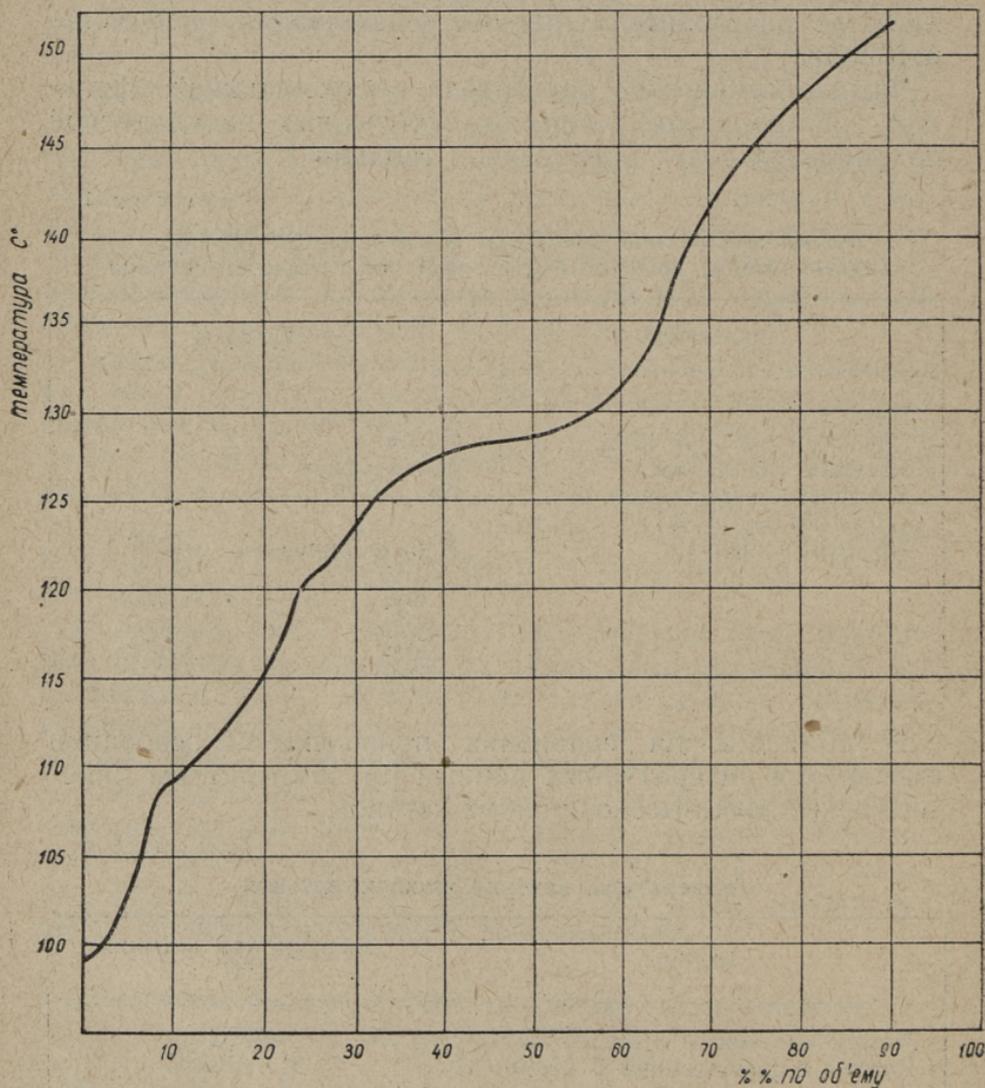


Рис. 1. Фракционный состав высшей фракции кетонов подсмольной воды горючего сланца.

## Методика испытаний

Экстракцию подсмольной воды горючего сланца производили на лабораторной установке, состоящей из делительной воронки объемом 250 мл и стеклянной мешалки. Мешалка приводилась в движение электромотором со скоростью 800 оборотов в минуту.

Известное количество подсмольной воды горючего сланца помещали в чистую и сухую делительную воронку. Затем туда же приливали определенное количество растворителя. После интенсивного перемешивания растворитель отслаивался из подсмольной воды и полученные слои отделялись друг от друга. Как в исходной, так и в экстрагированной растворителем подсмольной воде определяли количество фенолов и карбоновых кислот с помощью кондуктометрического и потенциометрического титрования. Экстрагирование подсмольной воды горючего сланца производилось при температуре 18°C.

