6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 195

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

VIII

ТАЛЛИН 1962

Ep.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

VIII

ТАЛЛИН 1962

Ep. 4616



ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ФЕНОЛАМИ

Введение

Как известно, щавелевая кислота образует с многими фенолами кристаллические соединения, которые нерастворимы в углеводородах, но хорошо растворимы в воде и в полярных органических соединениях [1].

Фейгл и Кобилианский [2], изучая этерифицирование щавелевой кислоты с фенолами, предполагают, что образование фенольных эфиров щавелевой кислоты можно рассматривать по следующей схеме:

$$B + A \rightarrow \underset{\text{I}}{B \cdot A} \rightarrow \underset{\text{II}}{2B \cdot A} \rightarrow \underset{\text{III}}{2B \cdot A \cdot D} \rightarrow \text{фенольный эфир щавелевой кислоты} + \text{вода},$$

где A означает щавелевую кислоту, B — соответствующий фенол и D — дегидрирующий агент. По их мнению возможно выделение промежуточных продуктов I и II. Аддукт щавелевой кислоты с фенолом образуется при помощи водородных связей между фенольными гидроксильными группами и $C = O$ группой в кислоте.

Но конечным продуктом взаимодействия фенола с щавелевой кислотой не всегда является сложный эфир. Резорцин, например, дает в соответствующих условиях с щавелевой кислотой резорцалевую кислоту [3].

Изучение кристаллических соединений

Так как образование кристаллических молекулярных соединений между фенолом и щавелевой кислотой может представлять промышленный интерес при разделении фенолов,

полученных термической переработкой твердых топлив, на отдельные компоненты, нами проведено предварительное исследование для выяснения причин и условий образования кристаллических аддуктов. При этом нам удалось идентифицировать целый ряд кристаллических соединений в строгом молярном соотношении.

1. Фенол—щавелевая кислота 1 : 1.

3,13 *г* фенола и 3,0 *г* безводной щавелевой кислоты нагревали в колбочке с нормальным шлифом и обратным холодильником при температуре 125° С в течение одного часа. После этого смесь растворили в 10 *мл* горячей ледяной уксусной кислоты и фильтровали для отделения нерастворимой щавелевой кислоты. При медленном охлаждении выпадали белые ромбические кристаллы, которые промывали 5 *мл* холодной ледяной уксусной кислоты, 5 *мл* толуола и три раза 5 *мл* н-гексана. Выход кристаллов 1,60 *г*. Кристаллы хорошо растворимы в воде с образованием щавелевой кислоты и фенола.

Анализ: температура плавления 97,8° С, щавелевой кислоты 2,02 *м.-экв.*/184,15 *мг*, фенола 0,99 *м.-экв.*/184,15 *мг*, элементарный состав: найдено $C = 52{,}11\%$, $H = 4{,}33\%$, рассчитано для состава 1 : 1 $C = 52{,}17\%$, $H = 4{,}38\%$.

2. Фенол—щавелевая кислота 2 : 1.

9,2 *г* фенола и 3,6 *г* безводной щавелевой кислоты выдерживали (под обратным холодильником) при температуре 125° С, из горячего раствора отфильтровали нерастворимую щавелевую кислоту. При медленном охлаждении выпадала кристаллическая масса, которую экстрагировали после измельчения 5 раз 5 *мл* толуола (для отделения избыточного фенола) и 2 раза 5 *мл* н-гексана. После сушки в вакууме получили белые ромбические кристаллы в количестве 1,35 *г*, которые под действием воды очень легко разлагаются на составные части.

Анализ: температура плавления 122,7°С, щавелевой кислоты 2,02 *м.-экв.*/278,3 *мг*, фенола 1,98 *м.-экв.*/278,3 *мг*, элементарный состав: найдено $C = 60{,}59\%$, $H = 5{,}08\%$, рассчитано для состава 2 : 1 $C = 60{,}43\%$, $H = 5{,}07\%$.

3. *п*-Крезол—щавелевая кислота 1 : 1.

6,2 *г* *п*-крезола и 3,1 *г* безводной щавелевой кислоты выдерживали в течение 1 часа при температуре 125° С. Добавляли 4 *мл* горячей ледяной уксусной кислоты и отфильтровали нерастворимую щавелевую кислоту. При медленном охлаждении выпадали белые ромбические кристаллы, которые промывали для отделения избыточного крезола один раз 5 *мл* толуола и 3 раза 5 *мл* н-гексана, сушили в вакууме. Вы-

ход 3,60 *г*. Кристаллы под действием воды легко разлагаются на составные части.

Анализ: температура плавления 97,2° С, щавелевой кислоты 1,99 *м.-экв.*/198,2 *мг*, крезола 0,96 *м.-экв.*/198,2 *мг*, элементарный состав: найдено $C = 54{,}03\%$, $H = 5{,}08\%$, рассчитано для состава 1 : 1 $C = 54{,}54\%$, $H = 5{,}09\%$.

4. β-Нафтол—щавелевая кислота 2 : 1.

8,0 *г* β-нафтола и 2,25 *г* безводной щавелевой кислоты растворили в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты и кипятили под обратным холодильником на металлической бане в течение 3 часов, горячий раствор отфильтровали. При медленном охлаждении выпадали очень маленькие бледно-розовые кристаллы, которые промывали 3 раза 10 *мл* толуола, 3 раза 10 *мл* н-гексана и сушили в вакууме. Получили кристаллы в количестве 4,65 *г*, которые в воде разлагаются на исходные компоненты.

Анализ: температура плавления 167° С, щавелевой кислоты 1,985 *м.-экв.*/378,4 *мг*, нафтола 1,985 *м.-экв.*/378,4 *мг*, элементарный состав: найдено $C = 69{,}48\%$, $H = 4{,}92\%$, рассчитано для состава 2 : 1 $C = 69{,}83\%$, $H = 4{,}79\%$.

5. Гидрохинон-щавелевая кислота 1 : 1.

5,5 *г* гидрохинона и 2,25 *г* безводной щавелевой кислоты растворили в 25 *мл* ледяной уксусной кислоты, кипятили под обратным холодильником на металлической бане 3 часа, горячий раствор отфильтровали. При медленном охлаждении выпадали белые иглы, которые промывали 2 *мл* уксусной кислоты, 4 раза 5 *мл* толуола и 4 раза 5 *мл* н-гексана и сушили в вакууме. Выход хорошо растворяющихся в воде кристаллов 3,4 *г*.

Анализ: температура плавления 197° С, щавелевой кислоты 1,96 *м-экв.*/200,1 *мг*, гидрохинона 1,02 *м.-моль*/200,1 *мг*, элементарный состав: найдено $C = 48{,}15\%$, $H = 4{,}26\%$, рассчитано для состава 1 : 1, $C = 48{,}00\%$, $H = 4{,}03\%$.

Нам не удалось изготовить кристаллические молекулярные соединения щавелевой кислоты с о-крезолом, м-крезолом, 2,4-ксиленолом, тимолом, резорцином, флорогюцином, пирокатехином и α-нафтолом, хотя, на наш взгляд, у трех последних они существуют, но их невозможно выделять из соответствующего фенола в чистом виде перекристаллизацией. Причина заключается в том, что молекулярное соединение лучше растворимо в органических растворителях, чем фенольный компонент, входящий в состав аддукта.

Также, по всей вероятности, существует молекулярное соединение *п*-крезол—щавелевая кислота 2 : 1, которое при экстрагировании толуолом отдает одну молекулу крезола, образуя 1 : 1 соединение.

Таблица 1

Молекулярные соединения между фенолами и двухосновными карбоновыми кислотами

Фенол	Кислота		
	щавелевая	малоновая	янтарная
1. фенол 1 : 1	+	—	—
2. фенол 2 : 1	+	—	—
3. *о*-крезол	—	—	—
4. *м*-крезол	—	—	—
5. *п*-крезол 1 : 1	+	—	—
6. *п*-крезол 2 : 1	?	—	—
7. тимол	—	—	—
8. 2,4-ксиленол	—	—	—
9. α-нафтол 1 : 1	—	—	—
10. α-нафтол 2 : 1	?	—	—
11. β-нафтол 1 : 1	—	—	—
12. β-нафтол 2 : 1	+	—	—
13. пирокатехин	?	—	—
14. резорцин	—	—	—
15. гидрохинон 1 : 1	+	—	—
16. флороглюцин	—	—	—
17. пирогаллол	?	—	—

Между малоновой или янтарной кислотой и фенолами не удалось идентифицировать ни одного кристаллического соединения.

Из кристаллических продуктов щавелевую кислоту определяли потенциометрическим титрованием с щелочью в водном растворе. Чтобы убедиться в полном удалении уксусной кислоты, в некоторых пробах щавелевую кислоту осаждали в виде оксалата кальция, промытый оксалат растворяли в разбавленной серной кислоте и титровали раствором перманганата калия. Результаты совпадали полностью.

Фенолы определяли ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине с последующим потенциометрическим титрованием избыточной уксусной кислоты.

При добавлении к кристаллам реагента ацетилирования, уже при комнатной температуре началось интенсивное выделение газа, которое кончилось в течение 20 минут полным разложением щавелевой кислоты. Чтобы проверить, разлагается ли щавелевая кислота полностью без образования муравьиной кислоты, проводили целый ряд контрольных опытов, взвешивая известное количество щавелевой кислоты и фенола и обрабатывая их при различных условиях различными количествами реагента ацетилирования.

Оказалось, это реагент ацетилирования разлагает полностью щавелевую кислоту и поэтому при титровании не требуется никаких поправочных коэффициентов, учитывающих количество щавелевой кислоты. Для ацетилирования фенола необходимо только больший избыток реагента, так как при разложении щавелевой кислоты выделяется вода, которая расщепляет уксусный ангидрид на свободную кислоту и тем самым разбавляет реагент.

Выделение *п*-крезола из крезольной фракции

Учитывая факт, что *п*-крезол легко образует кристаллическое молекулярное соединение с щавелевой кислотой, а *о*-и *м*-крезолы при тех же условиях не кристаллизируются, можно *п*-крезол выделить в чистом виде из промышленного трикрезола. Обычными химическими (сульфонирование) или физическими методами этот процесс трудно осуществить.

В патентной литературе опубликовано довольно много данных о разделении трикрезола на отдельные компоненты [4—9], в том числе и со щавелевой кислотой, но ни в одном из них не выяснено истинного содержания процесса.

Опыты выделения *п*-крезола из смесей изомерных крезолов нами проведены по следующей методике:

В круглодонную колбочку емкостью 50 *мл* с нормальным шлифом поместили 10,8 *г* крезола и соответствующую навеску сухой щавелевой кислоты (с содержанием воды 2,5%) и нагревали на металлической бане под обратным холодильником в течение точно установленного времени, охлаждали медленно и фильтровали через стеклянный фильтр. Кристаллы промывали 3 раза 10 *мл* *н*-гексана и сушили в вакууме. Из фильтрата *н*-гексан перегоняли в атмосфере CO_2 и остаток сушили в вакууме. При нагревании некоторая часть щавелевой кислоты разлагалась (называли как «потери при нагревании»). Потери в весе при фильтровании, перегонке *н*-гексана и сушке называли «потерями при фильтровании». Эта часть не превышает 2% от всей навески вещества.

В полученных кристаллах потециометрическим титрованием определяли количество щавелевой кислоты. Анализ изомерных крезолов проводили разработанным нами методом [10]. Навеску кристаллов, которая содержала 40—50 *мг* крезола, разлагали (в маленькой пробирке с пришлифованной пробкой и узким дном) действием примерно 200 *мг* воды. Из водного раствора крезолы экстрагировали 4 раза 5 *мл* спектроскопически чистого *н*-гептана. При данных условиях в слой гептана переходит не менее 99% от всех крезолов.

Очистка 88,6%-ного *п*-крезола

Таблица 2

Показатели	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
1. Температура нагревания, °С	125—130	125—130	125—130	125—130	125—130	125—130
2. Продолжит. нагревания, *мин*	30	30	30	30	240	240
3. Состав исходного крезола по изомерам:						
о-крезол, %	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
м-крезол, %	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
п-крезол, %	88,6	88,6	88,6	88,6	88,6	88,6
4. Молярное соотношение — щавелевая к-та: крезолы	1 : 3	1 : 2	2 : 3	1 : 1	2 : 3	1 : 1
5. Кристаллы, %	48,3	62,6	85,0	91,2	73,0	81,1
из них: щавелевая кислота, %	35,7	38,5	38,5	46,6	33,9	43,7
крезолы, %	63,3	60,6	60,0	52,9	65,2	55,0
	99,0	99,1	98,5	99,5	99,1	98,7
Состав крезолов по изомерам:						
о-крезол, %	0,7	0,5	0,5	0,7	0,1	0,6
м-крезол, %	4,6	2,2	2,4	5,0	2,8	4,4
п-крезол, %	94,7	97,3	97,1	94,0	97,1	95,0
6. Фильтрат, %	46,8	32,8	11,2	5,7	15,6	8,3
из него: щавелевая кислота, %	2,0	2,1	2,1	2,0	1,8	2,1
крезолы, %	97,1	97,4	96,8	97,0	97,7	97,2
	99,1	99,5	98,9	99,9	99,5	99,3
Состав крезолов по изомерам:						
о-крезол, %	4,0	4,5	13,0	18,9	9,7	16,2
м-крезол, %	10,7	16,5	33,5	38,7	26,5	27,9
п-крезол, %	85,3	79,0	53,5	42,4	63,8	56,0
7. Потери при нагревании, %	3,3	3,4	2,3	2,1	9,7	9,1
8. Потери при фильтровании, %	1,6	1,2	1,5	1,0	1,7	1,5
9. Степень извлечения *п*-крезола, %	42,3	59,6	88,7	94,8	82,1	89,5
10. Чистота *п*-крезола, %	94,7	97,3	97,1	94,3	97,1	95,0

Слой гептана собирали при помощи хорошо пришлифованного медицинского шприца.

Фильтрат содержал настолько мало щавелевой кислоты, что его можно растворить непосредственно в *н*-гептане.

Сырьем для исследования процесса очистки трикрезола с высоким содержанием *п*-крезола служил продажный *п*-крезол марки «ч» с содержанием основного вещества 88,6%. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 3

Разделение смеси *о*- и *п*-крезолов

Показатели	Номер опыта			
	1	2	3	4
1. Температура нагревания, °С	125—130	125—130	125—130	125—130
2. Продолжительность нагревания, *мин*	30	30	30	30
3. Состав исходного крезола по изомерам:				
о-крезол, %	47,2	47,2	47,2	47,2
м-крезол, %	4,6	4,6	4,6	4,6
п-крезол, %	48,2	48,2	48,2	48,2
4. Молярное соотношение — щавелевая кислота: крезолы	1 : 3	1 : 2	2 : 3	5 : 6
щавелевая кислота: *п*-крезол	2 : 3	3 : 3	4 : 3	5 : 3
5. Кристаллы, %	33,7	40,6	46,2	54,9
из них: щавелевая кислота, %	49,9	58,4	67,2	67,7
крезолы, %	48,8	40,6	31,7	32,4
	98,7	99,0	98,9	100,1
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	2,6	3,7	3,9	7,4
м-крезол, %	1,0	1,2	1,0	2,2
п-крезол, %	96,4	95,1	95,1	90,4
6. Фильтрат, %	61,7	54,8	49,4	41,0
из него:				
щавелевая кислота, %	2,3	2,5	3,0	2,4
крезолы, %	97,0	97,2	97,1	97,1
	99,3	99,7	100,1	99,5
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	59,6	61,0	61,3	65,6
м-крезол, %	5,1	5,5	5,3	5,3
п-крезол, %	35,3	33,5	33,4	29,1
7. Потери при нагревании, %	2,6	2,9	2,8	2,5
8. „ „ фильтровании, %	2,0	1,7	1,6	1,6
9. Степень извлечения *п*-крезола, %	43,2	44,0	46,6	56,3
10. Чистота *п*-крезола, %	96,4	95,1	95,1	90,4

Как видно из приведенных данных, из технического крезола путем однократной кристаллизации можно получить препарат с чистотой 97%, причем выход *п*-крезола примерно 90% от теоретического. Наилучшие результаты достигаются при молярном соотношении щавелевой кислоты: крезол 1 : 1,5. В случае меньшего количества щавелевой кислоты образуется мало кристаллов, а при молярном соотношении 1 : 1 выделяется так много кристаллов, что процесс кристаллизации усложняется, кристаллы получаются маленькие (смешанные кристаллы щавелевой кислоты и молекулярного соединения ее с крезолом) и в их порах остается очень много свободного крезола. Нагревание более 30 минут не улучшает процесса образования молекулярного соединения, а лишь способствует разложению щавелевой кислоты. Поэтому нецелесообразно нагревать более полчаса. В течение этого времени щавелевая кислота успевает полностью раствориться в горячем крезоле.

В таблице 3 приведены данные о разделении смеси крезола, в котором основными компонентами являются *о*- и *п*-крезол (смесь 1 : 1 соответствующих продажных препаратов марки «ч»).

Обработкой щавелевой кислотой из смеси *о*- и *п*-крезола с содержанием *п*-крезола 50% можно получить *п*-крезол чистотой 95—96%, но с выходом только 50%. Наилучшие результаты получаются при соотношении щавелевой кислоты: фенол 1 : 1. При увеличении количества щавелевой кислоты выход чистого п-крезола почти не увеличивается, но ухудшается его качество.

Содержание *о*-крезола в кристаллах при оптимальных условиях 10—12 раз меньше, чем в сырье, в то же время содержание м-крезола уменьшалась только 4—5 раз.

Результаты разделения смеси *м*- и *п*-крезола (смесь 1 : 1 соответствующих изомеров марки «ч») приведены в таблице 4.

Полученный *п*-крезол значительно менее чистый (88—90%) по сравнению с продуктом из смеси *о*- и *п*-крезола, но возможно выделение *п*-крезола без ухудшения качества с выходом до 70%. В подобном случае нужно брать 1,2—1,5 моля щавелевой кислоты на моль *п*-крезола.

В таблице 5 приведены данные о выделении *п*-крезола из трикрезола с содержанием *п*-крезола 33%.

Как видно из приведенных в таблице 5 данных, с уменьшением концентрации *п*-крезола в исходной смеси до 33%, уменьшается и выход и качество полученного *п*-крезола. Из

трикрезола *п*-крезол можно получить чистотой до 85%, при том выход составляет только 40%.

п-Крезол, полученный из технического трикрезола одноступенчатым процессом кристаллизации, еще недостаточно чистый, но двухступенчатым процессом вполне возможно получить 95%-ный *п*-крезол с выходом 32—36%. Комбинируя

Таблица 4

Разделение смеси *м*- и *п*-крезолов

Показатели	Номер опыта			
	1	2	3	4
1. Температура нагревания, °С	125—130	125—130	125—130	125—130
2. Продолжительность нагревания, *мин*	30	30	30	30
3. Состав исходного крезола по изомерам:				
о-крезол, %	1,7	1,7	1,7	1,7
м-крезол, %	48,8	48,8	48,8	48,8
п-крезол, %	49,5	49,5	49,5	49,5
4. Молярное соотношение — щавелевая кислота: крезолы	1 : 3	1 : 2	2 : 3	5 : 6
щавелевая кислота: *п*-крезол	2 : 3	3 : 3	4 : 3	5 : 3
5. Кристаллы, %	32,5	43,3	55,1	60,7
из них: щавелевая кислота, %	53,7	56,7	58,2	61,4
крезолы, %	44,7	42,9	41,3	38,9
	98,4	99,6	99,5	100,3
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	1,0	0,7	0,5	0,9
м-крезол, %	10,2	10,1	9,3	10,6
п-крезол, %	88,8	89,2	90,2	88,5
6. Фильтрат, %	62,3	51,5	40,6	35,9
из него:				
щавелевая кислота, %	1,5	1,7	1,6	2,4
крезолы, %	97,0	98,2	98,0	97,9
	98,5	99,9	99,6	100,3
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	1,8	1,8	2,1	2,3
м-крезол, %	58,1	63,1	61,5	73,2
п-крезол, %	40,1	35,1	26,4	24,5
7. Потери при нагревании, %	3,1	3,2	3,1	2,3
8. „ „ фильтровании, %	2,1	2,0	1,2	1,2
9. Степень извлечения *п*-крезола, %	34,5	47,7	65,2	70,6
10. Чистота *п*-крезола, %	88,8	89,2	90,2	88,5

выделение *п*-крезола из трикрезола другими методами (выделение *м*-крезола ацетатом натрия или мочевиной), возможно получение достаточно чистого *п*-крезола и одноступенчатым процессом.