Подсмольная вода горючего сланца содержит фенолы и карбоновые кислоты, причем концентрация фенолов лежит в пределах 5—20 г/л, а карбоновых кислот в пределах 1—2 г/л. При разработке методов анализа таких смесей выяснилось, что с помощью кондуктометрического титрования водных растворов, содержащих различные фенолы и карбоновые кислоты, можно определить суммарную концентрацию кислотных соединений. Для определения концентраций карбоновых кислот можно воспользоваться потенциометрическим титрованием. Концентрация фенолов при этом вычисляется по разности. При повторном проведении соответствующих опытов были получены хорошо совпадающие результаты.

### Результаты опытов по экстрагированию

С целью выяснения возможностей использования высококипящей фракции кетонов, изолированных из подсмольной воды горючего сланца, в качестве растворителя для выделения фенолов и карбоновых кислот из водного раствора, были проведены опыты с карболовой и уксусной кислотой. Проведение этих опытов было необходимо для получения сравнительных данных по отношению к другим растворителям, константы которых определены посредством чистых веществ.

Результаты опытов экстрагирования водных растворов фенолов и уксусной кислоты различной концентрации с помощью высококипящей фракции кетонов, изолированных из сланцевой подсмольной воды, приведены в таблицах 3, 4 и 5. Опыты проводились с количеством растворителя, равным 25% (по объему) от водного раствора карболовой кислоты.

Таблица 3

Экстрагирование водного раствора карболовой кислоты различной концентрации высококипящей фракцией кетонов сланцевой подсмольной воды

№ п/п	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного вещества в %
1	0,079	0,0059	56	92,5
2	0,049	0,0048	41,5	90,0
3	0,028	0,0039	31,0	86,5
4	0,018	0,0029	23,5	84,0
5	0,0096	0,0020	17,0	79,0

Таблица 4

Экстрагирование водного раствора о-крезола высококипящей фракцией кетонов сланцевой подсмольной воды

№ п/п	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного вещества в %
1	0,051	0,0029	76	94

Таблица 5

Экстрагирование водного раствора уксусной кислоты различной концентрации высококипящей фракцией кетонов сланцевой подсмольной воды

№ п/п	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного вещества в %
1	0,060	0,0534	0,42	11
2	0,026	0,0239	0,26	8
3	0,0127	0,0117	0,25	8

Результаты опытов по экстрагированию водного раствора пиридина приводятся в таблице 6. Концентрация пиридина определялась путем определения азота по Кьельдалю.

Таблица 6

Экстрагирование водного раствора пиридина высококипящей фракцией кетонов сланцевой подсмольной воды

№ п/п	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного вещества в %
1	0,0118	0,00812	2,1	31

Вышеприведенные данные показывают, что при экстрагировании с помощью высококипящей фракции кетонов, изолированных из подсмольной воды горючего сланца, лучше всего из водного раствора выделяются фенолы, затем следуют пиридин и уксусная кислота.

Данные, характеризующие зависимость количества фенолов, извлекаемых из водного раствора при экстрагировании, от количества используемого растворителя, приводятся в таблице 7.

Таблица 7

Экстрагирование водного раствора фенола различными количествами растворителя

№ п/п	Объем растворителя в % от объема экстрагируемого водного раствора	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентр. раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Экстрагированное вещество в %
1	10%	0,0563	0,0156	43	72,3
2	15%	0,0563	0,0146	25,5	74,0
3	20%	0,0563	0,0126	21,5	77,6
4	25%	0,0563	0,0111	19,0	80,2
5	30%	0,0563	0,0090	20,0	84,0

Зависимость количества фенола, извлеченного при экстрагировании из водного раствора, и коэффициента распределения от температуры характеризуют данные, приведенные в таблице 8.

**Экстрагирование водного раствора фенола при  
различных температурах**

№ п/п	Температура °С	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного фенола в %
1	10°С	0,0563	0,0127	21	77,4
2	15°С	0,0563	0,0116	23,5	79,3
3	20°С	0,0563	0,0129	20,5	77,0
4	25°С	0,0563	0,0123	22,0	78,2
5	30°С	0,0563	0,0118	23,5	79,1
6	35°С	0,0563	0,0119	23,0	78,9
7	40°С	0,0563	0,0122	22,5	78,4

Из данных таблицы 8 следует, что результаты экстракции при применении данного растворителя в пределах 10—40°С не зависят от температуры.

В качестве исследуемой воды в опытах по экстрагированию использовалась подсмольная вода туннельной печи комбината «Кивиыли». Сланцевая подсмольная вода экстрагировалась растворителем последовательно. Это делалось с целью определения коэффициента распределения при различных концентрациях, а также для выяснения влияния извлеченной из раствора части растворителя на изменение коэффициента распределения. Результаты проведенных опытов представлены в таблице 9. В таблице 9 концентрация фенолов сланцевой подсмольной воды рассчитана на карболовую кислоту, а концентрация карбоновых кислот — на уксусную кислоту.

Регенерируемость высококипящей фракции кетонов, выделенных из подсмольной воды горючего сланца, была выяснена опытами, результаты которых приводятся в таблице 10. Для регенерации растворителя от экстракта отгоняли фракцию, пределы кипения которой соответствовали пределам кипения растворителя. Опыты экстрагирования с помощью регенерированного раствора проводились по аналогичной методике.

Таблица 9

Экстрагирование подсмольной воды туннельной печи высококипящей фракцией кетонов, выделенных из сланцевой подсмольной воды

№ п/п	Количество растворителя в % (объемн.), считая на сланцевую подсмольную воду		Начальная концентр. раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования моль/л	Коэффициент распределения	Уменьшение концентрации в %
	на фазу отдельн. процесса	на весь процесс				
Фенолы						
1	20	20	0,0968	0,0311	~ 14	68
2	20	40	0,0311	0,0242	~ 1,5	22,2
3	20	60	0,0242	0,0213		12
Карбоновые кислоты						
1	20	20	0,0645	0,0614	0,34	5
2	20	40	0,0614	0,0580	0,29	5,4
3	20	60	0,0580	0,0568		2,0

Таблица 10

Экстрагирование сланцевой подсмольной воды туннельной печи регенерированным растворителем

№ п/п	Количество растворителя в % от количества подсмольной воды горючего сланца, взятой для экстрагирования	Начальная концентрация раствора моль/л	Концентрация раствора после экстрагирования, моль/л	Коэффициент распределения	Количество экстрагированного вещества в %
Фенолы					
1	20	0,0968	0,0359	11	63
Карбоновые кислоты					
1	20	0,0645	0,061	0,38	5,5

Данные опытов по экстрагированию с помощью регенерированного растворителя, приведенные в таблице 10, подтверждают регенерируемость названного растворителя и возможность его использования для непрерывного экстрагирования фенолов и карбоновых кислот из сланцевой подсмольной воды.

### Обсуждение результатов опытов

Результаты проведенных опытов, представленные в вышеприведенных таблицах, подтверждают возможность использования высококипящей фракции кетонов, изолированных из подсмольной воды полукоксования горючего сланца, в качестве растворителя для очистки промышленных фенольных сточных вод, в том числе сланцевой подсмольной воды, с целью обесфеноливания. В случае трехкратного последовательного экстрагирования, пользуясь при каждом экстрагировании количеством растворителя, равным 20% по объему от количества подсмольной воды, можно извлечь из подсмольной воды 80—90% фенолов и 20—30% карбоновых кислот. При применении высококипящей фракции кетонов в качестве растворителя выяснилось, что чем больше в растворителе содержится фракции, кипящей в пределах 110—130°C, тем он более пригоден для извлечения фенолов из сланцевой подсмольной воды. Чем больше в растворителе содержится фракции с температурой кипения ниже 105°C, тем больше его растворимость в воде, в результате чего уменьшается также и коэффициент распределения.

В пределах обычных температур изменение температуры не влияет на процесс экстрагирования.

Успешность экстрагирования зависит от величины междуфазной поверхности, увеличение которой достигается возможно лучшим распылением растворителя в подсмольной воде горючего сланца.

Из литературных источников [6, 7] известно, что для обесфеноливания сточных фенольных вод лучше всего пригодны эфиры уксусной кислоты, коэффициент распределения которых лежит в пределах 36,0—49,0. Высококипящая фракция кетонов, выделенная из подсмольной воды горючего сланца, обладает таким же и даже более лучшим коэффициентом распределения. Следует учесть обстоятельство, что при использовании в ка-

честве растворителя высококипящей фракции кетонов, извлеченных из подсмольной воды горючего сланца, можно экстрагировать подсмольную воду до ее ректификации. Последнее обстоятельство делает возможным комплексное решение для всего технологического процесса использования подсмольной воды горючего сланца.