Нагревание смеси вызывает довольно большие потери щавелевой кислоты в результате ее разложения (15—20%

Таблица 5

Выделение *п*-крезола из трикрезола

Показатели	Номер опыта			
	1	2	3	4
1. Температура нагревания, °С	125—130	125—130	125—130	125—130
2. Продолжительность нагревания, *мин*	30	30	30	30
3. Состав исходного трикрезола по изомерам:				
о-крезол, %	32,0	32,0	32,0	32,0
м-крезол, %	34,7	34,7	34,7	34,7
п-крезол, %	33,3	33,3	33,3	33,3
4. Молярное соотношение — щавелевая кислота: крезолы	1 : 3	1 : 2	2 : 3	5 : 6
щавелевая кислота: *п*-крезол	1 : 1	3 : 2	2 : 1	5 : 2
5. Кристаллы, %	29,0	34, 9	41,7	49,4
из них: щавелевая кислота, %	57,5	68,3	73,8	74,6
крезолы, %	41,9	30,4	26,1	24,4
	99,4	98,7	99,9	99,0
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	2,3	3,0	5,5	7,8
м-крезол, %	12,3	11,3	12,5	13,6
п-крезол, %	85,4	85,7	82,0	78,6
6. Фильтрат, %	65,1	59,5	53,5	46,2
из него:				
щавелевая кислота, %	1,8	2,1	2,1	1,7
крезолы, %	98,3	96,6	96,5	98,0
	100,1	98,7	98,6	99,7
Состав крезолов по изомерам:				
о-крезол, %	38,0	36,9	37,5	38,3
м-крезол, %	38,9	38,8	39,2	41,2
п-крезол, %	23,1	24,3	23,3	20,5
7. Потери при нагревании, %	3,7	4,0	2,8	2,8
8. „ „ фильтровании, %	2,2	1,6	2,0	1,6
9. Степень извлечения *п*-крезола, %	40,3	40,3	41,7	50,2
10. Чистота *п*-крезола, %	85,4	85,7	82,0	78,6

от полученного *п*-крезола). Вероятно, в промышленном масштабе эти потери уменьшаются, но возникают новые потери в процессе регенерирования щавелевой кислоты из водного раствора.

Из кристаллического соединения *п*-крезол может быть легко выделен разложением аддукта водой и последующим экстрагированием крезола органическими растворителями. Щавелевую кислоту регенерируют из водного раствора путем выпаривания.

Выводы

1. Исследовано образование кристаллических молекулярных соединений между щавелевой кислотой и некоторыми фенолами.
2. Идентифицированы следующие кристаллические аддукты: фенол—щавелевая кислота 1 : 1, фенол—щавелевая кислота 2 : 1, *п*-крезол—щавелевая кислота 1 : 1, β-нафтол—щавелевая кислота 2 : 1 и гидрохинон—щавелевая кислота 1 : 1.
3. Малоновая и янтарная кислоты при тех же условиях не образуют кристаллических молекулярных соединений с фенолами.
4. Исследовано выделение *п*-крезола из смеси изомерных крезолов методом образования молекулярного соединения с щавелевой кислотой.
5. Из смеси изомерных крезолов с содержанием *п*-крезола 50% можно одноступенчатым процессом выделить *п*-крезол с чистотой 90—95% и выходом 50—70%.
6. Из трикрезола с содержанием *п*-крезола 30% можно выделить 85%-ный *п*-крезол.
7. Если требуется особенно чистый *п*-крезол, очистка крезола проводится двухступенчатым процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Staub, W. Smith. Berichte, 17, 1741 (1884).
2. F. Feigl, R. Kobiliansky. Berichte, 58, 1483 (1925).
3. R. Badre, P. Vieles. Bull. soc. chim. France, 827 (1947).
4. Пат. США № 1980385 (1934); Chem. Abstr., 29, 182 (1935).
5. F. Comte. Mem. poudres, 26, 134 (1934—35).
6. Пат. ГДР № 11569; РЖХ, 5881 (1958).
7. G. Darzens. Comt. Rend., 192, 1657 (1931).
8. Пат. США 2095801 (1937); Chem. Abstr., 31, 8894 (1937).
9. Пат. США 2099109 (1938); Chem. Abstr., 32, 196 (1938).
10. Л. И. Мэлдер. См. наст. сборник, стр. 29.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

(Сообщение III)

В практике экстракции сточных вод топливной промышленности часто применяют сложные эфиры карбоновых кислот (бутилацетат, этилацетат и др.).

При выборе подходящего растворителя до настоящего времени исходят просто из эмпирических формул, не имея никаких теоретических основ. Поэтому совершенно ясно, как важно уяснить истинные способы взаимодействия между фенолами и сложными эфирами в растворе. Только таким путем можно найти новые возможности улучшения технологических и экономических показателей процесса экстракции фенолов из подсмольных вод.

В настоящей работе приводятся некоторые новые данные о свойствах систем фенолы-сложные эфиры.

Как известно, фенолы являются сильными донорами протона, а сложные эфиры карбоновых кислот акцепторами протона. Поэтому они в растворе образуют так называемые молекулярные комплексы (молекулярные соединения) [1—4]. Причиной образования комплекса обычно является водородная связь [5, 6]. Нагакура [7, 8] исследовал протонодонорную способность фенолов и нашел, что соединения метилацетата с крезолами и нафтолами имеют энергию связи, примерно, —5 до —7 *ккал/моль*. Почти такой же протонодонорной способностью обладает фенол. Влияние образования молекулярного комплекса на ультрафиолетовый спектр фенола нами исследовано ранее [9, 10].

Добавляя акцептор протона к раствору донора протона в неполярном растворителе, возникают в электронном спектре последнего новые полосы поглощения, которые обусловлены образованием молекулярного комплекса и всегда смещены в сторону больших длин волн по сравнению с полосами поглощения свободного донора протона.

Характерными длинами волн, при которых поглощение, обусловленное молекулярным комплексом, имеет максимум, для фенола, пирокатехина, α-нафтола и β-нафтола являются соответственно 2800, 2840, 3230 и 3320 *Å*.

Теоретически совершенно возможно определить концентрацию связанного донора протона и при других длинах волн, но значительно менее точно.

В настоящей работе при определении констант равновесия образования молекулярных комплексов между фенолом и сложным эфиром применили такую же методику, как в наших предыдущих работах [9, 10].

Измерения проводили при температурах 20,0° С и 40,0° С. В некоторых случаях проверяли линейность функции $R.ln\,K = f\left(\frac{I}{T}\right)$ при шести различных температурах. Всегда названная функция оказывалась линейной. При каждой температуре константу равновесия определяли не менее чем при пяти различных концентрациях. Получаемые величины K не различали между собой более 10%. Термодинамические функции вычислялись на основе их средних величин. Следовательно, точность определения энергии связи не менее $\pm 1{,}7$ *ккал/моль*.

Так как сложные эфиры карбоновых кислот жирного ряда достаточно хорошо растворимы в парафиновых углеводородах и не имеют полос поглощения в ближнем ультрафиолете, возможно использовать относительно высокие концентрации акцептора протона (0,05—0,5 молярные). Применение других растворителей нежелательно, так как они образуют с донорами протона слабую водородную связь, искажая тем самым спектральную картину.

Оксибензол, α-нафтол, β-нафтол, пирокатехин и изооктан очищали, как нами ранее описано [9].

Метилацетат кипятили 6 часов с уксусным ангидридом (8% по весу метилацетата), эфир перегоняли в аппарате, целиком собранного на нормальных шлифах, обрабатывали безводным поташом и перегоняли три раза в аппарате с ректификационной колонной.

Этилацетат сушили в течение 20 дней над безводным поташом, после чего фильтровали и перегоняли, отбрасывая первую и последнюю порцию дистиллята. Среднюю фракцию вновь перегоняли над пятиокисью фосфора.

Пропилацетат, изопропилацетат, *н*-бутилацетат, *н*-амилацетат, этилбутират и *изо*-бутилбутират обрабатывали насыщенными растворами бикарбоната натрия и хлористого натрия, сушили над безводным поташом и перегоняли несколько раз.

Таблица 1

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи для молекулярных комплексов сисгемы фенол-эфир алифатической кислоты

№№ пп	Сложный эфир	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Метилацетат	16,7	7,8	—1,64	—1,31	—6,9
2	Этилацетат	16,7	9,7	—1,64	—1,46	—5,0
3	*н*-Пропилацетат	16,8	9,7	—1,64	—1,46	—5,0
4	*изо*-Пропилацетат	16,3	12,1	—1,63	—1,60	—2,7
5	*н*-Бутилацетат	16,6	10,2	—1,64	—1,50	—4,4
6	*н*-Амилацетат	18,6	12,0	—1,70	—1,60	—4,0
7	Этилбутират	16,3	7,3	—1,63	—1,28	—7,3
8	*изо*-Бутилбутират	15,5	8,6	—1,60	—1,38	—5,4

Таблица 2

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи для молекулярных комплексов системы α-нафтол-эфир алифатической кислоты

№№ пп	Сложный эфир	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Метилацетат	15.2	8,5	—1,59	—1,37	—5,3
2	Этилацетат	18,3	10,9	—1,69	—1,54	—4,7
3	*н*-Пропилацетат	21,3	13,3	—1,78	—1,78	—4,3
4	*изо*-Пропилацетат	24,0	15,9	—1,85	—1,69	—3,8
5	*н*-Бутилацетат	21,5	13,7	—1,78	—1,59	—4,1
6	*н*-Амилацетат	18,9	11,9	—1,71	—1,68	—4,2
7	Этилбутират	19,5	13,5	—1,73	—1,62	—3,8
8	*изо*-Бутилбутират	30,5	12,3	—2,00	—1,46	—8,3

Таблица 3

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи для молекулярных комплексов системы β-нафтол-эфир алифатической кислоты

№№ пп	Сложный эфир	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Метилацетат	16,7	8,4	—1,64	—1,37	— 6,3
2	Этилацетат	18,9	9,3	—1,72	—1,44	— 6,5
3	*н*-Пропилацетат	30,8	10,7	—2,00	—1,53	— 9,7
4	*изо*-Пропилацетат	27,3	9,0	—1,93	—1,42	—10,1
5	*н*-Бутилацетат	34,5	17,4	—2,06	—1,84	— 6,3
6	*н*-Амилацетат	21,5	13,1	—1,78	—1,66	— 4,5
7	Этилбутират	22,7	16,3	—1,82	—1,79	— 3,0
8	*изо*-Бутилбутират	25,0	13,4	—1,88	—1,67	— 5,7

Таблица 4

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи для молекулярных комплексов системы пирокатехин-эфир алифатической кислоты

№№ пп	Сложный эфир	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Метилацетат	71,0	24,3	—2,48	—2,05	—9,8
2	Этилацетат	72,6	32,3	—2,50	—2,25	—7,4
3	*н*-Пропилацетат	47,2	30,0	—2,24	—2,19	—4,1
4	*изо*-Пропилацетат	76,0	35,7	—2,52	—2,30	—6,9
5	*н*-Бутилацетат	60,7	30,3	—2,39	—2,19	—6,4
6	*н*-Амилацетат	38,5	18,2	—2,12	—1,87	—6,8
7	Этилбутират	47,3	33,0	—2,24	—2,25	—3,3
8	*изо*-Бутилбутират	60,1	23,7	—2,39	—2,04	—8,5

Чистоту всех сложных эфиров проверяли по показателю преломления и температуре кипения. Системы фенол-сложный эфир алифатической кислоты имеют такие же спектры поглощения как системы фенол-простой эфир.

В таблицах 1—4 приведены константы равновесия при различных температурах, соответствующие им изменения изобарного потенциала и энергии связи.

Как видно из приведенных данных, сложные эфиры имеют почти такую же протоноакцепторную способность как алифатические простые эфиры. Константы равновесия у нафтолов немного больше, чем у фенола. Полученные данные хорошо совпадают данными Нагакура [8] для хлорированных фенолов и сложных эфиров. Энергия связи колеблется у всех систем от —3 до —10 *ккал/моль*.

Константы равновесия различных сложных эфиров почти одинаковы. Следовательно, ни один сложный эфир не имеет значительных преимуществ перед остальными как растворитель фенолов. Их применение в качестве растворителя определяется другими показателями (растворимость в воде, стабильность, температура кипения, цена и т. д.).

Выводы

1. По изменениям электронного спектра определены для молекулярных комплексов фенол-сложный эфир карбоновой кислоты жирного ряда константы равновесия в растворе, изменения изобарного потенциала и энергии связи.

2. Фенол обладает почти такой же протонодонорной способностью, как нафтолы, но значительно слабее, чем пирокатехин.

3. Протоноакцепторная способность различных ацетатов практически не зависит от длины углеводородного радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. M. Arshid, C. H. Giles, E. C. Mc Lure, A. Ogilvie, T. J. Rose. Journ. Chem. Soc., 67 (1955).
2. F. M. Arshid, C. H. Giles, S. K. Jain. Journ. Chem Soc., 1272 (1958).
3. E. Grunwald, W. C. Coburn. Journ. Amer. Chem. Soc., 80, 1322 (1958).
4. I. Gränacher. Helv. phys. acta, 31, 734 (1958).
5. И. Сато, С. Нагакура. РЖХ, 10905, № 4 (1957).
6. A. Buraway. Hydrogen bonding, London—New York—Los Angeles—Paris. Pergamon Press, 259 (1959).
7. С. Нагакура. РЖХ, 12165, № 5 (1956).
8. S. Nagakura. Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 3070 (1954).
9. А. Я. Аарна, Л. И Мэлдер. Труды ТПИ, Серия А, № 185, 304 (1961).
10. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды ТПИ, Серия А, № 185, 317 (1961).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

(Сообщение IV)

В наших предыдущих работах [1] исследованы молекулярные комплексы оксибензола, α-нафтола, β-нафтола и пирокатехина с различными акцепторами протона. Доказано, что взаимодействие между фенолом и акцепторной группой другого компонента обусловлено водородной связью.

Молекулярные соединения между фенолами и алифатическими аминами, пиридиновыми и хинолиновыми основаниями известны уже давно [2]. Джипс [3] нашел, что жидкий диметиламин образует с некоторыми фенолами кристаллические соединения в точном молярном соотношении. Харгер [4] идентифицировал целый ряд аддуктов, образующихся между гидрохиноном и многими аминами.

Дионисьев, Руденко и Косарева [5, 6] обнаружили, что мочевина и моноэтаноламин образуют с одно- и двухатомными фенолами молекулярные соединения известного состава.

Методом физико-химического анализа доказано наличие молекулярных соединений между фенолами и алифатическими аминами [7—10]. Многими исследователями описаны методы получения аддуктов фенолов с соединениями пиридинового и хинолинового ряда [11—20]. В патентной литературе приведены методы разделения смесей аминов при помощи фенолов или смесей фенолов при помощи аминов [21, 22]. Предложен целый ряд методов для выделения отдельных компонентов из смесей фенолов путем их обработки бензидином, хинолином, пиколинами, лутидинами и другими азотсодержащими соединениями [23—26].

Опыты Озерского [27] показывают, что количественное определение фенолов в каменноугольной смоле дает заниженные результаты потому, что фенолы образуют комплексы с пиридиновыми основаниями.

Но все же ни одна из этих работ не раскрывает истинной сущности явлений. Только в последнем десятилетии, благодаря развитию современных методов исследования, появились первые теоретические работы в этой области.

Хьюлетт, Пек и Саттон [28] на основании определения дипольного момента высчитали константы равновесия разных соединений метиламина. Причиной образования комплекса они считают водородную связь.

Тамрес с сотрудниками [29] исследовал способность образования водородной связи алифатических аминов и соединений пиридинового ряда. Халлексом [30] методом инфраксной спектроскопии определены константы равновесия для комплексов оксибензола с различными пиридиновыми основаниями.

Нагакура и Гутерман [31] предложили для исследования систем фенол-амин ультрафиолетовую спектроскопию.

Целью настоящей работы было определение некоторых термодинамических функций для комплексов фенолов с алифатическими аминами. Применявшаяся методика нами описана ранее [1].

Так как константы равновесия соединений фенол-амин довольно высокие, то приходится пользоваться рабочими растворами с концентрацией 0,012—0,150 *моль/литр*. Константы равновесия вычислены по величинам поглощения при 2800 *Å* 2840*Å*, 3230*Å* и 3320*Å*, соответственно для оксибензола, пирокатехина, α-нафтола и β-нафтола. Измерения проводились при температурах 20,0° С и 40,0° С. Для систем оксибензол-диэтиламин и α-нафтол-морфолин проверено линейность функции $RlnK = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при шести разных температурах. Константы равновесия вычислены не менее чем по восьми значениям величин поглощения, притом расхождения в величине K не составляли более 10%. Следовательно, ΔH определена с точностью $\pm 1{,}7$ *ккал/моль*.

Все акцепторы протона в достаточной мере растворимы в изооктане без нагревания и практически не вызывают фона в ультрафиолетовом спектре.

Методы очистки фенолов нами описаны ранее [1].

Солянокислый диэтиламин очищали по методу Марквальда [32].

Смесь 50 *мл* триэтиламина и 10 *мл* уксусного ангидрида кипятили с обратным холодильником в течение двух часов, добавляли 100 *мл* воды и 10%-ного *KOH* до щелочной реакции. Слой амина дважды промывался водой, полученный препарат сушили с Al_2O_3 и перегоняли.

Таблица 1

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи молекулярных комплексов фенол-амин

№№ пп	Акцептор протона	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Диэтиламин	195,0	87,1	—3,07	—2,88	—7,3
2	Диизобутиламин	78,7	29,7	—2,54	—2,18	—8,9
3	Триэтиламин	82,7	39,4	—2,57	—2,37	—6,8
4	*н*-Октил-диметиламин	111,8	46,4	—2,75	—2,47	—8,0
5	Пиперидин	387	149	—3,47	—3,22	—8,7
6	Морфолин	108,1	45,4	—2,72	—2,46	—7,9
7	Циклогексиламин	281	133	—3,28	—3,15	—6,8

Таблица 2

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи молекулярных комплексов α-нафтол-амин

№№ пп	Акцептор протона	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Диэтиламин	377	121,4	—3,44	—3,10	—10,3
2	Диизобутиламин	104,5	39,8	—2,70	—2,37	— 8,8
3	Триэтиламин	151,3	54,4	—2,92	—2,57	— 9,3
4	*н*-Октил-диметиламин	210	70,5	—3,11	—2,74	—10,0
5	Пиперидин	361	172	—3,43	—3,31	— 6,8
6	Морфолин	106	34,1	—2,71	—2,27	—10,3
7	Циклогексиламин	284	136	—3,29	—3,16	— 6,8

Таблица 3

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи молекулярных комплексов β-нафтол-амин

№№ пп	Акцептор протона	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Диэтиламин	162	74,8	—2,86	—2,78	— 7,1
2	Диизобутиламин	70,0	36,8	—2,47	—2,32	— 5,9
3	Триэтиламин	109	53,5	—2,73	—2,57	— 6,5
4	*н*-Октил-диметиламин	172,5	61,9	—3,00	—2,66	— 9,4
5	Пиперидин	284	135	—3,29	—3,16	— 6,8
6	Морфолин	190	58,8	—3,05	—2,63	—10,7
7	Циклогексиламин	201	91,0	—3,09	—2,91	— 7,3

Таблица 4

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи молекулярных комплексов пирокатехин-амин

№№ пп	Акцептор протона	Константа равновесия K		Изменение изобарного потенциала $\Delta Z°$, *ккал/моль*		Энергия связи ΔH, *ккал/моль*
		$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	$t=20{,}0°$ С	$t=40{,}0°$ С	
1	Диэтиламин	390	156	—3,47	—3,24	— 8,3
2	Диизобутиламин	290	88,8	—3,30	—2,89	—10,8
3	Триэтиламин	466	221	—3,58	—3,48	— 6,8
4	*н*-Октил-диметиламин	414	189	—3,52	—3,38	— 7,2
5	Пиперидин	467	252	—3,58	—3,56	— 5,6
6	Морфолин	350	212	—3,41	—3,45	— 4,6
7	Циклогексиламин	430	201	—3,54	—3,43	— 7,0

Диизобутиламин сушили и дважды перегоняли в атмосфере N_2.

Пиперидин и морфолин перегоняли в вакууме.

н-Октил-диметиламин очищали как триэтиламин.

Циклогексиламин синтезировали оксимированием циклогексанона солянокислым гидроксиламином и восстановлением полученного оксима натрием [33]. Продукт сушили при помощи *KOH* и перегоняли в атмосфере N_2.

Все препараты хранились в хорошо закрытых склянках с двухкратным шлифом. Непосредственно перед применением их снова перегоняли.

В таблицах 1—4 приведены константы равновесия при разных температурах, соответствующие им изменения изобарного потенциала и энергии связи для комплексов оксибензол-амин, α-нафтол-амин, β-нафтол-амин и пирокатехин-амин.

Как видно из приведенных данных, амины более сильные акцепторы протона, чем простые или сложные эфиры и спирты. Константы равновесия с аминами у α-нафтола значительно больше, чем у оксибензола или β-нафтола, но меньше, чем у пирокатехина.

У комплексов морфолина константа равновесия примерно такая же, как у алифатических аминов, но меньше, чем у комплексов пиперидина и циклогексиламина. Энергия связи у всех систем в пределах —5 до —10 *ккал/моль*.

Так как все исследованные комплексы имеют довольно высокую константу равновесия в растворе, то весьма возможно, что в концентрированных растворах образуются соответствующие кристаллические аддукты. Но нам не удалось идентифицировать ни одного ранее неизвестного соединения оксибензола, α-нафтола, β-нафтола или пирокатехина с аминами.

Только с резорцином и гидрохиноном нами получено два кристаллических соединения, неизвестные до сих пор.

а) Резорцин-диэтиламин.

К раствору 2,7 *г* резорцина в 25 *мл* эфира медленно добавляли диэтиламин. После добавления первых двух миллилитров, раствор стал мутным, но после добавления 4 *мл* осадок снова растворился. Колбочку поставили на ледяную баню. По истечении нескольких минут выпали белые иглы, которые отфильтровали и осторожно высушили в вакууме. Получили 2,18 *г* кристаллов, которые отлично растворимы в воде и спирте, меньше в бензоле. Водный раствор в течение часа под воздействием воздуха становится розовым, эфирный раствор медленее, но все же заметно.

Анализ: температура плавления 110° С, элементарный состав: найдено $C = 65{,}79\%$, $H = 8{,}04\%$, $N = 4{,}81\%$, рассчитано для состава 2 : 1 $C = 65{,}51\%$, $H = 7{,}90\%$, $N = 4{,}77\%$.

б) Гидрохинон-ди-изобутиламин 2 : 1.

К раствору 1,50 *г* гидрохинона в 30 *мл* эфира добавляли 4 *мл* диизобутиламина. После нескольких минут выпали белые иглы, которые отфильтровали и высушили в вакууме. Кристаллы в количестве 1,54 *г* хорошо разлагаются под воздействием воды. После концентрирования маточного раствора получили еще 0,20 *г* кристаллов.

Анализ: температура плавления 118° С, элементарный состав: найдено $C = 69{,}06\%$, $H = 8{,}97\%$, $N = 4{,}03\%$, рассчитано для состава 2 : 1 $C = 68{,}73\%$, $H = 8{,}94\%$, $N = 4{,}01\%$.

Выводы

1) Для молекулярных комплексов фенол-амин спектроскопическим методом определены константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи.

2) Амины являются более сильными акцепторами протона, чем простые и сложные эфиры или спирты.

3) Впервые идентифицированы кристаллические аддукты резорцин-диэтиламин 2 : 1 и гидрохинон-диизобутиламин 2 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды Таллинского политехн. института, серия А, № 185, 304 (1961); см. также наст. сборник стр. 15.
2. P. Pfeiffer. Organische Molekülverbindungen. Stuttgart, (1927).
3. H. D. Gibbs. J. Amer. Chem. Soc., 28, 1395 (1906).
4. R. N. Harguer. J. Amer. Chem. Soc., 46, 2536 (1924).
5. Д. Е. Дионисьев, Н. З. Руденко. Журн. общей химии, 22, 51 (1952); 22, 58 (1952); 25, 265 (1955).
6. Д. Е. Дионисьев, М. Г. Косарева. Журн. общей химии, 25, 1179 (1955); 26, 1065 (1956).
7. N. A. Pushin, L. Sladovich. J. Chem. Soc., 837 (1928).
8. C. A., Buchler, E. H. Spreen. J. Amer. Chem. Soc., 56, 2061 (1934).
9. C. Naegli, H. Kaltman. Chem. Abstr., 28, 4173 (1934).
10. G. L. Hockenyos. Chem. Abstr., 34, 4235 (1940).
11. А. Д. Кириллова, Д. Е. Дионисьев. Журн. общей химии, 23, 1103 (1953); 23, 1107 (1953).
12. Д. Е. Дионисьев, А. Д. Кириллова. Сообщ. о научн. раб. ВХО им. Менделеева, вып. 2, 28 (1952).
13. Д. Е. Дионисьев, З. К. Джеломанова. Сообщ. о научн. раб. ВХО им. Менделеева, вып. 2, 24 (1954).
14. F. J. Tabourу, M. Lestrade. Bull. soc. chim. France, 1026 (1947).
15. A. Baeyer, V. Villiger. Berichte, 35, 1201 (1902).
16. N. A. Pushin. Z. physik. Chem., 124, 217 (1926).
17. А. Д. Виноградова, А. М. Тихомирова, Н. Н. Ефремова. Изв. АН СССР, сер. хим., 1027 (1936); 143 (1937); 957 (1937).
18. Nguyen-Quang-Trinh. Comt. rend., 226, 403 (1948).
19. C. G. Swain, J. F. Brown. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2691 (1952).
20. J. F. Cavalla. J. Chem. Soc., 4701 (1954).
21. F. E. Cislak, M. M. Otto. Пат США 2432064 (1947), cit. Chem. Abstr., 42, 2289 (1948).
22. Англ. пат. 686500 (1953), cit. Chem. Abstr. 48 2760 (1954).
23. Англ. пат. 736604 (1955), cit. РЖХ, 31872 (1957).
24. W. H. Benteley, B. Catlow. Франц. пат. 732180 (1932), cit. Chem. Abstr. 27, 734 (1933).
25. F. Cislak, M. M. Otto. Пат. США 2432062 (1947), cit. Chem. Abstr. 42, 1967 (1948); Англ. пат. 638533 (1950), cit. Chem., Abstr. 44, 8372 (1950).
26. S. A. Savitt, D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem., 44, 2428 (1952).
27. Г. М. Озерский, А. К. Синицын. Кокс и химия 53 (1937).
28. J. R. Hulett, J. A. Pegg, L. M. Sutton. J. Chem. Soc., 3901 (1955).
29. M. Tamres, S. Searles, E. M. Leighly, D. W. Mohrman, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3983 (1954).
30. A. Halleux. Bull. soc. Chim. Belg., 68, 381 (1959).
31. S. Nagakura, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 26, 881 (1957).
32. W. Marckwald, A. F. Droste-Huelschoff. Berichte, 31, 3261 (1899).
33. A. Baeyer. Lieb. Ann., 278, 102 (1893).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Л. И. Мэлдер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ КРЕЗОЛОВ И НАФТОЛОВ В ИХ СМЕСЯХ

Как в лабораторной практике, так и в технике очень часто приходится определять индивидуальные крезолы и нафтолы в технических продуктах или в сложных смесях.

Для определения крезолов или нафтолов в литературе приводится много методов [1—6], однако все они очень трудоёмки и громоздки, а часто также неточные.

В настоящей работе нами использован модифицированный метод Карнея и Санфорда [7]. Метод заключается в измерении интенсивности поглощения света в характерных точках ультрафиолетового спектра.

По закону Беера при любой длине волны имеет место зависимость

$$A = (K_1C_1 + K_2C_2 + K_3C_3 + \ldots)b,$$

где A — суммарное поглощение смеси,

K_1, K_2, ... — коэффициент поглощения отдельных компонентов в *литр/г. см.*

C_1, C_2, ... — концентрация отдельных компонентов в *г/литр* и b — толщина слоя исследуемой жидкости в *см.*

Индивидуальные крезолы имеют характерные максимумы поглощения при длинах волны 2728 Å (*м*-крезол), 2774 Å (*о*-крезол) и 2858 Å (*п*-крезол). Ультрафиолетовые спектры поглощения различных алкил-фенолов так сходны, что только по спектральным данным невозможно судить наличие только одних крезолов. Поэтому при применении настоящего метода нужно убедиться об отсутствии фенола, ксиленолов и высших фенолов.

Характерные полосы поглощения нафтолов находятся в области спектра 3200—3300 Å. Определению α-нафтола и β-нафтола мешают все алкилнафтолы. Одноядерные фенолы, если их концентрация не превышает более 3—5 раза концентрацию нафтолов, не вызывает существенных ошибок.

В общем случае, когда в смеси присутствуют все три изомерных крезола, нужно проводить измерения на трех различных длинах волны и получают систему из трех уравнений.

Экспериментальная часть

о-Крезол очищали четырехкратной перекристаллизацией из петролейного эфира с дальнейшей вакуумной дистилляцией в колонне, целиком собранной на нормальных шлифах. Температура плавления препарата 30,9° С.

м-Крезол дистиллировали два раза в колонне, отбрасывая первую и последнюю фракцию. Температура плавления 11,5—11,6° С.

п-Крезол очищали четырехкратной перекристаллизацией из петролейного эфира. Температура плавления 34,6° С.

α- и β-Нафтолы перекристаллизировали четыре раза из четыреххлористого углерода. Температура плавления соответственно 94,1° С и 123,0° С.

Изооктан и *н*-гептан взбалтывали два раза по 12 часов с 20%-ным олеумом, 6 часов с моногидратом, промывали водой, разбавленным раствором *КОН*, водой и дистиллировали 4 раза над натрием в колонне на нормальных шлифах.

Взвешивали около 100 *мг* исследуемого вещества и путем многократного разбавления изготовили растворы с концентрацией 0,03—0,05 *г/литр* (5 растворов каждого индивидуального фенола). По этим калибровочным растворам определяли соответствующие коэффициенты поглощения. Растворителем для крезолов применяли *н*-гептан, для нафтолов—изооктан.

Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4. Использовали четырехугольные кварцевые кюветы с плотно закрываемыми крышками (в кювете сравнения чистый растворитель). Толщина поглощающего слоя 10 *мм*. Температура в кюветах держали при помощи специального приспособления термостатирования 20,0±0,1° С.

При настолько малых концентрациях не наблюдаются отклонения от закона Беера, обусловленные ассоциацией фенола. Между фенолом и неполярным растворителем не образуется и водородных связей [8].

Коэффициенты поглощения рассчитывали как среднее пяти проб (расхождения не превышали 1%).

Ширину щели прибора придерживали во всех измерениях постоянным (0,10 *мм*).

Для определения состава смеси трех изомерных крезолов получили следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} A_{2728} = 16{,}41C_o + 15{,}70C_m + 14{,}68C_p, \\ A_{2774} = 15{,}89C_o + 10{,}28C_m + 15{,}33C_p, \\ A_{2858} = 0{,}716C_o + 0{,}905C_m + 19{,}30C_p; \end{cases}$$

при решении которой получаем

$$\begin{cases} C_o = -0{,}1222A_{2728} + 0{,}1918A_{2774} - 0{,}05945A_{2858}, \\ C_m = +0{,}1958A_{2728} - 0{,}2027A_{2774} + 0{,}0122A_{2858}, \\ C_p = -0{,}00465A_{2728} + 0{,}00239A_{2774} + 0{,}05345A_{2858}; \end{cases}$$

где C_o, C_m и C_p — концентрация соответственно орто-, мета- и пара-крезола, в *г/литр*.

Если присутствуют только два крезола, то уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{cases} C_m = +0{,}0666A_{2728} - 0{,}0507A_{2858}, \\ C_p = -0{,}00312A_{2728} + 0{,}0542A_{2858}, \end{cases}$$

(отсутствует *о*-крезол);

$$\begin{cases} C_o = +0{,}06533A_{2774} - 0{,}0518A_{2858}, \\ C_p = -0{,}00241A_{2774} + 0{,}0537A_{2858}, \end{cases}$$

(отсутствует *м*-крезол);

$$\begin{cases} C_o = -0{,}1273A_{2728} + 0{,}1944A_{2774}, \\ C_m = +0{,}1967A_{2728} - 0{,}2031A_{2774}, \end{cases}$$

(отсутствует *п*-крезол).

Для нафтолов характерны длины волны 3211Å (α-нафтол) и 3278Å (β-нафтол).

Расчетные формулы имеют следующий вид:

$$\begin{cases} A_{3211} = 16{,}25C_\alpha + 10{,}01C_\beta, \\ A_{3278} = 0{,}76C_\alpha + 17{,}30C_\beta, \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} C = +0{,}06326A_{3211} - 0{,}03670A_{3278}, \\ C = -0{,}00278A_{3211} + 0{,}05958A_{3278}. \end{cases}$$

В таблице 1 приведены экспериментальные данные об определении чистых крезолов и их смесей.

В таблице 2 приведены данные о анализе смесей нафтолов.

Как видно из приведенных данных, суммарная ошибка не превышает 1—2% от общего количества фенолов. Менее точен анализ смесей *о*-крезола и *м*-крезола, так как их коэффициенты поглощения различают довольно мало.

Таблица 1

Анализ смесей изомерных крезолов

о-крезол, *мг/литр*			*м*-крезол, *мг/литр*			*п*-крезол, *мг/литр*		
взято	найдено	ошибка	взято	найдено	ошибка	взято	найдено	ошибка
46,6	46,0	0,0	0,0	—0,2	—0,2	0,0	0,0	0,0
0,0	0,1	+0,1	34,7	34,5	—0,2	0,0	0,1	+0,1
15,5	15,6	+0,1	17,4	17,4	0,0	16,0	16,2	+0,2
10,4	10,4	0,0	11,6	11,9	+0,3	10,0	9,9	—0,1
15,5	15,8	+0,3	17,4	17,0	—0,4	16,5	16,4	—0,1
15,5	15,6	+0,1	0,0	—0,2	—0,2	16,5	16,5	0,0
34,9	34,8	—0,1	5,8	5,6	—0,2	12,3	12,5	+0,2
11,7	11,4	—0,3	5,8	5,7	—0,1	37,0	36,7	—0,3
0,0	—0,2	—0,2	13,0	13,3	+0,3	37,0	36,9	—0,1
5,8	5,9	+0,1	39,2	39,6	+0,4	6,2	6,4	+0,2

Таблица 2

Анализ смесей α-нафтола и β-нафтола

α-нафтол, *мг/литр*			β-нафтол, *мг/литр*		
взято	найдено	ошибка	взято	найдено	ошибка
0,0	0,1	+0,1	42,6	42,6	0,0
0,0	0,0	0,0	28,4	28,4	0,0
47,0	46,9	—0,1	0,0	0,1	+0,1
31,3	31,3	0,0	0,0	0,0	0,0
15,7	15,9	+0,2	14,2	14,3	+0,1
10,4	10,5	+0,1	18,9	19,2	+0,3
15,7	15,6	—0,1	21,3	21,5	+0,2
7,9	8,0	+0,1	24,9	25,2	+0,3
20,8	20,8	0,0	8,3	8,1	—0,2

Выводы

1. Разработан метод определения изомерных крезолов и нафтолов при помощи ультрафиолетовой спектроскопии.
2. Приведены формулы для непосредственного определения из спектроскопических данных концентрацию соответствующих компонентов.
3. Точность метода не хуже 1—2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Savitt, A. M. Goldberg, D. F. Othmer. Anal. Chem., 21, 516 (1949).
2. A. B. Densham, W. E. Armstrong. Chem. and Ind., 776 (1950).
3. W. W. Robertson, N. Ginsburg, F. A. Matsen. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 746 (1946).
4. M. Aumeras, R. Minangoy, L. Bounot, B. Langrost. Bull. soc. chim. France, 928 (1953).
5. J. S. Parsons, W. Seaman, J. T. Woods. Anal. Chem., 27, 21 (1955).
6. I. Kössler, J. Vodehnal. Chem. Abstr., 49, 15635 (1955).
7. G. E. Garney, J. K. Sanford. Anal. Chem., 25, 1417 (1953).
8. S. Nagakura, H. Baba. J. Amer. Chem. Soc., 74, 5693 (1952).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

Для определения содержания гидроксильных групп в органических соединениях имеется три основных метода: реакция с ангидридами органических кислот (образование сложных эфиров) [1, 2], измерение выделения газа при реакции с металлорганическими соединениями [3, 4] или потенциометрическое титрование этими соединениями [5] и прямое титрование в неводных растворах, обычно в аминах [6, 7]. Разработан колориметрический [2] и рефрактометрический метод определения [8]. Этому вопросу посвящены десятки работ и найдены хорошие методы анализа многих узких групп соединений. Однако общие методы с широким диапазоном применимости отсутствуют. Все разработанные методы анализа не обладают селективностью и в случае сложных смесей кислородных соединений всегда ведут к большим ошибкам. Сложность аналитической задачи отражается в таблице 1.

Как следует из приведенной таблицы, избирательные методы для определения только одного класса гидроксильных соединений в сложной смеси не существуют. Одновременная реакция нескольких классов соединений неизбежна. Применением других методов анализа можно ввести соответствующие поправки; но последние носят обычно произвольный характер из-за невозможности предсказания или неполноты реакций мешаюших соединений (например, определение фенолов и спиртов ацетилированием в присутствии различных енолов). Поэтому следует избегать анализа сложных смесей и использовать имеющиеся высокоэффективные методы разделения. В случае предварительно хорошо разделенных фракций требуются лишь такие методы анализа, которые приме-

Таблица 1

Реакции кислородных соединений с реагентами для определения гидроксильной группы

Функциональная группа / Метод определения гидроксильной группы	Образование сложного эфира [2]		Реагент Гриньяра	Реагент $LiAlH_4$	Титрование в аминах	Титрование в спиртах [13]	Декарбоксилирование в хинолине [12]	Дейтерирование [14]
	$(AcO)_2O$	$(PhO)_2O$						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Алифатическая кислота $R—COOH$	!	!	+	+	+	+	−	+
Ароматическая кислота $Ar—COOH$	!	!	+	+	+	+	+	+
Ангидрид $-C(=O)-O-C(=O)-$	!	!	−	−	+	+	−	+
Спирт $R—OH$	+	+	+	+	−	−	−	+
Алифатический сложный эфир $-C(=O)-O-R$	−	−	±[11]	−	−	−	−	−
Фенол $Ar—OH$	+	−	±[10]	±	+	±	−	+
Ароматический сложный эфир $-C(=O)-O-Ar$	−	−	−	−	+	−	+	−
Енол $-C(=O)-CH-C(OH)-$	!	!	+	+	+	±	−	±

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эфир *R—O—R*	—	—	—	—	—	—	—	—
Активный водород 	—	—	+	+	—	—	—	±

+ реагирует количественно,
— не реагирует,
± некоторые гомологи реагируют, некоторые не реагируют,
! получается отрицательное содержание гидроксильной группы.

нимы для всех без исключения гомологов в пределах одного класса соединений; избирательность в этом случае уже не имеет большого значения. Методы должны быть быстрые и простые.

Этим требованиям отвечают спектроскопические методы анализа, которые отличаются простотой и быстрые, а анализируемое вещество при их применении полностью сохраняется. Возможные осложнения и их причины часто видны из спектра. Последнее является важным преимуществом, отсутствующим у химических методов анализа. Единственный недостаток спектроскопического анализа — относительно высокая стоимость нужного оборудования.

Методы количественного определения содержания гидроксильных групп разработаны для спиртов [15, 16, 17, 18, 19, 20] и для фенолов [21, 22]. Гидроксильные группы легко ассоциируются путем образования водородных связей. Ассоциированные и неассоциированные гидроксильные группы имеют в инфракрасном спектре абсорбционные максимумы с различными расположениями в спектре и различными интенсивностями. Если присутствуют обе формы гидроксильных групп, наблюдается нелинейная зависимость коэффициентов погашения от концентраций для всех абсорбционных максимумов [23]. Поэтому работают либо с очень разбавленными растворами в апротных растворителях (тогда имеется лишь пик неассоциированного гидроксила) [16, 17, 18], либо совсем без растворителя (наблюдается только пик ассоциированного гидроксила) [20]; работая с раствором в пиридине, измеряют коэффициент абсорбции молекулярного соединения спирта и пиридина [19]. Все перечисленные методы имеют недостатки. Коэффициент погашения неассоциированного гидроксила низок и очень многие соединения плохо растворяются в применяемых апротных растворителях. Работать без раствори-

теля можно только с соединениями одного гомологического ряда. Применение пиридина затрудняется большой гигроскопичностью реагента. В многих растворителях, кроме того, образуются стойкие внутримолекулярные водородные связи между фенольной гидроксильной группой и гидроксилом (пирокатехин), метоксилом (гваякол) или азотом (8-оксихинолин). В растворах перечисленных фенолов молярный коэффициент погашения гидроксильной группы обычно ниже среднего значения.

Несмотря на все перечисленные трудности, следует применять растворитель, образующий водородную связь с фенолами. Апротные растворители растворяют только немногие фенолы и точное измерение малых коэффициентов погашения требует применения приборов высокой точности. Измерение коэффициента погашения ассоциированных гидроксильных групп чистых фенолов без растворителя часто невозможно из-за агрегатного состояния.

Подходящий растворитель должен обладать следующими свойствами:

1. образовать водородные связи средней силы с фенолами;
2. обладать лишь слабой абсорбцией в диапазоне 3000—4000 $см^{-1}$;
3. иметь малую гигроскопичность;
4. хорошо растворять фенолы при комнатной температуре без взаимной реакции;
5. точка кипения растворителя должна превышать 60° С.

Выбор растворителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям, затруднителен. Кабасакалиан [19] использовал для определения спиртовых гидроксильных групп пиридин.

Для определения фенольных гидроксильных групп пиридин непригоден, так как образует много различных молекулярных соединений с фенолами [25]. Получается сложный спектр с основным максимумом, точно совпадающим с максимумом абсорбции ароматической *C—H* связи на частоте около 3000 $см^{-1}$. Если производить измерение на наклоне абсорбционного пика по Кабасакалиану, то получается очень большой разброс эквивалентных коэффициентов погашения отдельных фенолов.