## ВЫВОДЫ

1. В результате лабораторных исследований выяснено, что для выделения фенолов из подсмольной воды горючего сланца путем экстрагирования целесообразно использовать в качестве растворителя высококипящую фракцию кетонов, выделенных из той же сланцевой подсмольной воды.
2. Использование высококипящей фракции кетонов, изолированных из сланцевой подсмольной воды, в качестве растворителя дает возможность выделить из подсмольной воды 80—90% фенолов и 20—30% карбоновых кислот до извлечения из нее кетонов путем ректификации, что делает общий технологический процесс переработки сланцевой подсмольной воды комплексным и простым.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов и Н. Ф. Шаронова, статья в сборнике «Химия и технология продуктов переработки сланцев». Госоптехиздат 1954, стр. 164.
2. А. П. Сиверцев и Д. А. Александрович, Пром. органической химии № 17—18, 281. 1937.
3. Я. И. Чулков, Хим. пром. № 12. 48. 1934.
4. Б. И. Иванов, Ю. А. Козак и Н. Ф. Шаронова, статья в сборнике «Химия и технология продуктов переработки сланцев». Госоптехиздат 1954, стр. 189.
5. С. В. Кафтанов, «Общая химическая технология топлива». Гос. научно-технич. издательство хим. литер. 1947.
6. Р. С. Аксельрод, Р. И. Генкина, Л. И. Жунеев, Н. Н. Будинская, Хим. пром. № 10. 15. 1949 г.
7. A. Dieichs, Chemiker-Zeitung 27/28. 288. 1942.
8. Chem. Age 55. Nr. 1426, 493, 1946.
9. Справочник химика II, Госхимиздат 1951.

## ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ НОВОЙ ФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ КОНДЕНСАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В СЛАНЦЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Уже с начала создания сланцеперегонной промышленности конденсация паров сланцевой смолы проводится методом дробной конденсации. Использование такого способа в этом периоде было естественно, так как более современные методы ректификации не были развиты до необходимого уровня. Понятно, что дробная конденсация паров смолы не может дать продукта, соответствующего по своим пределам кипения товарным продуктам. Каждый отдельный конденсатор можно рассматривать как одну тарелку ректификационной колонны. Однако для разделения смолы на товарные фракции требуется 18—25 теоретических тарелок, в то время как имеющаяся в настоящее время система дробной конденсации соответствует 5—8 теоретическим тарелкам. В результате этого для получения товарных моторных фракций требуется вторичная разгонка смолы, что несомненно удороживает переработку сланцевой смолы и вызывает потери за счет разложения нестабильной сланцевой смолы.

В 1948 г. А. Аарна, Г. Озеров и И. Клесмент предложили заменить систему дробной конденсации ректификационной колонной. Согласно этому предложению Проектным и научно-исследовательским институтом Министерства местной и сланцехимической промышленности ЭССР была спроектирована опытно-промышленная установка, на которой проводились соответствующие полупромышленные испытания данной системы.

Опытная колонна (см. рис. 1) имела диаметр 275 мм и была снабжена 18 тарелками с расстоянием между ними 250 мм. Нижняя часть колонны была оформлена в виде насадочной колонны с высотой насадки 1500 мм (кольца Рашига) для избежания попадания летучей золы на тарелки. Колонна работала без исчерпывающей части, т. е. парогазовая смесь сухой перегонки горючего сланца попадала в нижнюю секцию колонны под насадкой. Колонна работала за счет физического теплосодержания