Высокая основность третичных алифатических аминов приводит к тем же трудностям, что и пиридин. Кроме того, они слишком мало прозрачны в спектральной области 3000—4000 $см^{-1}$. Формамид и его диалкильные производные практически непрозрачны в этой же области. Бензол, тетрахлористый углерод и сероуглерод хотя и прозрачны, но апротные и плохо растворяют фенолы.

Единственными подходящими растворителями являются кетоны и простые эфиры. Для выбора наиболее подходящего растворителя произведены специальные опыты [24]. Они показали, что ацетон и метилэтилкетон, прозрачность которого несколько лучше прозрачности ацетона, не могут быть использованы в случае фенолов, образующих внутримолекулярные водородные связи. Анизол образует с фенолами водородные связи, два главных абсорбционных максимума которых находятся соответственно на частотах 3540 $см^{-1}$ и 3420 $см^{-1}$. Оба коэффициента погашения в отдельности подчиняются закону Бера и отношение молярных коэффициентов погашения линейно зависит от молярного (или эквивалентного) коэффициента погашения одного из пиков.

Так как нет существенной разницы между водородными связями межмолекулярных соединений фенолов с анизолом и внутримолекулярными водородными связями в гваяколе и пирокатехине, то эти фенолы не являются исключениями. В других растворителях молекулярный коэффициент погашения *о*-алкилзамещенных фенолов [21] ниже среднего значения для *м*- и *п*-замещенных фенолов. Последнее не наблюдается в анизоле, то-есть этот растворитель применим для определения содержания фенольных гидроксильных групп, независимо от строения фенола, если только исследуемый фенол в нем растворяется.

Методика определения

Обозначения:

ε_{3420} — эквивалентный (в случае моноатомных фенолов молярный) коэффициент погашения на частоте 3420 $см^{-1}$ $л/см \cdot г\text{-}экв$;

ε_{3540} — эквивалентный коэффициент погашения на частоте 3540 $см^{-1}$ $л/см \cdot г\text{-}экв$;

J_0 — интенсивность излучения, прошедшего через кювету с чистым растворителем;

J_1 и J_2 — интенсивности излучения, прошедшего через кювету с раствором фенолов на частоте 3420 $см^{-1}$ и 3540 $см^{-1}$;

$\lg \frac{J_0}{J_1}$ оптическая плотность;

c — концентрация $г\text{-}экв/л$;

l — толщина слоя $см$;

$$\varepsilon_{3420} = \frac{1}{cl} \lg \frac{J_0}{J_1};$$

$\varepsilon_{3420} = 10 + 63{,}5 \frac{\varepsilon_{3420}}{\varepsilon_{3540}}$ по данным [24].

Последняя зависимость выполняется с точностью $\pm 12\%$, если $50 \leqslant \varepsilon_{3420} \leqslant 150$;

$$c = \frac{\lg \frac{J_0}{J_1}}{\left(10 + 63.5 \frac{\lg \frac{J_0}{J_1}}{\lg \frac{J_0}{J_2}}\right)} \text{ г-экв/л.}$$

Зная весовую концентрацию, легко найти эквивалентный вес фенола или содержание гидроксильных групп.

Опыты проделаны на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14, снабженном призмой из *LiF*, без термостатирования, с кюветами из *LiF*. Толщина слоя жидкости 0,0109 *см*. Монохроматор и самописец работали на третьей скорости. Спектр снят в области от 4000 $см^{-1}$ до 3000 $см^{-1}$. Из исследуемого вещества изготовили растворы с концентрацией 0.1 до 0.4 *г-экв/л* в сухом анизоле. В компенсационном канале использовали кювету с чистым сухим анизолом. Ширина щели может быть больше, чем при снятии спектра неизвестного соединения. Перед опытом определили положение нулевой линии, а положением 100% линии считали плато перед максимумом абсорбции на частоте 3540 $см^{-1}$. По измеренным значениям J_0, J_1 и J_2 вычислили оптические плотности и концентрацию «*c*» в *г-экв/л*.

Оптический клин спектрометра ИКС-14 недостаточно точен для количественного анализа. Поэтому была построена поправочная кривая, которая верна для всех длин волн в диапазоне применимости призмы из *LiF*. Поправки позволяют проводить количественный анализ с аппаратурной ошибкой менее $\pm 2\%$.

В диапазоне концентраций 0.1 до 0.4 *г-экв/л* закон Бера выполняется точно и отношение $\frac{\varepsilon_{3420}}{\varepsilon_{3540}}$ постоянно для всех исследованных фенолов [25]. Оптические плотности имеют удобную для измерения величину, если используемая толщина слоя порядка 0,1 *мм*.

Описанный метод позволяет определять количественное содержание фенольных гидроксильных групп в фенолах независимо от химической структуры последних. Необходимо, чтобы фенолы были отделены от других гидроксильных соединений (спиртов и кислот). Присутствие енолов влияет мало,

Таблица 1

Поправки для оптического клина инфракрасного спектрометра ИКС-14 № 570022

Показание на ленте самописца, %	Исправленная величина, %	Показание на ленте самописца, %	Исправленная величина, %
2	0	50	48,9
4	1,5	55	52,1
6	2,9	60	59,4
8	4,7	65	64,9
10	7,9	70	70,5
15	12,2	75	76,1
20	17,5	80	81,4
25	22,8	85	86,0
30	28,1	90	89,8
35	33,3	95	94,4
40	38,5	100	99,7
45	43,7		

так как в растворе анизола в диапазоне от 4000 до 3000 $см^{-1}$ острых максимумов поглощения енолов не наблюдается.

Воспроизводимость анализа порядка $\pm 2\%$. Точность определения меньше и ошибка превышает $\pm 12\%$, если нет никаких данных о строении исследуемых фенолов. В случае анализа фенолов, пирнадлежащих к одному гомологическому ряду (алкилированные гидроксибензолы), ошибка значительно уменьшается.

При спектрометрическом определении гидроксильных групп в гидроксистероидах (в гормонах) по Кабасакалиану ошибка достигает $\pm 21\%$.

Хотя в предлагаемом методе кислоты, спирты и енолы мешают определению содержания фенольных гидроксильных групп (как и во всех других описанных методах), все же имеется то большое преимущество, что наличие примесей или их отсутствие сразу видно из спектра.

Для определения содержания спиртовых гидроксильных групп применим метод Кабасакалиана [19]. Спектрометрическое определение карбоновых кислот, по-видимому, также возможно, тем более, что они образуют с пиридином соединения с сильной водородной связью, имеющие характерное поглощение в диапазоне от 3000 до 2000 $см^{-1}$, где другие гидроксильные соединения (кроме некоторых нитрофенолов) имеют поглощение очень слабое.

В случае отсутствия в исследуемой смеси производных и гомологов пирокатехина можно использовать и метилэтилке-

тон или диоксан, при этом для метилэтилкетона $\varepsilon_{3380} = 136^{+19}_{-11}$, а для диоксана $\varepsilon_{3330} = 162^{+12}_{-14}$ [24]. Последние растворяют фенолы лучше, чем анизол.

Все перечисленные спектроскопические методы определения дают значительную ошибку, но зато имеется полная уверенность в том, что действительно определяются только гидроксильные группы. В случае применения химических методов положение сложнее. Например, очень широко распространенный метод ацетилирования указывает на значительное содержание гидроксильных групп в 3,4-бензпирене, нафтохинонах и фенилбутадиенах.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Verley, F. Bösling. Ber., 34, 3354 (1901).
2. Ph. J. Elving, B. Warshowsky. Anal. Chem., 19, 1006 (1947).
3. B. Flaschenträger. Z. physiol. Chem., 146, 219 (1928).
4. F. W. Zerewitinoff. Z. anal. Chem., 50, 684 (1911).
5. C. J. Lintner, R. H. Scheif, T. Higuchi. Anal. Chem., 22, 534 (1950).
6. M. L. Moss, J. H. Elliott, R. T. Hall. Anal. Chem., 20, 784 (1948).
7. Э. Т. Липпмаа. ЖАХ, 10, 169 (1955).
8. А. М. Кунин, А. Н. Мельникова, Т. С. Лагуткина. Труды ВНИГИ, IV. Гостоптехиздат, 1952.
9. L. Lykken, R. S. Treseder, V. Zahn. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 103 (1946).
10. E. D. Olleman. Anal. Chem., 24, 1425 (1952).
11. H. E. Zaugg, B. W. Horrom. Anal. Chem., 20, 1026 (1948).
12. M. N. Hubacher. Anal. Chem., 21, 945 (1949).
13. S. R. Palit. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 246 (1946).
14. W. R. Harp, R. C. Eiffert. Anal. Chem., 32, 794 (1960).
15. F. A. Smith, E. C. Creitz. J. Research NBS, 46, 145 (1951).
16. T. L. Brown, M. T. Rogers. J. Am. Chem. Soc., 79, 577, (1957).
17. M. St. C. Flett. Spectrochim. Acta, 10, 21 (1957).
18. J. J. Fox, A. E. Martin. Trans. Faraday Soc., 56, 897 (1940).
19. P. Kabasakalian, E. R. Townley, M. D. Yudis. Anal. Chem., 31, 375 (1960).
20. E. A. Burns, R. F. Muraca. Anal. Chem., 31, 397 (1960).
21. R. A. Friedel. J. Am. Chem. Soc., 73, 2881 (1951).
22. R. Mecke. Disc. Faraday Soc., 9. 161 (1950).
23. J. J. Fox, A. E. Martin. Proc. Roy. Soc. (London), A162, 147 (1937).
24. Э. Т. Липпмаа, М. О. Алев. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 43.
25. C. G. Swain, J. F. Brown. J. Am. Chem. Soc., 74, 2691 (1952).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа, М. О. Алев

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ГИДРОКСИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей работе исследовано влияние растворителя на форму инфракрасного спектра гидроксильных групп фенолов с целью нахождения условий, при которых молярные (или эквивалентные) коэффициенты погашения будут достаточно близки друг к другу для количественного определения этих групп. Для спиртовых гидроксильных групп найдены условия для достаточного постоянства коэффициентов погашения [1].

Таблица 1

Спирты в пиридине, концентрация 0,1 до 0,4 *г-экв/л*

Наименование спирта	Максимум абсорбции $см^{-1}$	Эквивалентный коэффициент погашения ε	По Кабасакалиану [1]
Этиловый спирт	3315	138	
Циклогексиловый спирт	3320	123	109
Циклопентиловый спирт	3320	136	
Циклопентил-циклопентиловый спирт	3325	129	
Децило́вый спирт	3300	127	
Октадециловый спирт	3320	124	
Гликоль	3290	115	116
Пинакон	3340	128	
Глицерин	3285	111	104
d-Арабитол	3300	96	95
l-Арабиноза	3260	109	
Галактоза	3270	126	

Исследованы различные растворители, способные образовывать водородные связи с гидроксильными соединениями. Для всех измерений использовали двухлучевой инфракрасный спектрометр ИКС-14. Методика эксперимента описана в работе [2]. Результаты измерений приведены в таблицах 1, 2, 3 и 4.

Из приведенной таблицы следует, что разброс эквивалентных коэффициентов погашения молекулярных соединений спиртов с пиридином больше, чем показывают данные Кабасакалиана [1]. Кроме того, положение абсорбционного максимума неодинаково для различных спиртов.

Таблица 2

Фенолы в пиридине (6% пиридина +94% тетрахлористого углерода), концентрация 0,1 до 0,4 *г-экв/л*

Наименование фенола	Положение абсорбционных максимумов *см*$^{-1}$. Интенсивные максимумы указаны жирным шрифтом
Гидроксибензол	3142, **3110, 3090,** 3044, 3012, 2962, 2836, 2726, 2624
о-Крезол	3162, 3135, **3096,** 3063, 2955, 2883, 2804
Пирокатехин	3115, 3090, **3050,** 2967, 2890, 2830, 2712, 2590, 2480
α-Нафтол	3090, **3055,** 3025, 2974, 2942, 2882, 2844, 2725, 2668, 2610
о-Нитрофенол	3084, 3050, **3012, 2955, 2870, 2804,** 2745, 2680, 2610, 2563, 2492

Фенолы образуют с пиридином многочисленные молекулярные соединения. Получаемые при этом сложные спектры мало пригодны для аналитических целей, тем более, что главные максимумы абсорбции совпадают с абсорбционными максимумами ароматических *С-Н* связей.

Из приведенной таблицы следует, что молекулярные соединения кетонов и эфиров с фенолами имеют только один максимум поглощения ассоциированного гидроксила, но разброс эквивалентных коэффициентов погашения относительно велик. Эти растворители могут быть использованы для определения фенолов одного гомологического ряда. Важно отметить, что максимумы абсорбции воды, спиртов и кислот не совпадают с максимумом абсорбции фенолов.

Таблица 3

Фенолы в метилэтилкетоне и диоксане, концентрация 0,1 до 0,4 *г-экв/л*

Наименование фенола	Метилэтилкетон		Диоксан	
	Положение абсорбционного максимума $см^{-1}$	Эквивалентный коэффициент погашения	Положение абсорбционного максимума $см^{-1}$	Эквивалентный коэффициент погашения
Гидроксибензол	3370	130	3340	166
о-Крезол	3385	130	3330	
2,5-ксиленол	3375	125	3346	151
Резорцин	3380	135	3335	160
Гидрохинон	3375	137		
Пирокатехин	3380	95	3325	125
Орцин	3380	125	3340	148
Гваякол	3395	84	3355	106
Пирогаллол	3390	129		
Флороглюцин	3395	141		
α-Нафтол	3365	145	3320	172
1,7-Дигидроксинафталин	3380	141	3333	172
2,7-Дигидроксинафталин	3375	138	3333	157
п-Гидроксидифенил	3370	155	3335	174
ββ-Динафтол	3380	134		
Вода	3605, 3542			
Циклогексиловый спирт	3525			
Коричная кислота	3075, 3175			

Из данных таблицы 4 следует, что фенолы образуют с анизолом относительно слабые водородные связи. В отличие от спектров молекулярных соединений с метилэтилкетоном и диоксаном, соединения с анизолом имеют более сложный спектр с двумя главными максимумами. Оба максимума подчиняются закону Бера и отношение эквивалентных коэффициентов погашения не зависит от концентрации фенола в пределах 0.1 до 0.4 *г-экв/л*, но зависит от его химического строения.

Если оба максимума соответствуют каким-то определенным соединениям с приблизительно постоянными эквивалентными коэффициентами погашения, то должна существовать квадратичная зависимость отношения эквивалентных коэффициентов погашения от абсолютной величины одного из них. В ограниченной области изменения отношения $\frac{\varepsilon_{3420}}{\varepsilon_{3540}}$ от 0,7 до 2,3 квадратичную зависимость можно в пределах допустимой ошибки заменить линейной зависимостью. Фактически

Таблица 4

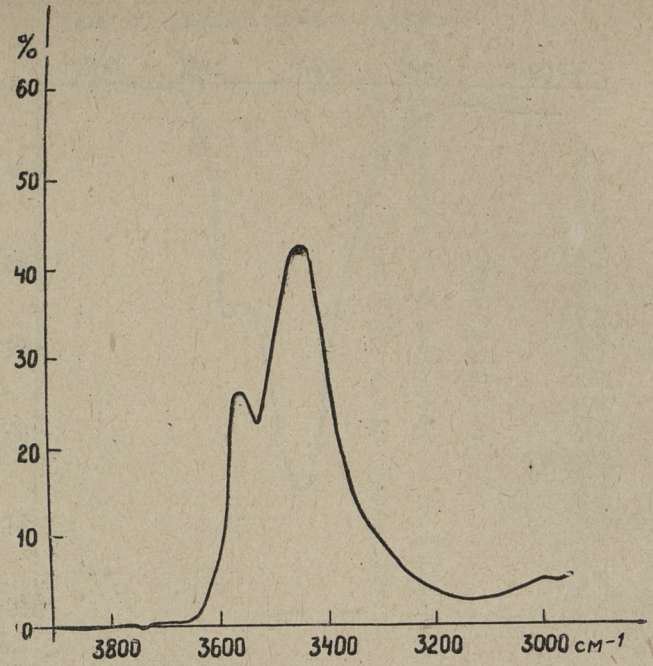
Фенолы в анизоле, концентрация 0,1 до 0,4 *г-экв/л*

Наименование фенола	Положение абсорбционных максимумов $см^{-1}$		Экв. коэфф. погашения	
			ε_{3420}	$\frac{\varepsilon_{3420}}{\varepsilon_{3540}}$
Гидроксибензол	3545	3425	130	1,98
о-Крезол	3545	3430	105	1,69
м-Крезол	—	—	108	1,73
2,5-Ксиленол	3525	3420	75	0,90
Тимол	—	—	128	1,93
Пирокатехин	3535	3400	102	1,26
Резорцин	—	—	132	2,18
Орцин	3545	3425	110	1,52
Гваякол	3525	3435	56	0,73
Пирогаллол	3525	3402	77	1,88
α-Нафтол	3540	3405	132	1,92
1,7-Дигидроксинафталин	3540	3425	126	1,84
1,3-Дигидроксинафталин	3522	3405	129	1,87
п-Гидроксидифенил	3542	3415	144	1,98
ββ-Динафтол	3525	3422	76	0,93
Ди-*о*-крезолпропан	3545	3435	114	1,63
о-Нитрофенол	3500	3340	147	2,23
1,3,5-Трихлорфенол	—	—	67	1,00
6-Гидрокси-2-метил-3-этил-5-амиленкумаран	—	—	133	1,94
Циклогексиловый спирт	3548			

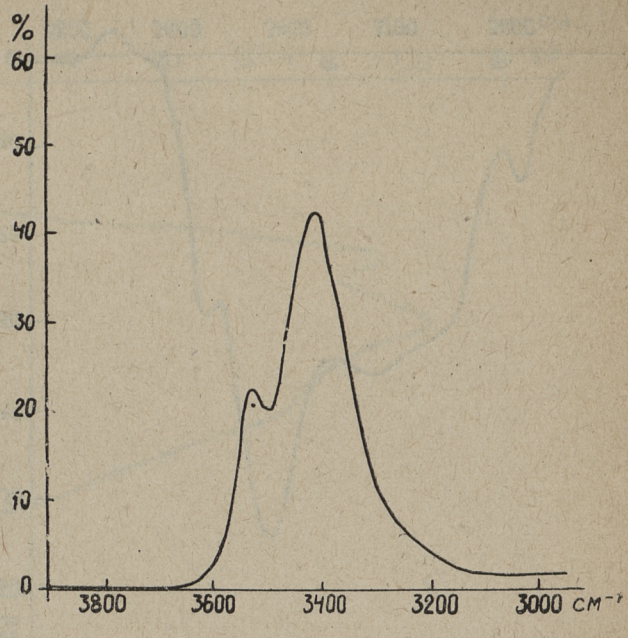
наблюдается линейная зависимость с точностью ±12%. Разброс эквивалентных коэффициентов погашения в случае применения анизола меньше, чем с метилэтилкетоном или диоксаном и даже меньше, чем у молекулярных соединений спиртов с пиридином [1].

На основе полученных результатов разработан метод количественного определения фенольных гидроксильных групп [2].

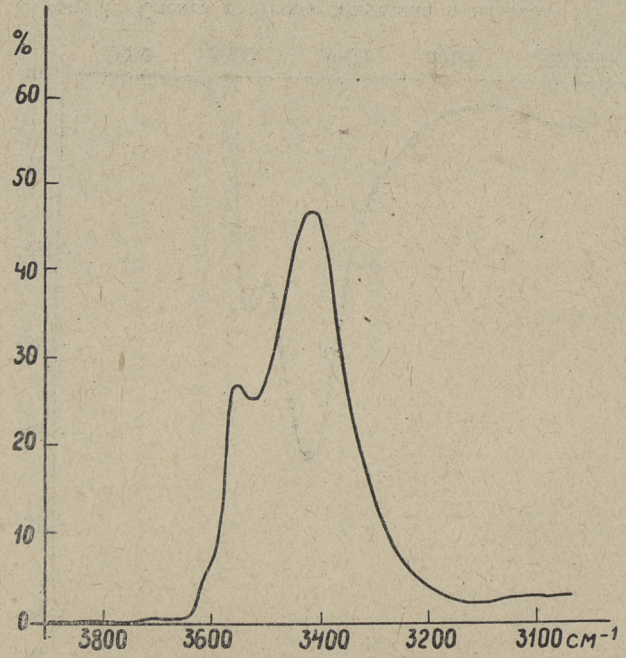
На фиг. 1, 2, и 3 представлены спектры фенолов в растворе анизола; на фиг. 4 и 5 — спектры гидроксибензола с примесью бензойной кислоты и циклогексилового спирта. Присутствие нефенольных гидроксильных соединений ведет к характеристическим искажениям спектра.



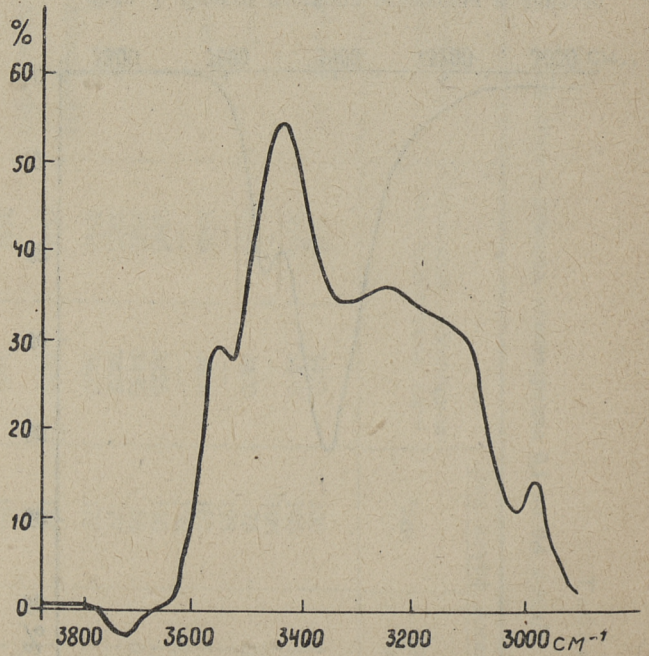
Фиг. 1. Спектр раствора *м*-крезола в анизоле



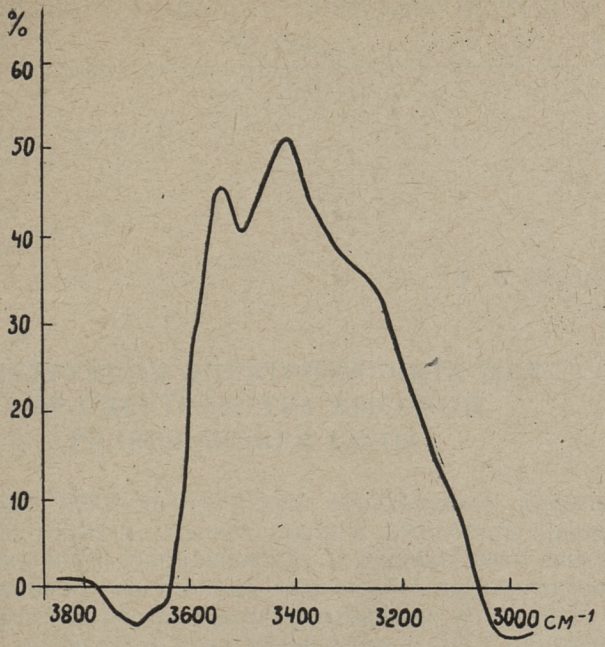
Фиг. 2. Спектр раствора резорцина в анизоле



Фиг. 3. Спектр раствора α-нафтола в анизоле



Фиг. 4. Спектр раствора гидроксибензола (фенол) в анализе с прибавкой бензойной кислоты



Фиг. 5. Спектр раствора гидроксибензола (фенол) в анизоле с прибавкой циклогексилового спирта

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kabasakalian, E. R. Townley, M. D. Yudis. Anal. Chem., 31, 375 (1959).
2. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 35.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТА ДЛЯ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ

Разрешение ЯМР-спектрометра определяется качеством применяемого магнита. Магнит должен обеспечить однородное поле с хорошей стабильностью. В современных спектрометрах применяют постоянные магниты и электромагниты, оба типа магнитов обеспечивают разрешение до $1 \cdot 10^{-8}$. Самое высокое достигнутое пока разрешение $6 \cdot 10^{-9}$ получено с электромагнитом для здер H^1 [1, 2]. Электромагниты позволяют получить достаточно однородные поля вплоть до 18 *кгс* [3] и для снятия спектров на различных частотах требуется только один магнит. Однако, спектрометры с постоянным магнитом проще и дешевле и поэтому ЯМР-спектрометры, сконструированные отдельными исследователями, обычно работают с постоянным магнитом [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Электромагниты в таких приборах применяются редко [13, 14]. Спектрометры высокого разрешения, выпускаемые промышленностью, используют как электромагниты [1, 2, 3], так и постоянные магниты [10, 11, 12].

Мы выбрали для спектрометра высокого разрешения [19, 20] систему с электромагнитом как более гибкую в работе.

Магнит разработан в 1956 г. и поэтому во многом следует за конструкцией Арнольда [4]. Полученное разрешение спектра H^1 — $2 \cdot 10^{-7}$. Разрешения, достигнутые различными исследователями, сравниваются в таблице 1.

Разрешение не полностью характеризует магнит. На фиг. 1 представлены кривые однородности магнитного поля некоторых магнитов [1, 2, 7, 8, 10]. Так как отдельные кривые соответствуют различным напряженностям магнитного поля, они точно не сравнимы между собой. Первые четыре

Таблица 1

Разрешение некоторых ЯМР-спектрометров с магнитами собственной конструкции [1]

№	Спектрометр	Разрешение по $-OH$*	Разрешение по $-CH_3$**
1	Арнольд [4]	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$***
2	Примас [10]	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$***
3	Владимирский [14]	—	$9{,}7 \cdot 10^{-8}$****
4	Быстров, Декабрун и др. [8]	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$
5	Самитов [7]	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$
6	ЯМР-спектрометр со спингенератором [19, 20]	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$

* Относительная ширина линии гидроксильной группы подкисленного этилового спирта на полувысоте.

** Относительная ширина центральной линии триплета метильной группы подкисленного этилового спирта на полувысоте.

*** Одна линия дублета. Ширины линий измерены по опубликованным спектрам.

**** Без вращения образца.

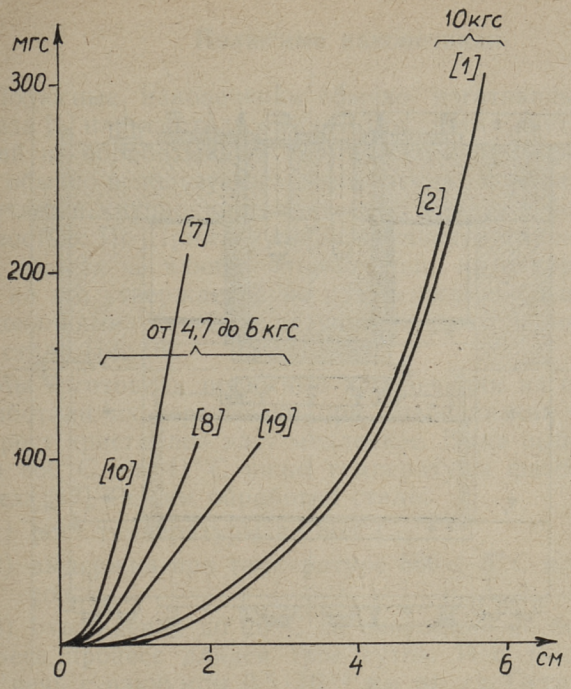
магнита примерно одинакового качества, остальные два электромагнита значительно лучше первых.

Конструкция электромагнита

Полюсные наконечники магнита квадратные 221×221 *мм*, расстояние между ними 28,7 *мм*. Оптически плоские наконечники изготовлены из стали армко и термически обработаны. Ярмо магнита изготовлено из кузнечной заготовки Ст. 3, имеет прямоугольную форму и отдельные части его закреплены массивными болтами из Ст. 5. Полюсные наконечники поставлены в бронзовые рамки, которые укрепляются натяжными болтами из нержавеющей (и немагнитной) стали 1Х18Н9Т (ЭЯ1Т). Натяжение болтов можно плавно регулировать гайками с тонкой резьбой. Предусмотрено 10 болтов с каждой стороны, но практически использовались 2×4 болта. Для регулировки взаимного расположения полюсных наконечников предусмотрены маленькие бронзовые болты в квадратных бронзовых рамках. Обмотки намотаны из медной проволоки с капроновой изоляцией ПЭЛР-2 диаметром

[1] Добавление при печатании наст. сборника.

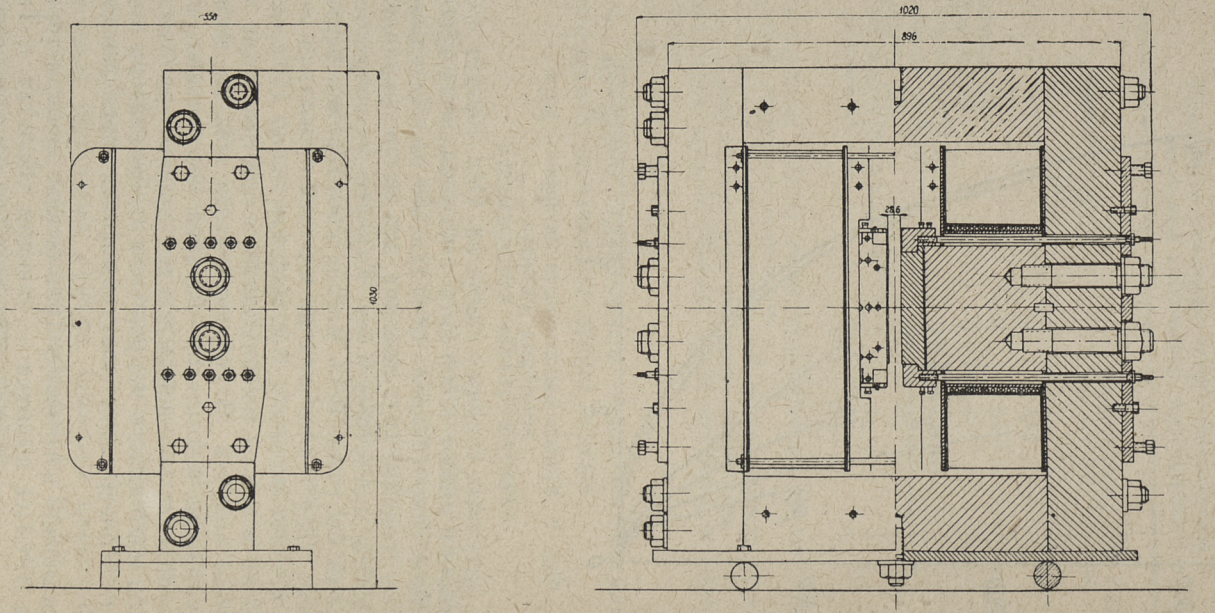
В 1962 г. разрешающая способность постоянного магнита спектометра Быстрова, Декабруна и др. [8] увеличена на один порядок.



Фиг. 1. Кривые однородности магнитного поля некоторых магнитов

1,2 *мм* на латунных сварных каркасах. Они хорошо изолированы от земли и имеют 12500 витков каждая, всего 25000 витков. Холодное сопротивление обмотки 530 *ом*. Латунные каркасы имеют водяное охлаждение из шести параллельных медных трубок диаметром 6 *мм*. Каркасы не соприкасаются с натяжными болтами. Весь магнит смонтирован вертикально на бетоне. Для теплоизоляции имеется прокладка из гетинакса на медных роликах. Вес магнита около 1500 *кг*. Магнит заключен в кожух из алюминия и оргстекла для термостатирования воздуха. В верхнюю часть кожуха вмонтированы разрядники, вентилятор, батарея нормальных элементов, сопротивление сравнения для регулировки рабочего тока и усилитель постоянного напряжения стабилизатора постоянного тока. Конструкция электромагнита представлена на фиг. 2.

Электромагнит изготовлен Таллинским заводом торгового инвентаря ЭРСПО, обмотки — заводом «Вольта», г. Таллин. Полюсные наконечники обработаны в Таллинском политехническом институте.



Фиг. 2. Электромагнит

Полюсные наконечники

Полюсные наконечники обычно изготовляют из чистого железа [1] или из стали армко. Для снятия внутренних напряжений их обрабатывают термически в атмосфере водорода. При обычно используемых температурах порядка 980—1100° С получается крупнокристаллическое железо с большой проницаемостью. По Примасу такая крупнокристаллическая структура железа не влияет отрицательно на однородность поля [15], но это утверждение не подтверждено специальными исследованиями. Хорошие результаты дают и полюсы из мягкой стали [14, 16].

Мы изготовили полюсные наконечники из стали армко и обработали их термически при более низких температурах, где рост кристаллов идет медленнее. Была выбрана температура 860° С, на 41° С ниже температуры фазового перехода железа [17]. Режим обработки стали:

1) рост температуры до 860° С,
2) выдержка при температуре 860 $\pm$ 5° С в течение 24 часов,
3) охлаждение до 20° С со скоростью не более 20° *С/час.*

Весь процесс длился трое суток. Использовали вакуумную печь с вакуумом $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* Остаточными газами были водород и водяной пар. Перед обработкой наконечники тщательно очистили от масла и керосина. Обработанные пластинки имели совершенно чистую поверхность без малейших признаков окисления или цементации.

Термически обработанные наконечники (3 шт.) полировали между собой, используя последовательно следующие абразивы:

а) микропорошок М 20,
б) микропорошок М 7,
в) корракс — 5 микрон (500 — минутник),
г) корракс — 3 микрон (1000 — минутник).

Все абразивы были очищены от более крупных зерен взвешиванием и отстаиванием в воде или спирте (для корракса). Среда для абразива состояла из керосина (6—20 капель), олеиновой кислоты (1 капля) и стеарина (100 *мг*).

Корракс (изготовитель — завод «Калибр», г. Москва) обеспечивает очень чистую и однородную поверхность и не может быть заменен другими материалами. Подобные результаты можно получить и с окисью хрома, но расход труда будет во много раз больше. Окись железа рекомендовать нельзя. Корракс не обеспечивает зеркальной поверхности.

Зеркальный блеск достигается применением окиси олова, что дает и некоторую химическую защиту.

Полюсные наконечники в центральной части обладают плоскостностью с ошибкой менее 0,1 микрон в круге диаметром 50 *мм* (оптически плоская пластинка показала только один интерференционный цвет).

Полюсные наконечники покрыты тонкой медной фольгой для механической защиты.

Монтаж полюсных наконечников

Полюсные наконечники должны быть смонтированы так, чтобы имелась возможность регулировки из параллельности. Многочисленные опыты показали, что для относительно тонких наконечников (45 *мм*) методы, где под полюсом в центре находится тонкий и маленький круг из алюминия или даже мягкой резины, дают очень плохие результаты. После регулировки параллельности полюсы уже не будут плоскими и получается очень неоднородное поле. В случае применения подкладок во всех четырех углах наконечника с такой толщиной, что обеспечивается параллельность пластинок, участок наибольшей напряженности магнитного поля имеет форму круга, дуги или овала. В центре наконечники так сильно притягиваются к ярму, что теряется плоскопараллельность. Самые лучшие результаты дали подкладки из меди во всех четырех углах и в центре наконечников, выбранные с точностью 1 микрона так, что наконечники были плоские и параллельные. Такой выбор, хотя и затруднителен, но всегда возможен. Рарешение $2 \cdot 10^{-7}$ достигается применением вращающихся ампул диаметром 5 *мм*.

Выбранная форма полюсов и полюсных наконечников обеспечивает хорошую однородность при низких напряженностях поля. Для работы с сильными полями магнит мало пригоден, так как необычная форма полюсов ведет к заметному насыщению уже в поле 9 *кгс* [18]. Для достижения напряженности поля 4700 *гс* требуется мощность 98 *вт*, для поля 9400 *гс* — 548 *вт*. Мощность 98 *вт* повышает температуру обмоток со скоростью 0,35° *С/час* и следовательно в случае применения спектрометра со спиновой стабилизацией [19] охлаждения или термостатирования магнита не требуется.

Выводы

1. Разработана методика обработки полюсных наконечников.

2. Полюсные наконечники должны быть жестко связаны с полюсами. Регулировка параллельности при помощи болтов неминуемо ухудшает однородность магнитного поля и такого метода монтажа наконечников следует избегать.

3. Форма полюсных наконечников несущественна. Квадратные полюсы вполне могут быть применены, если такая форма желательна по конструктивным причинам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Japan Electron Optics Co. Tokyo.
2. Varian Associates Inc., Palo Alto, California.
3. H. J. M. Fitches, I. L. Williams. Arch. des Sci., 13., fasc. spec., 555 (1960).
4. J. T. Arnold, Phys. Rev., 102, 136 (1956).
5. H. Primas, Hs. H. Günthard. Helv. Phys. Acta, 30, 315 (1957).
6. J. B. Leane, R. E. Richards, T. P. Schaefer. J. Sci. Instr., 36, 230 (1959).
7. Ю. Ю. Самитов. ПТЭ, 6, 6, 100 (1961).
8. В. Ф. Быстров, Л. Л. Декабрун, Ю. Н. Кильянов, А. У. Степанянц, Э. З. Утянская. ПТЭ, 6, 1, 122 (1961).
9. E. Grünwald, A. Loewenstein, S. Meiboom. J. Chem. Phys., 27, 630 (1957).
10. Trüb, Täuber & Co. Zürich.
11. Perkin-Elmer Corp. Norwalk, Connecticut.
12. Mullard Lfd. London.
13. W. Müller-Warmuth, P. Servoz-Gavin. Nucl. Instr., 4, 90 1959).
14. К. В. Владимирский, Б. А. Лабзов. ПТЭ, 6, 4, 59 (1961).
15. H. Primas, R. Arndt, R. Ernst. Z. für Instr., 68, 8 (1960).
16. J. E. Wertz. Chem. Rev., 55, 829 (1955).
17. А. С. Займовский, Л. А. Чудновская. Магнитные материалы. ГЭИ, 1957.
18. H. Primas, R. Arndt, R. Ernst. Z. für Instr., 67, 293 (1959).
19. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 65.
20. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 83.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис

СРАВНЕНИЕ СПИНОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ

Для успешного разделения сверхтонкой структуры ЯМР-спектров водорода необходимы спектрометры с высокой стабильностью магнитного поля.

Стабилизаторы подобных спектрометров должны удовлетворять следующим требованиям:

1. долговременная стабильность среднего значения напряженности поля — не хуже 10^{-8};
2. полное отсутствие быстрых изменений магнитного поля за счет внешних магнитных помех (помехи от моторов и т. д.) с частотой ниже 100 *гц*; кратковременная стабильность —10^{-8};
3. отсутствие дополнительных низкочастотных и высокочастотных шумов от стабилизатора.

Подобными качествами не обладают ни спектрометры с постоянным магнитом, ни большинство существующих в настоящее время спектрометров с электромагнитами, ибо стабильность лучших стабилизаторов тока и, следовательно магнитного поля электромагнита не превышает 10^{-7}.

Для повышения стабильности на один порядок возможно применение суперстабилизаторов с гальванометрическими усилителями [1, 2, 3]. Однако такие усилители не обеспечивают долговременной стабильности поля и не устраняют полностью магнитные помехи.

В последнее время многие исследователи делали попытки стабилизировать магнитное поле, используя явление ядерного резонанса. Однако лишь некоторые стабилизаторы подобного типа обеспечивали стабильность порядка 10^{-7} до 10^{-8}.

Все системы со стабилизацией методом ядерного резонанса имеют два датчика: один — для стабилизации, другой — для снятия спектра. Датчик стабилизатора служит для измерения $\frac{\omega}{H}$, а сигнал ошибки используется для регулировки частоты или напряженности магнитного поля. Датчики работают как с модуляцией магнитного поля, так и без модуляции. Обилие вариантов не облегчает выбора наилучшего из них.

Выполнение всех предъявляемых к стабилизаторам требований затруднительно. Регуляторы обычно не в состоянии обеспечить хорошую кратковременную и долговременную стабильность одновременно. Недостаточная долговременная стабильность затрудняет калибровку спектров. Недостаточная кратковременная стабильность может вызвать, в зависимости от частотного характера нестабильности, ложные расщепления и искажения формы линий, появление ложных линий (боковых полос, вызванных помехами) без искажения их формы, или и то и другое вместе. Шумы или паразитные гармонические сигналы, генерируемые стабилизатором, вызывают такие же затруднения, как и низкая кратковременная стабильность.

Хотя система Роллена [4] предназначена для снятия спектра, она может быть использована и для построения стабилизатора с модуляцией магнитного поля и регулировкой силы тока в обмотках магнита [5]. Контур со слабо связанным генератором может быть заменен автодином [6]. Такая замена, однако, не дает никаких преимуществ, наоборот, из-за дополнительного уширения линии [7] регулирование может ухудшаться. Эти системы имеют хорошую долговременную стабильность, но из-за частотной характеристики коэффициент стабилизации падает до единицы уже на частоте порядка 10 *гц* [6]. Стабилизаторы этого типа не компенсируют очень быстрых изменений магнитного поля и дают хорошие результаты только в случае медленной развертки. Получено разрешение и долговременная стабильность $2 \div 3 \cdot 10^{-7}$ [6] и 10^{-7} [5].

Принципиально конструкция стабилизатора, предложенного в работе Бейкера и Бэда [8], дает возможность получения кратковременной стабильности 10^{-8}, однако достижение высокой долговременной стабильности сомнительно.

Паунд и Фримэн [9, 10] используют для стабилизации сверхгенеративный стабилизатор, частота одной боковой полосы которого синхронизируется ЯМР-сигналом от датчика. Такой генератор теоретически может обеспечить очень хоро-

шую стабильность [9], но требуется отделение выходного сигнала от других боковых полос.

Применением спин-генератора, в принципе, можно добиться такой же хорошей долговременной и кратковременной стабильности, и благодаря непрерывному генерированию получить достаточно чистый сигнал.