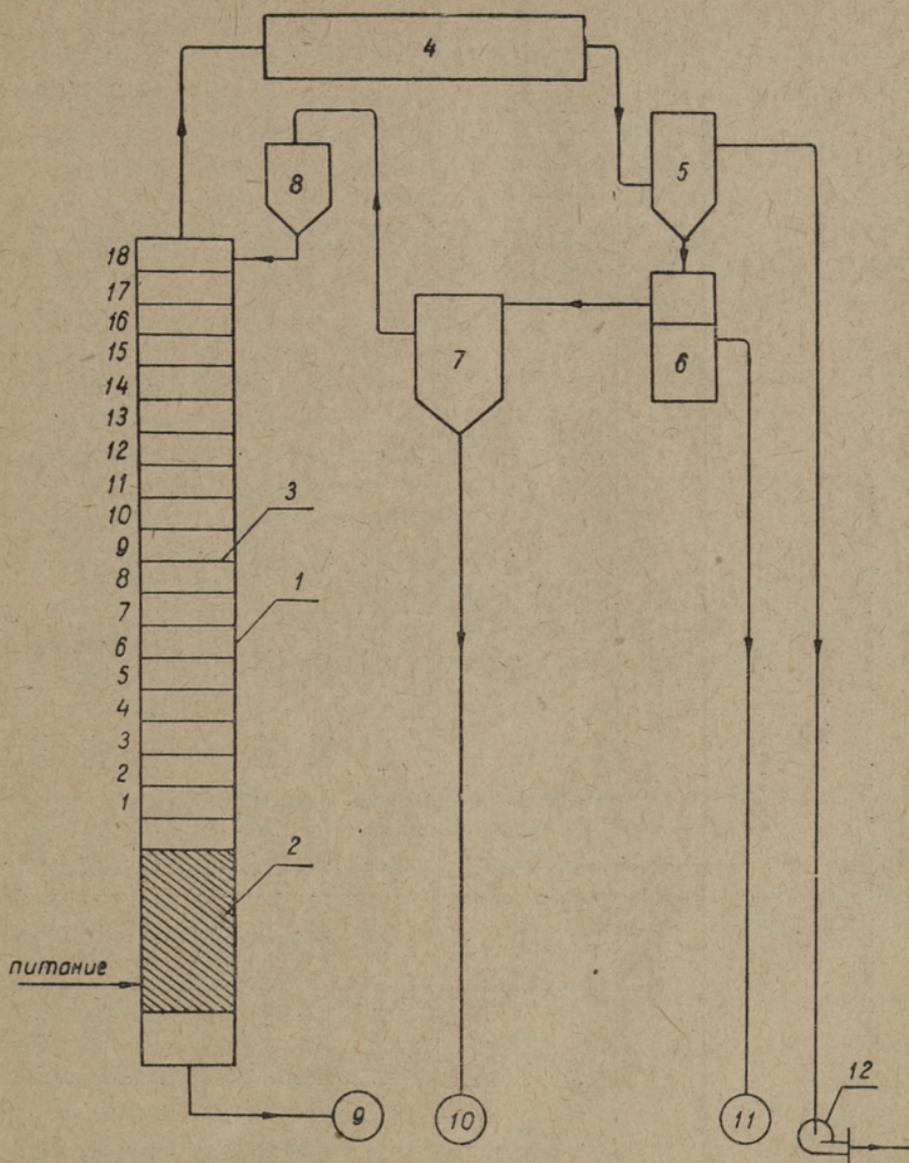


Рис. 1. Колонна фракционной конденсации.

1 — ректификационная колонна; 2 — насадка из колец Рашига; 3 — колпачковые тарелки; 4 — конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — водоотделитель; 7 — мерник; 8 — рефлюксный бачок; 9 — мерник для остатка колонны; 10 — мерник для головного продукта; 11 — мерник для подсмольной воды; 12 — эксгаустер.

## Температурный и манометрический режим колонны

15 VI 54

флегмовое число 1 : 2

Время	Температура по тарелкам в °С								Вакуумный режим в мм водяного столба			
	Паро-газовая смесь	I	III	VIII	XI	XIV	XVII	XVIII	Остаток	На месте входа парогазовой смеси	IX тарелка	до экстрагера
6 : 00	261	209	202	186	178	174	144	125	208	90	260	460
8 : 00	267	218	208	190	182	178	151	122	211	97	270	495
10 : 00	267	222	213	193	185	181	155	112	218	96	270	490
12 : 00	263	212	206	190	182	177	147	110	215	92	265	495
14 : 00	270	231	220	196	187	183	157	122	211	100	280	510
16 : 00	269	223	216	197	187	186	157	121	217	100	285	500
18 : 00	264	212	205	188	180	177	148	121	216	90	260	455

парогазовой смеси, для дополнительного обогрева и подачи водяного пара не было необходимости. Контроль за работой колонны проводился измерением температур и регулированием манометрического режима. Во время работы измерялась температура парогазовой смеси, температуры на отдельных тарелках и температура выходящих из колонны неконденсируемых газов. Для оценки манометрического режима определялись потери напора по тарелкам. В течение работы колонны определялось количество жидких продуктов и проводился лабораторный анализ с определением фракционного состава, удельного веса, содержания золы и фенолов. Выходящий из колонны газ анализировался в аппарате ВТИ.