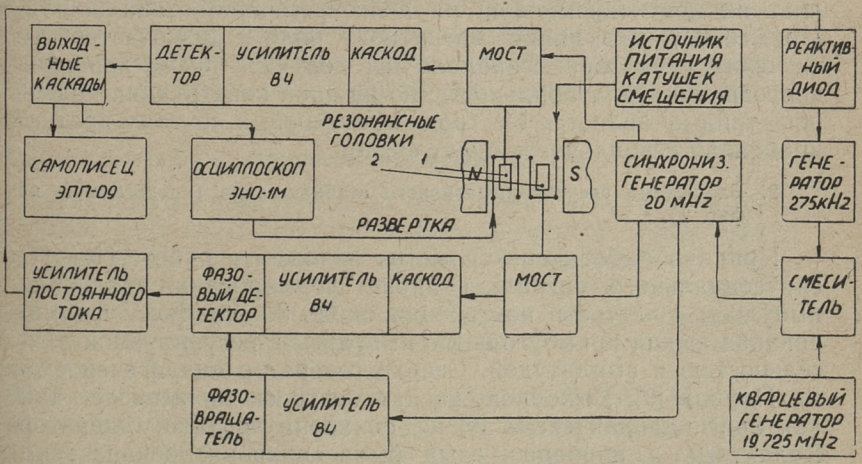
Испытание спиновых стабилизаторов

Для сравнения были испытаны следующие типы стабилизаторов:

1. стабилизатор без модуляции магнитного поля с регулировкой частоты [8];
2. сверхрегенеративный стабилизатор [9];
3. спин-генератор с модуляцией магнитного поля (генератор боковых полос) [11].

1. Блок-схема стабилизатора без модуляции магнитного поля (представлена на фиг. 1).

Принцип работы спектрометра изложен в работе [8]. Модуляция высокой частоты не применяется, ибо она не увеличивает стабильности и требует применения низкочастотного фазового детектора, что ведет к нежелательному росту постоянной времени регулирующей системы. Спектрометр составлен из блоков, детально описанных в других работах [11, 12].



Фиг. 1. Блок-схема стабилизатора без модуляции магнитного поля

В датчике использовали нейтральный водный раствор $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,33 *М* до 0,033 *М*.

Оказалось, что такой стабилизатор работает плохо. Коэффициент стабилизации достаточно велик только в случае большой постоянной времени фильтра высокочастотного фазового детектора.

Таблица 1

Коэффициенты стабилизации в зависимости от постоянной времени фильтра фазового детектора

Постоянная времени, *сек*	Коэффициент стабилизации
0,0001	1,5
0,01	9,8
0,1	30
1	100

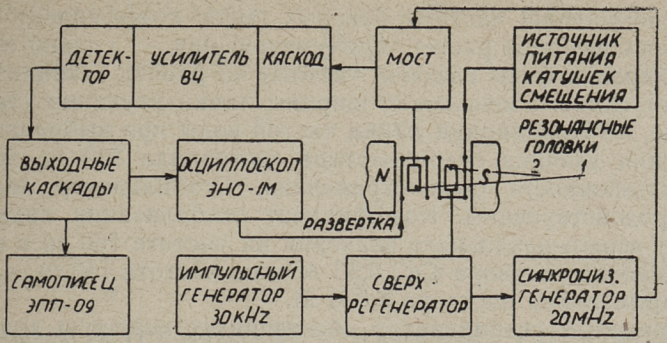
Работа стабилизатора зависит от времени релаксации раствора Cu^{++}. Релаксационные колебания с раствором 0,033 *М* появлялись раньше, чем с раствором 0,33 *М*, т. е. последний допускает применение более высокого усиления.

На работу стабилизатора сильно влияет дрейф моста. Дрейф спектра после многочасового прогрева без стабилизатора был $7 \cdot 10^{-8} \frac{1}{мин}$, со стабилизатором — $4 \cdot 10^{-8} \frac{1}{мин}$.

Оказывается, что испытанный стабилизатор не обеспечивает ни кратковременной, ни долговременной стабильности. Применение модуляции магнитного поля и низкочастотного фазового детектора позволило бы получить очень хорошую долговременную стабильность, но ни одна конструкция подобного типа не является быстродействующей, и поэтому кратковременная стабильность будет низкой.

2. Блок-схема сверхрегенеративного стабилизатора (представлена на фиг. 2).

Принцип работы спектрометра изложен в работе [10]. Из синусоидального сигнала в блоке формирования получили импульсы с частотой повторения около 30 *кгц*. Блок формирования выдал прямоугольные импульсы с регулируемой длительностью и амплитудой. Сверхрегенератор аналогичен схеме Паунда [9]. Выходной каскад построен на пентоде, так как оригинальная схема [9] не синхронизировала генератор Колпиттса, а, наоборот, сама была синхронизирована этим генератором даже в случае очень слабой связи. Возможность



Фиг. 2. Блок-схема сверхрегенеративного стабилизатора

синхронизации генератора прерывистым управляющим сигналом является странной, но действительно имеет место. Частота такого «синхронизованного» генератора все-таки зависит и от настройки его контура. В области «синхронизации» эта зависимость слаба.

Длительность периода генерирования сверхрегенеративного генератора изменяли от $^3/_4$ до $^1/_4$. Длительности $^3/_4$ и $^1/_2$ непригодны из-за очень сильного шума. Длительности $^1/_3$ и особенно $^1/_4$ обеспечивают значительно меньший шум. В первом случае получен коэффициент стабилизации 80, во втором — 40. Регулятор является быстродействующим и до частоты 400 *гц* коэффициент регулирования не снижается. Однако, выходной сигнал имеет такую сильную шумовую модуляцию, что даже после фильтрации синхронизированным генератором не может быть применен для снятия ЯМР-спектра высокого разрешения. Из-за неполной синхронизации генератора долговременный дрейф не устраняется полностью.

3. Спин-генератор с модуляцией магнитного поля [11]

Спин-генератор генерирует на определенной частоте боковых полос (3,5 *кгц*). Частота высокочастотного генератора регулируется управляющим сигналом от дискриминатора так, что среднее значение частоты генератора боковых полос поддерживается постоянным. Двойное регулирование обеспечивает хорошую кратковременную стабильность и сохранение оптимального режима работы.

В случае применения в датчике раствора Cu^{++} 0,1 *М* и частоты генератора боковых полос 3,5 *кгц*, коэффициент стабилизации равен 60 с выключенным автоматическим регулятором высокой частоты и 300 — с работающим регулятором.

При повышении частоты боковых полос коэффициент стабилизации немного растет, при уменьшении — сильно падает. Регулировка фазы высокой частоты на работу стабилизатора влияет слабо. Уменьшение ширины линии улучшает стабилизацию, но полуширина линии чистой воды при выбранном положении датчика стабилизатора составляла 200 *гц*, так что эта возможность была ограничена. Стабилизатор является быстродействующим. Коэффициент стабилизации падает до 0,7 от своего начального значения на частоте 160 *гц* в случае применения раствора Cu^{++} 0,33 *М* и на частоте 140 *гц* — в случае применения раствора 0,033 *М*.

Спиновый стабилизатор обеспечивает хорошую долговременную и кратковременную стабильность и мало уменьшает отношение $\frac{\text{сигнал}}{\text{шум}}$ за счет собственных шумов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. P. Lloyd. Bull. Am. Phys. Soc., 1, 92 (1956).
2. C. Fric. Arch. des Sci., 11, fasc. spec. 122 (1958).
3. Hs. H. Günthard, H. Primas. Rev. Sci. Instr., 28, 510 (1957).
4. B. V. Rollin. Nature, 158, 669 (1946).
5. К. В. Владимирский, Б. А. Лабзов. ПТЭ, 6, 59 (1961).
6. W. Müller-Warmuth, P. Servoz-Gavin. Nucl. Instr., 4 90 (1959).
7. A. Lösche. Kerninduktion. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957.
8. E. B. Baker, L. W. Burd. Rev. Sci. Instr., 28, 313 (1957).
9. R. V. Pound, R. Freeman. Rev. Sci. Instr., 31, 96 (1960).
10. R. Freeman, R. V. Pound. Rev. Sci. Instr., 31, 103 (1960).
11. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 65.
12. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 83.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ СО СПИНОВОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ

Ядерные магнитно-резонансные спектрометры обычной конструкции, имеющие отдельную стабилизацию магнитного поля и частоты, не обеспечивают уверенного снятия ЯМР-спектров, независимо от внешних условий. Даже в случае применения постоянного магнита, который всегда значительно более стабилен, чем электромагнит, спектры самого высокого разрешения приходится снимать ночью [1] и требуется термостатирование помещения [2]. В случае применения электромагнита стабилизаторы напряжения и тока обеспечивают стабильность только порядка 10^{-7} [3, 4].

Даже при разрешении спектрометра $\sim 10^{-7}$, не каждый спектр получается с соответствующим разрешением. Каждое включение мотора или трансформатора на расстоянии менее 50 *м* создает свой пик, сильно искажая истинный вид спектра.

Успешная интерпретация спектра требует полного разделения имеющихся линий. Достигнутое в настоящее время разрешение 10^{-8} для большинства задач достаточно, но повышение разрешения до 10^{-9} все же является желательным.

Стабильность 10^{-8} пока достигается суперстабилизатором, работающим с гальванометрическим усилителем [5, 6, 7, 3]. Такие стабилизаторы увеличивают разрешение спектрометра на один порядок, но не устраняют долговременного дрейфа магнитного поля. Кроме того, гальванометры чувствительны к вибрациям. Усилитель на гальванометре имеет недостаточный частотный диапазон [7].

Стабилизаторы, использующие датчики Холла, обеспечивают кратковременную стабильность только до 10^{-7} [8] и, следовательно, могут быть применены только для предварительной стабилизации.

Естественно было бы стабилизировать не поле и частоту отдельно, а их отношение $\frac{\omega}{H}$. Спин-стабилизаторы описаны многими исследователями, но достигнутая ими стабильность обычно не больше 10^{-7}; такие стабилизаторы могут применяться только для предварительной стабилизации поля [9, 10, 11, 12, 13, 14].

Для стабилизации отношения $\frac{\omega}{H}$ могут быть применены и спин-генераторы [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Однако, отмеченные спин-генераторы не обеспечивают стабильности 10^{-8}. Некоторые конструкции требуют, кроме того, применения потока жидкости.

Лишь в работах Бейкера и Бэрда [21] и Паунда и Фримана [22, 23] методами спиновой стабилизации достигнуто разрешение и стабильность 10^{-8}. Мы использовали эти методы для стабилизации магнитного поля, но не добились хороших результатов [24]. Оказалось, что схема Бейкера и Бэрда не дает достаточного коэффициента стабилизации, а термический дрейф моста вызывает дрейф отношения $\frac{\omega}{H}$. Схема Паунда и Фримана стабилизирует достаточно хорошо, но в то же время генерирует такие низкочастотные шумы, что за счет появления сплошного спектра боковых полос разрешение падает на порядок.

После неудачных попыток использования описанных методов нами разработан спектрометр со спиновой стабилизацией, свободный от перечисленных недостатков.

Для стабилизации отношения $\frac{\omega}{H}$ применяется генератор боковых полос *.

Теория

H — постоянное магнитное поле,
H_0 — резонансное значение постоянного магнитного поля,
H_1 — высокочастотное магнитное поле,
H_m — амплитуда модуляции,
ω_m — частота модуляции,
ω — частота высокочастотного магнитного поля,
ω_0 — резонансное значение частоты высокочастотного магнитного поля,

---

* Добавление при печатании наст. сборника.
Спектрометр фирмы Вариан А-60 использует спин-генератор. Подобная схема с только одним датчиком разработана Владинирским [34, 35].

$\omega_{\text{разн.}}$ — разность частот I и II канала синтеза частоты,
γ — гиромагнитное отношение протонов,
v — абсорбционный сигнал,
u — дисперсионный сигнал,
n — номер гармоники (для основной частоты модуляции $n=1$),
μ — номер боковой полосы (для основной линии $\mu=0$).

В отсутствии модуляции резонансное значение частоты высокочастотного магнитного поля линейно зависит от напряженности постоянного магнитного поля

$$\omega_0 = \gamma H_0.$$

В случае модуляции постоянного магнитного поля или высокочастотного поля синусоидальным сигналом появляются боковые полосы и как абсорбционный, так и дисперсионный сигнал может быть представлен в виде суммы [8].

$$v = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} v_{n\mu}$$

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} u_{n\mu}$$

Каждая гармоника модуляционной частоты образует спектр из главной линии ($\mu=0$) и боковых полос ($\mu=1, 2, 3\ldots$). Высшие гармоники и боковые полосы, соответствующие значениям $\mu>1$, имеют значительную величину только в случае очень мощной модуляции и практически для снятия спектра непригодны. Обычно в спектрометрах используют или главную линию первой гармоники ($n=1$, $\mu=0$) [25], или I боковую полосу первой гармоники ($n=1$, $\mu=1$) [22, 26]. Применяется модуляция с малой амплитудой, так что

$$\frac{\gamma H_m}{\omega_m} \approx 1.$$

Независимо от того, используется ли основная линия или боковая полоса, частота модуляции является несущей для сигнала спектра. Поэтому необходимо применение фазочувствительного детектора, который выбирает и вид сигнала.

Амплитуда ЯМР-сигнала после фазочувствительного де-

тектора для всех линий зависит от функции Бесселя $J_{\mu\pm n}$ отношения девиации модуляции $\frac{\gamma H_m}{\omega_m}$.

Исходя из свойств функции Бесселя, для основной линии имеется оптимальная амплитуда модуляции $\gamma H_m = 1{,}84\,\omega$ [8]. При дальнейшем увеличении девиации модуляции сигнал уменьшается, достигает нуля и снова растет. Для боковых полос имеются такие же зависимости.

В присутствии модуляции резонансное условие может быть достигнуто как для основной линии $\omega_0 = \gamma H_0$, так и для боковых полос.

$$\omega_0 = \gamma H \pm n \cdot \omega_m$$

Для основной линии в случае оптимальной амплитуды модуляции эффективная напряженность высокочастотного поля $H_{1ef} = 0{,}316\,H_1$. Метод требует повышения напряженности высокочастотного поля в $\frac{1}{0.316} \approx 3$ раза по сравнению со стационарным методом.

Для боковых полос эффективная напряженность высокочастотного поля $H_{1ef} = \left(\frac{\gamma H_m}{2\omega_m}\right) \cdot H_1$, но в то же время для уменьшения появления гармоник требуется, чтобы $\gamma H_m \leqslant \omega_m$ или для постоянной ω_m

$$\gamma H_m \to 0,$$
$$H_1 \to \infty \quad \text{, что практически невозможно.}$$

Следует применять максимальную возможную напряженность H_1 которая еще не насыщает приемника и регулировать H_m для получения максимального сигнала. Нахождение такого компромисса практически возможно и опасения Примаса [8] по этому поводу необоснованы.

Модуляция может быть осуществлена как модуляция высокой частоты [21, 27] или как модуляция магнитного поля [25, 26]. Второй метод является нулевым методом и полностью устраняет влияние дрейфа моста. Поэтому практически всегда должна быть использована именно модуляция магнитного поля.

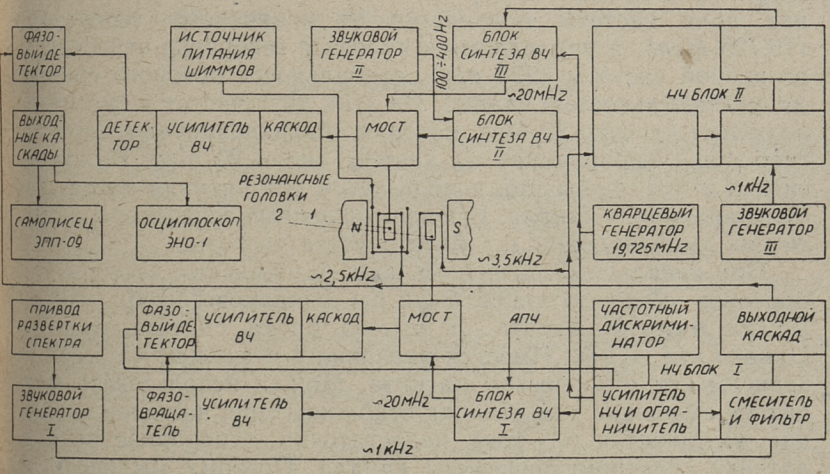
Резонансное условие может быть установлено одинаково легко и для основной линии, и для боковых полос. Однако применение I боковой полосы I гармоники имеет то преимущество, что изменением частоты модуляции можно получить и развертку спектра. Этим достигается автоматическая калибровка спектра.

В случае применения основной линии резонансное условие не зависит от частоты и амплитуды модуляции и приходится

использовать развертку магнитного поля как в стационарном способе со всеми трудностями калибровки.

На основе приведенных соображений нами выбрана схема спектрометра, где для снятия спектра используется модуляционный метод с применением I боковой полосы. Развертка производится изменением частоты модуляции или разности частот I и II блока синтеза частоты. Для стабилизации отношения $\frac{\omega}{H}$ применяется спингенератор, который в целях исключения влияния резонансной характеристики моста тоже работает на I боковой полосе.

Блок-схема спектрометра представлена на фиг. 1.



Фиг. 1. Блок-схема спектрометра

Спектрометр имеет два канала: один — для снятия спектра, другой — для стабилизации отношения $\frac{\omega}{H}$.

Каждый канал имеет свой мост и датчик. Датчик с исследуемым веществом расположен в центре зазора магнита, в точке наилучшей однородности поля. Ампула датчика канала стабилизации смещена на 50 *мм* вниз от датчика с образцом. Канал стабилизации состоит из блоков, описанных в работе [4]. Стабилизатор сконструирован как спин-генератор, генерирующий на частоте I боковой полосы. В случае изменения напряженности магнитного поля или частоты генератора, питающего мост, соответственно изменяется и частота генератора боковых полос. Изменение частоты, как параметриче-

ское явление, происходит мгновенно, независимо от времени релаксации. Так как следующие схемы требуют относительного постоянства частоты генератора боковых полос, то имеется схема автоматической подстройки высокой частоты, которая допускает только кратковременные и малые изменения частоты генератора боковых полос, а долговременный дрейф устраняется. Применение генератора боковых полос позволяет получать общую стабильность более высокую, чем в случае применения спин-генератора на частоте резонанса протонов (20 *Мгц*). Если не использовать подстройку частоты, то основным генератором высокой частоты может служить стабильный кварцевый генератор. В нашем спектрометре применяется компромиссная схема, в которой основная доля частоты получается от кварцевого генератора (19,725 *Мгц*), а управляемым является генератор относительно низкой частоты (275 *кгц*), стабильность которого сравнима со стабильностью кварца. Из этих двух частот в смесителе получают частоту 20 *Мгц*, которая синхронизирует генератор, свободно генерирующий на частоте около 20 *Мгц*. Выходной сигнал этого генератора используется для питания моста стабилизационного канала. Все перечисленные генераторы и смесители вмонтированы в I блок синтеза частоты.

При идеальном магнитном поле резонансные частоты для протонов обеих датчиков были бы одинаковы и оба канала можно было бы питать от одного блока синтеза частоты. Однако это не так. Имеется различие в несколько сот герц, в зависимости от качества магнита. Можно использовать магнитное смещение для датчика стабилизатора, но такое смещение ухудшает и без того недостаточно однородное поле в датчике спектрометрического канала. Поэтому мы ввели II блок синтеза частоты, аналогичный блоку I. Высокочастотные схемы блоков идентичны, только регулирующее напряжение для параметрического конденсатора генератора 275 *кгц* берется от фазового детектора, где разность выходных частот I и II блока сравнивается с частотой внешнего низкочастотного генератора. Перестройкой этой частоты можно достигать такой выходной частоты II блока, которая точно соответствует условию

$$\omega_0 = \gamma H \pm \omega_m.$$

Схема II блока синтеза частоты представлена на фиг. 2.

Для развертки спектра можно плавно изменять $\omega_{разн.}$, H или ω_m. Схема спектрометра позволяет использовать все эти методы и сравнивать их между собой. Так как изменение ω_m (или $\omega_{разн.}$) дает одновременно и точную калибровку спектра, то мы использовали обычно именно этот метод.

Из частоты генератора боковых полос (3,5 *кгц*) в блоке низкой частоты смещением с частотой генератора развертки (900—1100 *гц*) получается модуляционная частота для датчика спектрометрического канала.

Схема I низкочастотного блока представлена на фиг. 3.

Спектрометрический канал состоит из II блока синтеза частоты, моста с датчиком, усилителя высокой частоты (фиг. 4) и фазового детектора низкой частоты с выходными каскадами (фиг. 5а и 5б).

Для регистрации спектра применяется осциллоскоп *ЭНО-1* и самописец *ЭПП-09*.

В спектрометре использован электромагнит с источником питания, описанный в работе [4].

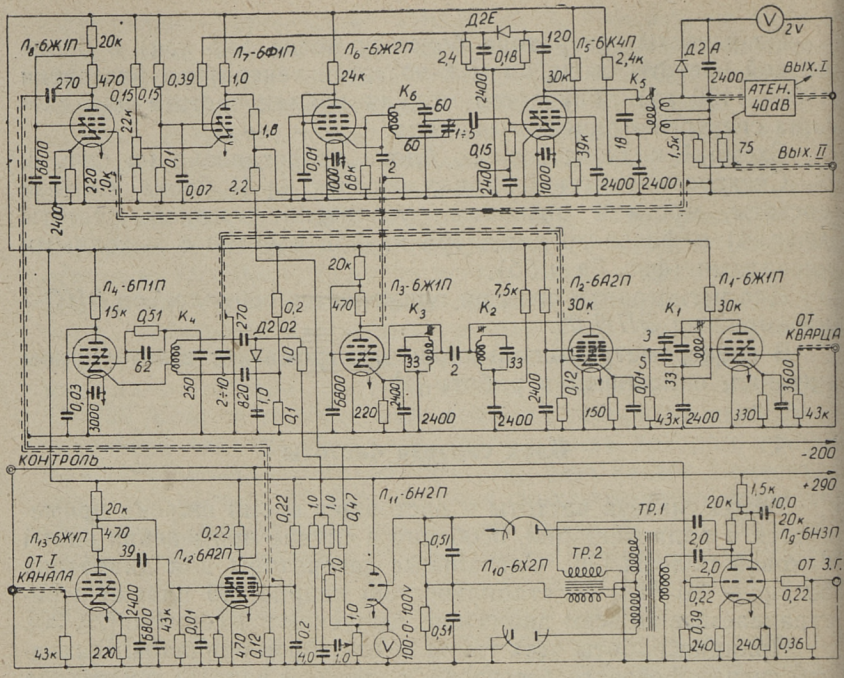
Блок синтеза частоты

Метод синтеза частоты в настоящее время широко применяется в радиовещании, особенно в случае применения одной боковой полосы [28]. Сигнальные генераторы для диапазона 50 *гц* — 30 *Мгц* со стабильностью кварца, но плавно перестраиваемые во всем диапазоне, выпускаются серийно [29, 30].

Принцип работы всех таких генераторов одинаков. Выходной сигнал фазового детектора, в котором частота генератора сравнивается с гармониками кварца, подстраивает частоту генератора. Для регулировки генератора используется реактивная лампа [29], ферритовый реактор [28, 32] или кремниевый диод. Мы применяли кремниевые диоды Д 202, выбирая диоды со стабильным обратным током менее 0,05 *мка* (напряжение 200 *в*) и стабильной емкостью. С таким же успехом можно применять Д 205 и Д 808 ÷ 813.

Сигнал от стабильного генератора низкой частоты с длинной шкалой (Тесла *ВМ* 269) усиливается лампой $Л_9$ и подается в фазовый детектор $Л_{10}$. Выходное напряжение детектора через катодный повторитель и фильтр изменяет емкость диода Д 202 в контуре генератора 275 *кгц* ($Л_4$) таким образом, что разность частоты сигнала, полученного от смесителя, и частоты сигнала I канала точно равняется частоте генератора низкой частоты *ВМ* 269.

Разность высоких частот образуется в смесителе $Л_{12}$, усиливается лампой $Л_9$ и подается в фазовый детектор $Л_{10}$. В смесителе $Л_2$ из частот 275 *кгц* и 19,725 *Мгц* образуется много комбинационных частот, но фильтром $К_2К_3$ выбирается только частота 20 *Мгц*. Для хорошего подавления всех других частот используется синхронизованный осциллятор $Л_6$ с автоматической регулировкой уровня выходного сигнала



Фиг. 2. Блок синтеза частоты

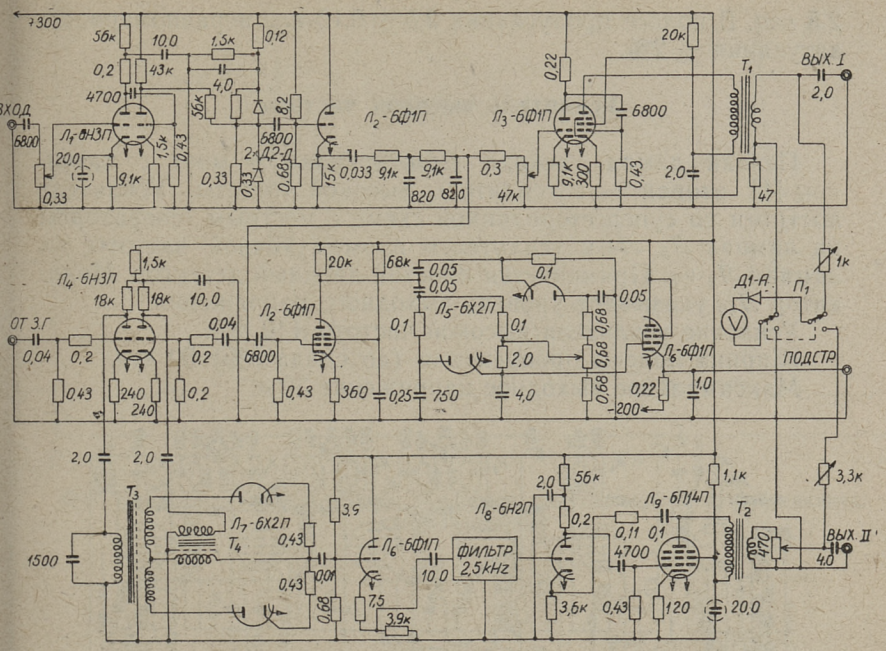
($Л_5$–$Л_7$). Блок синтеза частоты имеет два выхода, I — для питания моста и II — для питания фазового детектора усилителя высокой частоты. Выходное напряжение измеряется диодным вольтметром. Лампы $Л_1$, $Л_3$, $Л_8$ и $Л_{13}$ буферные.

Блок синтеза частоты позволяет получать частоту, отличную от частоты I канала на $400 \div 2400$ *гц*. В диапазоне $1300 \div 1900$ *гц* при нарушении синхронизма регулятор срабатывает автоматически. Выходной сигнал имеет амплитудную модуляцию 0,1% и фазовую модуляцию с частотой генератора сравнения.

Частота 19,725 *Мгц* получается от кварцевого генератора с умножителем частоты. Дрейф этого генератора устраняется стабилизатором, поэтому кварц может работать без термостатирования.

Низкочастотный блок

Низкочастотный сигнал от высокочастотного фазового детектора канала стабилизации поступает в I низкочастотный блок (фиг. 3).



Фиг. 3. Низкочастотный блок

Сигнал усиливается двойным триодом $Л_1$, ограничивается диодным ограничителем и фильтруется после катодного повторителя $Л_2$. Выходной каскад $Л_3$ имеет сильную обратную связь по току, чем исключается влияние частотной характеристики модуляционных катушек на частоту генератора боковых полос. Модуляционные катушки датчика канала стабилизации питаются от вых. I. От лампы $Л_2$ сигнал поступает в частотный дискриминатор *RC*-типа с центральной частотой 3,5 *кгц*. В случае отклонения частоты генератора боковых полос от этого значения в дискриминаторе образуется постоянное напряжение, которое через катодный повторитель $Л_6$ подается на реактивный диод 275 *кгц* генератора I блока синтеза частоты. Частота генератора боковых полос и частота генератора развертки (Тесла *ВМ*-269) усиливаются двойным триодом $Л_4$ и смешиваются диодным смесителем $Л_7$. Разностная частота ($3{,}5 - 1 = 2{,}5$ *кгц*) отделяется от других основных и комбинационных частот в полосовом фильтре, усиливается $Л_8$ и $Л_9$ и подается на модуляционные катушки спектрометрического канала. Фильтр *m*-типа [33] ослабляет частоты $3{,}5 \pm 0{,}1$ *кгц* и $< 1{,}2$ *кгц* на 34 *дб* сильнее, чем частоту

2,5 *кгц*. В полосе пропускания 2,5 $\pm$ 0,15 *кгц* неравномерность затухания $\pm$ 2%.

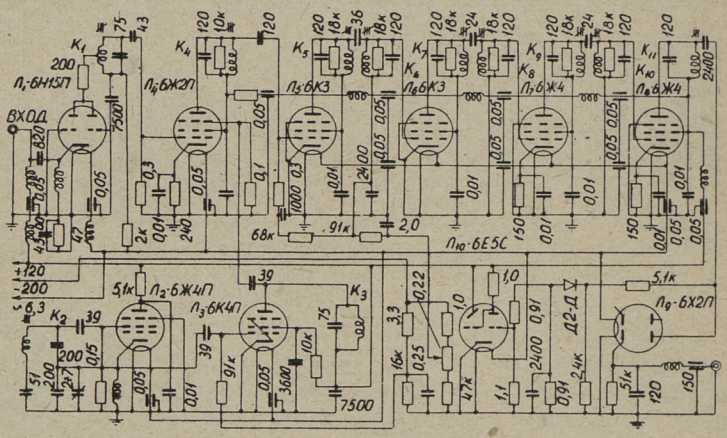
Усилитель высокой частоты

Первая лампа каскода вмонтирована в мост с датчиком [4], вторая — в усилитель высокой частоты. Усилитель построен по супергетеродинной схеме с местным генератором на лампах $Л_2$, $Л_3$ и усилителем промежуточной частоты на лампах $Л_4 \div_8$. Применяется простой диодный детектор. Индикатор $Л_{10}$ указывает уровень выходного напряжения.

Усиление усилителя высокой частоты 140 *дб*.

Ширина полосы пропускания (до спада 5%) 50 *кгц*.

Максимальное выходное напряжение 30 *в*.



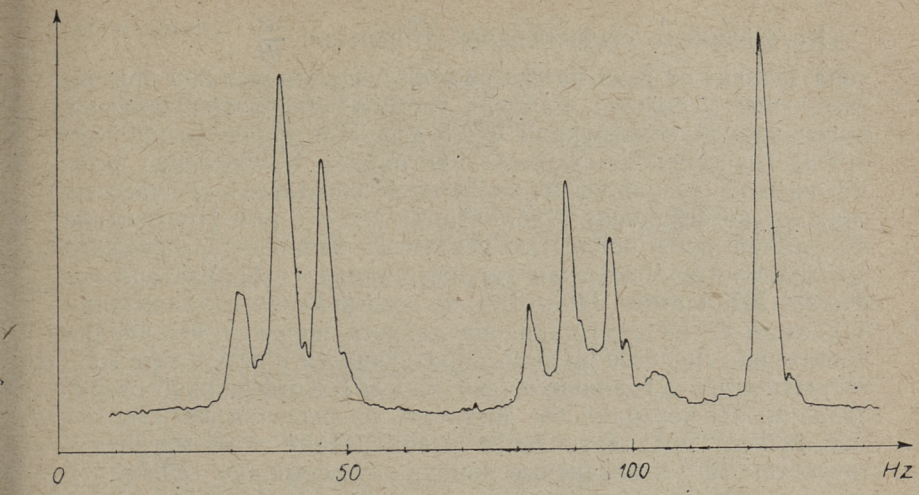
Фиг. 4. Супергетеродинный усилитель 20 *Мгц*

Выходной каскад

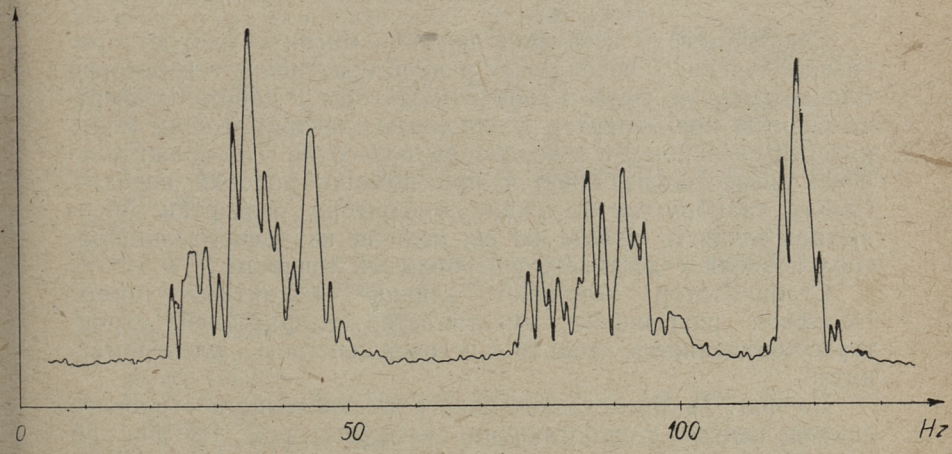
Сигнал на частоте модуляции от диодного детектора усилителя высокой частоты детектируется в фазовом детекторе с опорным напряжением от I низкочастотного блока. Для записи спектра используется самописец ЭПП-09.

Работа спин-генератора

Наиболее существенной частью спектрометра является спин-генератор боковых полос. От хорошей работы этого генератора зависит разрешение спектра и стабильность прибора.



Фиг. 5а. Спектр подкисленного этилового спирта, снятый с работающим стабилизатором



Фиг. 5б. Спектр подкисленного этилового спирта, снятый без стабилизатора

Неоднородность магнитного поля в месте расположения ампулы стабилизационного канала расширяет полуширину линии протонов чистой воды до 200 *гц*. Для получения максимального сигнала без значительного дополнительного расширения линии целесообразно применять водный раствор парамагнитной соли с временем релаксации T_2 порядка 2 *мсек*. Мы использовали нейтральные водные растворы азотнокислой меди (от 0,1 до 0,33 *М*) в ампулах диаметром 5 *мм*.

Коэффициент стабилизации отношения $\frac{\omega}{H}$ спин-генератора зависит от режима его работы и превышает 300 при оптимальных условиях. Рабочая частота генератора боковых полос данной конструкции $3 \div 5$ *кгц*. При более низких частотах коэффициент стабилизации падает. Выключение автоматической регулировки частоты I блока синтеза частоты снижает коэффициент стабилизации в $5 \div 6$ раз. Применение модуляции почти полностью исключает влияние термического дрейфа моста. Частотная характеристика стабилизатора хорошая. На частоте $140 \div 160$ *гц* коэффициент стабилизации падает до 0,7 от своего первоначального значения, что вполне достаточно. Боковые полосы, образующиеся в результате магнитных помех, устраняются (фиг. 5а и 5б). Коэффициент стабилизации 300 позволял бы достигать разрешения $1 \cdot 10^{-8}$, так как имеется предварительная стабилизация тока магнита с точностью 10^{-7} и магнитные помехи не превышают 150 *мгс* [7].

Методика эксперимента

Спектрометр и источники питания магнита требуют прогрева в течение 1 часа. После ручной подстройки генераторов блоков высокой частоты спектрометр готов к работе. Развертка спектра производится синхронным электромотором, механически связанным с генератором развертки. Продолжительность развертки выбирается при помощи коробки передач. Спектр калибруется по шкале генератора развертки. Абсолютная точность шкалы ± 1 *гц;* наличие кварцевого калибратора позволяет достигать еще большей точности.

Стабилизатор устраняет влияние магнитных помех. Неполное разрешение мультиплетов сверхтонкой структуры объясняется только несовершенством электромагнита.

На фиг. 5а представлен спектр подкисленного этилового спирта, снятый с работающим стабилизатором. На фиг. 5б представлен тот же спектр, снятый без стабилизатора. Продолжительность развертки 50 *сек*.

Применяемый метод позволяет практически полностью стабилизировать отношение $\frac{\omega}{H}$. Устраняются даже очень быстрые и сильные магнитные помехи. Калибровка спектра, измерение химических сдвигов и констант сверхтонного расщепления осуществляется просто и точно. Схема спектрометра допускает применение метода двойного резонанса. В ходе эксплуатации прибора выяснилось, что схема может быть значительно упрощена без ухудшения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Arnold. Phys. Rev., 102, 136 (1956).
2. Trüb, Täuber & Co., Zürich.
3. Varian Associates. Palo Alto, California.
4. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис, Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 83.
5. I. P. Lloyd. Bull. Am. Phys. Soc., 1. 92 (1956).
6. C. Fric. Arch. des Sci., 11., Fasc. Special, 122 (1958).
7. Hs. H. Günthard, H. Primas. Rev. Sci. Instr., 28, 510 (1957). 28, 510 (1957).
8. H. Primas, R. Arndt, R. Ernst. Z. für Instr., 68, 8 (1960).
9. H. A. Thomas, R. L. Driscoll, J. A. Hipple. J. Res. NBS, 44, 569 (1950).
10. G. Lindström. Arkiv för Fysik, 4, 1 (1950).
11. H. A. Thomas. Electronics, 25, 114 (1952).
12. W. Müller-Warmuth, P. Servoz-Gavin. Z. Naturf., 13a, 194 (1958).
13. W. Müller-Warmuth, P. Servoz-Gavin. Nucl. Instr., 4, 90 (1959).
14. H. J. Blume. Rev. Sci. Instr., 29, 574 (1958).
15. A. Lösche. Kerninduktion. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957.
16. C. Schmelzer. CERN, oct. 1953, 115.
17. Ф. И. Скрипов. ДАН СССР, 121, 998 (1958).
18. Г. Д. Латышев. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 988 (1958).
19. H. Benoit, P. Grivet, L. Guibé Comp. rend., 246, 3608 (1958).
20. R. J. Blume. Rev. Sci. Instr., 30, 41 (1959).
21. E. B. Baker, L. W. Burd. Rev. Sci. Instr., 28, 313 (1957).
22. R. V. Pound, R. Freeman. Rev. Sci. Instr., 31, 96 (1960).
23. R. Freeman, R. V. Pound. Rev. Sci. Instr., 31, 103 (1960).
24. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 59.
25. H. Primas. Helv. Phys. Acta 31. 17 (1958).
26. R. V. Pound. Rev. Sci. Instr., 28, 966 (1957).
27. H. W. Knoebel, E. L. Hahn. Rev. Sci. Instr., 22, 904 (1951).
28. M. J. Jacob. Electronics, 30, 152 (1957).
29. K. G., Schomandl. München.
30. Rohde & Schwarz, München.
32. J. M. Mays, H. R. Moore, R. G. Schulman. Rev. Sci. Instr. 29, 300 (1958.)
33. И. Д. Босый. Электрические фильтры. Гос. изд. техн. лит. УССР. Киев, 1955.
34. К. В. Владимирский, Б. А. Лабзов. ПТЭ, 7, 2, 103 (1962).
35. K. V. Vladimirsky, B. A. Labzov. Nucl. Instr., 14, 94 (1961.)

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

О МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯМР-СПЕКТРОМЕТРИИ

Для снятия ЯМР-спектров высокого разрешения необходима однородность магнитного поля до 10^{-8} и выше.

Предпосылкой для получения такой однородности является тщательная обработка полюсов магнита, а также резонансная головка должна быть сконструирована из материалов, не вызывающих дополнительных градиентов магнитного поля. С этой целью обычно применяют красную медь, оргстекло (плексиглас, люцит), фторопласты (тефлон) и специальные сорта медной проволоки и стекла [1, 2]. Практически, однако, магнитные свойства каждой партии перечисленных материалов различаются и требуют проверки. Французов [3] выяснил, что хрупкие латуни, в частности ЛС 59, непригодны для изготовления ЯМР-датчиков. Материалы, применяемые в магнитной термометрии, исследовались при гелиевых температурах [4]. Оказалось, что некоторые сорта эпоксидных смол, стекол и проволок могут искажать результаты измерений.

Мы исследовали все доступные материалы, нужные для изготовления ЯМР-аппаратуры. При этом определялась лишь относительная величина магнитной восприимчивости. Для оценки возможных градиентов поля знание абсолютных значений восприимчивостей не требуется. Из всех материалов были изготовлены образцы размерами $1 \times 2 \times 25$ *мм*, которые подвешивались в стеклянном цилиндре на манганиновой проволоке ∅ 30 *мк*, длиной 20 *см*.