В качестве примера в таблице 1 приводятся данные о температурном и манометрическом режиме колонны в течение 12-часового периода работы.

Колонна работала по двум вариантам отбора жидких фракций: совместный отбор бензина и керосина и отбор бензино-керосино-дизельной фракции в качестве головного продукта. Характеристика полученных фракций приводится в таблице 2. Характеристика промежуточных фракций по тарелкам приводится в таблице 3.

Таблица 2

Характеристика бензино-керосиновой и бензино-керосино-дизельной фракций

Показатели	Бензино-керосиновая фракция		Бензино-керосино-дизельная фракция	
	1	2	1	2
Удельный вес при 20°C	0,798	0,795	0,830	0,834
Фракционный состав:				
начало кипения °C	83	86	85	95
5% выкипает до, °C	118	109	127	124
10% " " "	123	118	135	137
25% " " "	136	136	163	161
50% " " "	163	163	210	213
90% " " "	220	216	271	275
95% " " "	229	219	280	289

## Характеристика промежуточных фракций по тарелкам

Показатели	Номера тарелок			
	6	10	12	16
Удельный вес при 20°C	0,966	0,880	0,874	0,850
Фракционный состав:				
начало кипения, °C	275	238	236	165
5% выкипает до, °C	279	248	243	177
10% " " "	283	254	248	183
25% " " "	287	256	252	193
50% " " "	295	260	258	208
90% " " "	—	272	269	241
95% " " "	—	288	—	251

Для характеристики разделительной способности колонны одновременно были отобраны пробы из различных мест колонны. В таблице 4 приводятся удельные веса полученных проб.

Таблица 4

## Удельные веса проб, отобранных одновременно из различных мест колонны

Название пробы	$d_4^{20}$
Остаток с низа колонны	1,032
Тарелка № 4	0,990
„ № 11	0,879
„ № 16	0,850
Головной продукт	0,797

Удельный вес остатка, в зависимости от режима колонны, колеблется в пределах 1,00—1,04. Остаток не содержит низкокипящей части сланцевой смолы. В качестве примера приводим некоторые показатели остатка:

Удельный вес при 20°C	— 1,034
Начало кипения, °C	— 254
5% выкипает до, °C	— 335.

Согласно этим данным полученный остаток пригоден для изготовления битума, так как продувание смолы воздухом здесь не должно вызывать потери низкокипящих фракций.

Производительность колонны зависит от мощности эксгаустера. Средняя производительность данной опытной колонны 1200—1600 кг сланцевой смолы в сутки. В таблице 5 приводятся результаты исследований производительности опытной колонны по отдельным периодам проведения опытов.

Таблица 5

Производительность опытной колонны по некоторым периодам работы

Период работы	Средняя производительность в кг в сутки			
	Остаток колонны	Головной продукт	Вода	Всего сланцевой смолы
14.06—16.06	1125	480	1217	1605
16.06—18.06	1040	400	643	1440
21.06—23.06	790	260	670	1050
30.06 — 1.07	900	304	720	1204

Из приведенных опытных данных вытекает, что данная система конденсации позволяет получение бензиновой, керосиновой и дизельной фракций с необходимыми пределами кипения. При этом имеются возможности в любой момент изменить пределы кипения получаемых фракций сланцевой смолы. Остаток не содержит легких погонцов смолы и следовательно данная система конденсации позволяет максимальное извлечение низкокипящих фракций сланцевой смолы, пригодных для получения жидкого моторного топлива. Для сравнения полученных результатов с данными существующей до сих пор конденсационной системы, приводим фракционный состав смолы, полученной из одного водяного холодильника:

Начало кипения	65°
10% выкипает до	97°
20%     "     "	112°
50%     "     "	152°
90%     "     "	290°
95%     "     "	318°

Отсюда ясно, что использование смолы дробной конденсации для получения фракций моторного топлива возможно только после разгонки смолы, что в свою очередь связано с дополнительными расходами.

Парогазовая смесь поступала в колонну при температуре 250—270°С. Несмотря на то, что температура посту-

пающей в колонну парогазовой смеси по проекту была предвидена 330°C, колонна и в этих условиях работала нормально. При улучшении изоляции и установлении колонны ближе к агрегату полукоксования повышение температуры не представляет никаких трудностей. С повышением температуры парогазовой смеси возможно получить остаток с более высоким удельным весом, как это и видно из таблицы 6.

Таблица 6

Зависимость удельного веса остатка от температуры парогазовой смеси

Температуры парогазовой смеси в °С	223	247	267
Температура в верхней части колонны в °С	97	107	125
Удельный вес остатка при 20°C	1,005	1,009	1,023

С точки зрения практического использования колонны значительный интерес представляет длительность рабочего периода и возможное засорение колонны летучей золой. При эксплуатации опытной колонны выяснилось, что осадков летучей золы на тарелках колонны не образуется. Среднее содержание золы в остатке было 0,59%. Надо полагать, что флегма отмывала зольные отложения с тарелок. Таким образом засорение колонны летучей золой не является актуальным вопросом и его можно не принимать во внимание.

Однако наблюдалось засорение верхних тарелок колонны, где происходит конденсация воды. Засорение колонны вызывалось коррозией материала, из которого была изготовлена колонна (обычная углеродистая сталь). Анализ осадков на верхних тарелках колонны показал, что они состоят в основном из ржавчины и полностью отсутствуют зольные отложения. В ходе работы колонны на тарелки помещались куски различных металлов для выяснения их устойчивости против коррозии. Выяснилось, что только нержавеющие стали выдерживают режим работы колонны. Отсюда можно сделать заключение, что верхнюю часть колонны необходимо сделать из нержавеющей стали.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что фракционная колонна в качестве конденсационной системы имеет значительные преимущества перед существующей до сих пор системой дробной конденсации паров смолы.
  2. Показано, что предложенная новая система конденсации позволяет получение фракций моторных топлив с необходимыми пределами кипения без дополнительной разгонки.
  3. При проектировании промышленной установки следует предусмотреть отпарные колонны для отбора боковых фракций. Верхнюю часть основной колонны необходимо сделать из нержавеющей стали.
-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О структуре керогена прибалтийского горючего сланца . . . . .	3
К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита . . . . .	51
А. Я. Аарна, О динамике выделения летучих веществ термического разложения горючего сланца . . . . .	65
О. Г. Эйзен, О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца . . . . .	82
Х. Т. Раудсепп, Об индивидуальных соединениях в суммарных фенолах сланцевой смолы . . . . .	90
А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов, Об окислении сланцевых фенолов в щелочной среде . . . . .	116
В. Я. Михкельсон, Определение пара-двухатомных фенолов железосинеродистым калием (полумикрометод) . . . . .	127
А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле . . . . .	134
Х. Т. Раудсепп, Б. К. Торпан, Х. О. Вильбок, Определение сульфатов в золе горючего сланца объемным методом . . . . .	145
А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О некоторых усовершенствованных формах графостатистического метода изучения строения органических соединений и, в частности, твердых горючих ископаемых . . . . .	160
Э. К. Сийрде, Э. Т. Лухакоодер, Обесфеноливание подсмольной воды горючего сланца с помощью высококипящей фракции кетонов, выделенных из сланцевой подсмольной воды . . . . .	169
А. Я. Аарна, О. Г. Эйзен, Опыт внедрения новой фракционирующей конденсационной системы в сланцевой промышленности . . . . .	180

Редакторы А. Аарна и Е. Петухов

Технический редактор А. Сепп

Корректор Н. Круглова

Сдано в набор 10 III 1955. Подписано к печати 10 V 1955.

Тираж 800. Формат бумаги 54 × 84, 1/16. Печатных листов 11,75.

По формату 60 × 92 печатных листов 9,64. Учетно-издательских листов 8,75. МВ-10973. Заказ № 1357.

Типография «Коммунист», Таллин, ул. Пикк 2.

Цена 6 р. 15 к.

ENSV Teaduste Akadeemia  
 kirjanduslik toimetuskogu