Цилиндр с образцом помещался в зазор постоянного магнита с напряженностью поля 1800 *гс* так, что между направлением силовых линий и длинной осью образца образовывался угол в 45°. Измеряли угол поворота образца под влиянием магнитного поля. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Относительная магнитная восприимчивость материалов

Материал и его размеры	Относительная восприимчивость в градусах — диамагн. + парамагн.	Примечания
1	2	3
1. Оргстекло, листы 1 до 40 *мм*	— 5	
2. Фторопласт—4, листы 2 до 20 *мм*, стержень ∅ 16 *мм*	— 5	
3. Полистирол, лист 10 *мм*	— 1,5	
4. Винипласт, стержень ∅ 45 *мм*	— 7	
5. Эпоксидная смола, отвержденная полиэтиленполиамином, без наполнителя	— 7	ЭД5 и ЭД6
6. Красная медь, стержень ∅ 25 *мм*	+27	
7. Красная медь, трубка ∅ 20 *мм*	+13	
8. Красная медь, трубка ∅ 16 *мм*	+ 1	
9. Красная медь, трубка ∅ 3 *мм*	+ 1	
10. Красная медь, стержень 4×20 *мм*	+33	обмотка мощного мотора
11. Красная медь, лист 5 *мм*	+ 2	
12. Красная медь, лист 2,7 *мм*	+ 7	
13. Красная медь, лист 2 *мм*	— 1	
14. Красная медь, лист 1 *мм*	0	
15. Красная медь, фольга 0,4 *мм*	+ 7	
16. Латунь ЛС59, стержень ∅ 14 *мм*	очень большая	больше +44
17. Латунь ЛС59, лист 6 *мм*	очень большая	больше +44
18. Латунь твердая, проволока ∅ 4 *мм*	—20	
19. Латунь Л62, лист 5 *мм*	— 0,5	
20. Латунь Л62, лист 3 *мм*	—10	
21. Латунь Л62, лист 2 *мм*	— 2	
22. Латунь Л62, лист 1 *мм*	— 0,5	
23. Латунь Л62, стержень ∅ 5 *мм*	очень большая	больше +44
24. Латунь Л62, стержень ∅ 20 *мм*	+27	
25. Латунь Л62, трубка ∅ 22 *мм*	0	
26. Дюралюминий, Д1Т, трубка ∅ 20 *мм*	+17	
27. Дюралюминий, Д1Т, трубка ∅ 22 *мм*	+13	
28. Дюралюминий, Д1М, трубка ∅ 22 *мм*	+12	
29. Припой ПОС-60, проволока ∅ 3 *мм*	+27	
30. Припой ПОС-40, стержень ∅ 8 *мм*	— 1	
31. Олово, стержень ∅ 10 *мм*	+ 3	
32. Индий особой чистоты	— 7	
33. Обмоточная проволока медная ПЭЛ ∅ 0,06 до 0,47 *мм*	+7 до +33	
34. Обмоточная проволока медная ПЭЛШО ∅ 0,10 *мм*	+17	
35. Обмоточная проволока медная ПЭЛШКО ∅ 0,38 *мм*	+10	
36. Медная проволока ∅ 1,4 *мм*	+26	

1	2	3
37. Медная проволока ∅ 1,4 *мм* после обжига в атмосфере водорода [1]	+13	
38. Серебро, проволока ∅ 0,5 *мм*	+13	проволока от термометра сопротивления
39. Серебро, проволока ∅ 1 *мм*	+ 3	
40. Серебро, проволока ∅ 1 *мм* после обжига в атмосфере водорода	+ 3	
41. Медная проволока ∅ 0,18 от очень старого реле	0	проволока из оборудования, изготовленного в I четверти XX века
42. Медная проволока ∅ 0,06 и ∅ 0,08 от очень старого трансформатора	0	
43. Молибденовое стекло	— 7	
44. Стекло № 23	+ 2	
45. Стекло ампулы фирмы ЯЭОЛ (Япония)	0	
46. Стекло ампулы фирмы Трюб и Тэйбер (Швейцария)	0	

Из приведенных данных следует, что металлы для изготовления ЯМР-датчиков нельзя выбирать только по маркам, а необходимо проверять каждую партию отдельно. Один и тот же сплав может показывать самые невероятные колебания в магнитных свойствах.

Красная медь, вопреки утверждениям многих авторов [2,3], непригодна для изготовления датчиков ЯМР-спектроскопа высокого разрешения. Особенно плохи самые чистые сорта электролитической меди. Медные трубки из менее чистой меди часто обладают парамагнитностью в 20—30 раз меньшей, чем парамагнитность электролитической меди.

Латунь ЛС-59 притягивается магнитом и может очень сильно искажать магнитное поле. Но существуют также и твердые хрупкие диамагнитные (!) сорта латуни. Хорошим материалом является латунь Л-62; многие партии ее имеют восприимчивость, близкую к нулю.

Алюминий всегда парамагнитен и не является подходящим материалом.

Припои требуют индивидуальной проверки.

Медные обмоточные проволоки почти всегда сильно парамагнитны и их не следует применять. Обжиг в атмосфере водорода [1] не снимает парамагнитности полностью и неудобен, ибо требуется вторичное покрытие лаком. Все новые медные проволоки являются сильными парамагнетиками, однако более старые медные проволоки часто менее парамагнитны или даже имеют магнитную восприимчивость равную нулю. Хотя эта закономерность носит статистический характер, вероятность нахождения подходящего материала среди проволок старше 30—40 лет уже велика.

Самым трудным вопросом является стекло для ампул. Стекло ампул ЯМР-спектрометров высокой разрешающей силы ЯЭОЛ и Трюб-Тэйбер имеет нулевую магнитную восприимчивость. Нам не удалось выбрать такого стекла из отдельных партий лабораторных стекол отечественного производства.

Все детали, обработанные стальными инструментами и на станках, требуют обработки соляной кислотой для удаления мелких частиц железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Primas, R. Arndt, R. Ernst. Z. für Instrumentenkunde, 68, 8 (1960).
2. J. T. Arnold. Phys. Rev., 102, 106 (1956).
3. А. А. Французов. ПТЭ, 6, 6, 146 (1961).
4. G. L. Salinger, J. C. Wheatley. Rev. Sci. Instr., 32, 872 (1961).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ С ЭЛЕКТРОМАГНИТОМ

Описан спектрометр, специально разработанный для изучения структуры органических соединений. Достигнуто относительное разрешение $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ с вращением образца. В спектрометре использован электромагнит с полем до 10 *кгс*.

Введение

В последние годы опубликованы многие конструкции ЯМР-спектрометров высокой разрешающей силы. Некоторые из них используют постоянный магнит [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. ЯМР-спектрометры с постоянным магнитом выпускаются также серийно [8, 9, 10]. Применение постоянного магнита позволяет строить более компактные спектрометры, так как отпадает сложная система питания электромагнита. Кроме того, конструирование стабильного постоянного магнита проще, чем электромагнита такого же качества.

Однако постоянный магнит заранее определяет и рабочую частоту спектрометра, которая обычно не является стандартной (например, для протонов — 25 *Мгц* (Примас), 29,8 *Мгц* (Лин, Ричардс, Шэфер), 30,5 *Мгц* (Арнольд), 24,458 *Мгц* (Самитов), 19,306 *Мгц* (Быстров, Декабрун и др.), 40 *Мгц* (Мюллард), 40 *Мгц* (Перкин-Элмер)). Только промышленные спектрометры используют стандартную частоту 40 *Мгц*. Такое множество рабочих частот усложняет сравнение спектров. Постоянный магнит не применим для снятия спектров протонов на частоте 60 *Мгц* и выше. Интерпретация спектров требует иногда исследования на нескольких частотах, что возможно только в случае применения электромагнита.

ЯМР-спектрометры высокой разрешающей силы с электромагнитом построены с низкоомными [11, 12] и высокоомными обмотками [1, 13]. Промышленные ЯМР-спектрометры обычно используют электромагниты с высокоомными обмотками [14, 15, 16].

Сконструированный нами спектрометр с электромагнитом позволяет получать разрешение порядка 10^{-7}. Следовательно прибор пригоден для исследования химических сдвигов протонов. Для полного разрешения сверхтонкой структуры протонных спектров необходимо разрешение 10^{-8}.

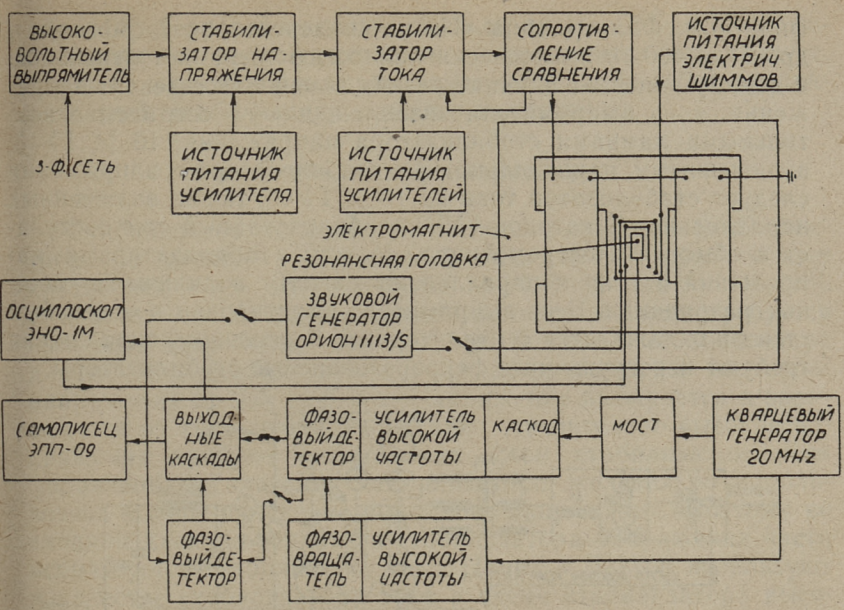
Электромагнит имеет воздушный зазор 28 *мм* и полюсные наконечники с квадратной рабочей поверхностью 221×221 *мм*. Предусмотрена тонкая плавная установка параллельности рабочих поверхностей полюсных наконечников. Конструкция и изготовление электромагнита более детально описано в отдельной статье [17]. Весь магнит помещен в теплоизоляционный ящик и может быть термостатирован при помощи ультратермостатов. Эксплуатация магнита показала, что такое термостатирование является излишним, ибо для устранения магнитных помех необходимо применение суперстабилизатора или спин-стабилизатора, уничтожающего и термический дрейф.

В этом отношении спин-стабилизаторы значительно лучше суперстабилизаторов [18].

Конструкция спектрометра

Полная блок-схема спектрометра приведена на фиг. 1.

Трехфазный ток выпрямляется и стабилизируется при помощи стабилизатора напряжения и стабилизатора тока. Стабилизатор тока сравнивает перепад напряжения на регулируемом сопротивлении сравнения из манганина с напряжением батареи нормальных элементов и обеспечивает стабильность тока порядка 10^{-7}. Высокочастотный мост с датчиком питается от кварцевого генератора. Выходной сигнал усиливается усилителем высокой частоты и детектируется синхронным детектором. Абсорбционный или дисперсионный вид сигнала выбирается регулировкой фазовращателя перед синхронным детектором или при помощи настройки моста. Спектрометр позволяет применять и модуляционный метод снятия спектра. Используется основная линия [19, 20] и синхронное детектирование на низкой частоте. Спектр регистрируется или на экране осциллоскопа ЭНО-1, или самописцем ЭПП-09. Линейная развертка магнитного поля осуществляется генератором развертки осциллоскопа. Максимальная длительность развертки — 43 *сек*.

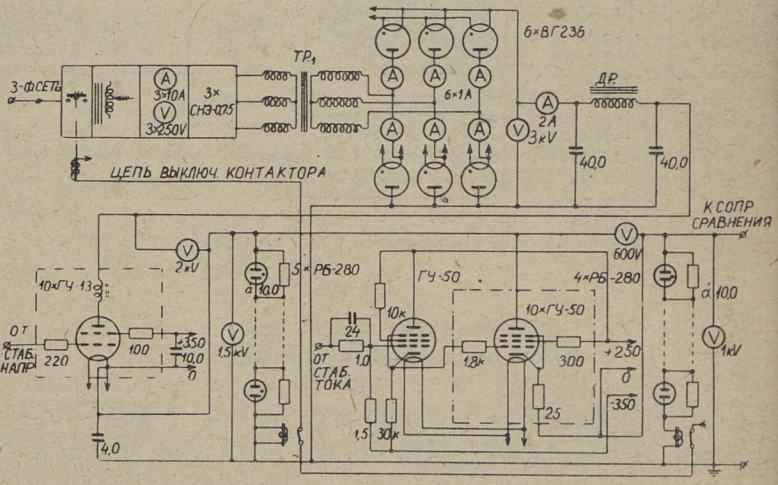


Фиг. 1. Блок-схема спектрометра

Высоковольтный выпрямитель

Схема выпрямителя представлена на рис. 2. Выпрямитель питается от трехфазной сети 3×220 *в*. Сетевое напряжение подается через предохранители на трехфазную группу автотрансформаторов ЛАТР-1 в треугольнике. Три вольтметра и амперметра измеряют соответственно выходное напряжение автотрансформаторов и ток. Через контактор автотрансформаторы связаны с тремя феррорезонансными стабилизаторами СНЭ-0,75. Выходы стабилизаторов соединены в треугольник и питают первичную обмотку высоковольтного трансформатора 400/3000 *в*, 5 *ква*. Обычно применяемое входное напряжение трансформатора 220 *в*. Вторичная обмотка трансформатора питает трехфазный мост из шести газотронов ВГ-236. Мост такого типа обеспечивает высокое выходное напряжение с малой пульсацией повышенной частоты (300 *гц*). Выходное напряжение и ток измеряются перед

фильтром. Фильтр типа «П» из конденсаторов 2×80 *мкф* и дросселя 400 *гн* практически полностью устраняет пульсацию и даже уменьшает влияние резких изменений сетевого напряжения, «—» выпрямителя заземлен, а «+» соединен с вентильными лампами стабилизатора напряжения 10 × ГУ13, включенными параллельно. За стабилизатором напряжения следует стабилизатор тока на 10 × ГУ50, также включенных параллельно. С катодов ГУ50 стабилизованный ток поступает в обмотки электромагнита. Между стабилизаторами напряжения и тока и параллельно магниту подключены мощные разрядники. Весь выпрямитель вмонтирован в отдельный стенд и охлаждается вентиляторами. В основном, охлаждения требуют перегруженные феррорезонансные стабилизаторы.



Фиг. 2. Схема питания магнита

Выпрямитель обеспечивает выходное постоянное напряжение 2300 *в* при токе 0,3 *а* и 1680 *в* при токе 1,50 *а* с сетевым напряжением 220 *в*. Феррорезонансные стабилизаторы перегружаются, если выходной ток выпрямителя превышает 1 *а*. Практически такой ток применяется редко. Выбранный ток в 0,43 *а* не вызывал никакой перегрузки. Выходное напряжение 1,68—2,45 *кв* достаточно для работы стабилизаторов. Пульсация перед фильтром составляет 0,25% с частотой 300 *гц*; после фильтра — 0,0026%. Опыт эксплуатации показал, что фильтр может быть значительно меньше, а феррорезонансные стабилизаторы лишь усиливают резкие толчки сетевого напряжения и создают магнитные помехи. Таким

образом, феррорезонансные стабилизаторы СНЭ-0.75 в стабилизаторах радиоспектроскопов применять не следует. Хорошие электронные стабилизаторы работают без предварительной стабилизации сетевого напряжения.

Стабилизатор напряжения

Стабилизатор напряжения источника питания ЯМР-спектрометра высокой разрешающей силы обычно обеспечивает кратковременную стабильность до 0,001% (10^{-5}) [14, 15]. В зависимости от сопротивления обмотки магнита требуется выходное напряжение 500—2000 *в*. В нашем стабилизаторе для питания стабилизатора тока предусмотрены выходные напряжения от 635 до 870 *в*. Напряжение выбирается в зависимости от требуемого тока. Такие относительно высокие напряжения требуют специальных схем стабилизации. Для управления усилителем стабилизатора желательно использовать полное изменение выходного напряжения. Поэтому во входном каскаде усилителя стабилизатора напряжения часто используется стабилизатор тока. Наинд и Лейтон используют в качестве стабилизатора тока в схеме стабилизатора высокого напряжения телевизионного передатчика пентод [21]. Еще лучше работает система на двойном триоде с положительной обратной связью [22], так как большое усиление ведет к строгому постоянству тока в общем катодном сопротивлении. Соответственно и все изменение выходного напряжения полностью используется для управления стабилизатором. По данным Мак Кензи [22], такой стабилизатор при напряжении 3 *кв* обеспечивает стабильность $\pm 0{,}001\%$ при изменении сетевого напряжения на $\pm 10\%$. Использование положительной обратной связи вообще характерно для современных стабилизаторов [23, 24, 25]. Так как положительная обратная связь существует в стабилизаторе с отрицательной общей обратной связью, то такие системы абсолютно устойчивы. Схемы, в которых для управления усилителем используется только изменение какой-то малой доли общего выходного напряжения, для высоковольтных стабилизаторов, как правильно, менее целесообразны.

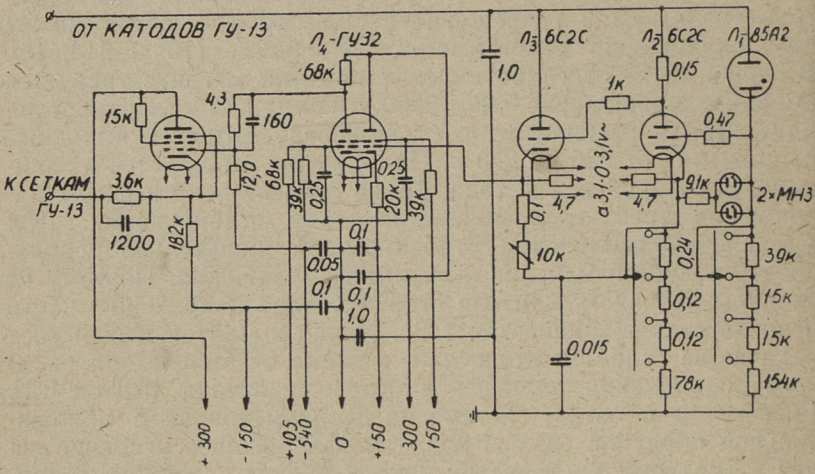
Долговременная стабильность стабилизатора определяется стабильностью опорного напряжения, что достаточно обеспечивается стабилитронами с распыленными молибденовыми электродами. Мы применяем стабилитрон 85А2 со следующими показателями [26]:

температурный коэффициент $\leqslant -0.006 \frac{\%}{°C}$,

дрейф $\begin{cases} \leqslant +0.15\%, \\ \leqslant -0.04\% \end{cases}$

долговечность > 30000 часов.

Скачки напряжения и гистерезис отсутствуют.
Схема стабилизатора представлена на фиг. 3.



Фиг. 3. Стабилизатор напряжения

Стабилизатор может быть переключен на выходные напряжения 635, 710, 795 и 870 *в*. Первые лампы 6С2С образуют каскад с положительной обратной связью. Потенциометром 10 *ком* в цепи катода 6С2С можно регулировать наклон характеристики стабилизации. Наклон может быть положительным, отрицательным (перекомпенсация) и нулевым. Положение потенциометра для оптимальной стабилизации должно теоретически зависеть от выходного напряжения, но практически зависимость отсутствует и одна регулировка пригодна для всех выходных напряжений. Следующие два каскада образуют усилитель постоянного напряжения, выходное напряжение которого управляет выходными лампами ГУ13. Вспомогательный источник питания дает анодное напряжение +350 *в* для питания экранных сеток ГУ13 и анода ГУ50, —150 *в* для питания катода ГУ50, —540 *в* для питания делителя напряжения и все нужные напряжения (+300 *в*, —150 *в*, +150 *в* и —105 *в*) для питания каскада на лампе ГУ32. Все напряжения стабилизированы газовыми стабилитронами.

Характеристика стабилизатора напряжения.

1. Стабильность выходного напряжения после 2-часового прогрева равно $\pm 0{,}003\%$ при изменении сетевого напряжения на $\pm 10\%$ в течение 1 минуты; $< \pm 0{,}001\%$ при изменении сетевого напряжения на $\pm 10\%$ в течение 0,1 *сек*.
2. Дрейф выходного напряжения после 2-часового прогрева $+0{,}0015\%/5$ *мин*.
3. Внутреннее сопротивление стабилизатора 0,5 *ом*.
4. Полный дрейф за время 9-часовой работы, включая прогрев, $\leqslant 0{,}15\%$.

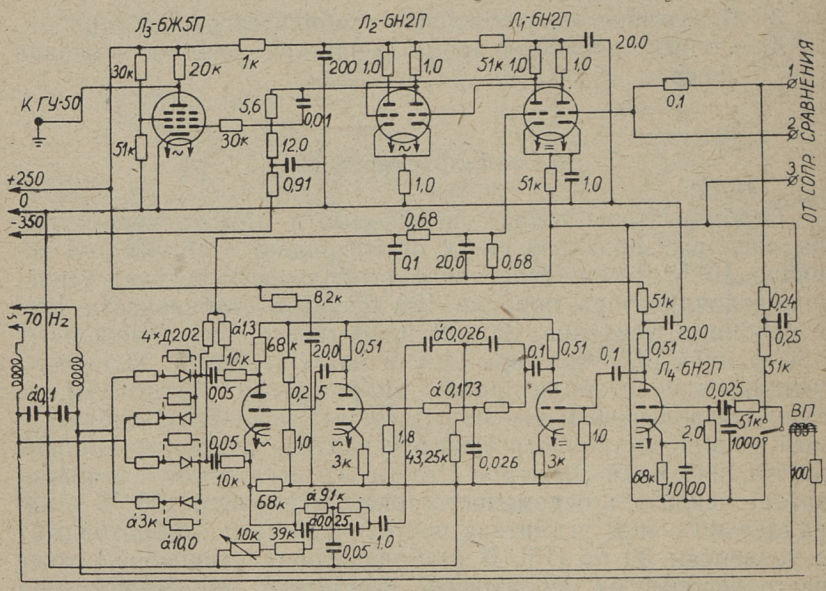
Стабилизатор тока

Стабилизаторы тока, применяемые в ЯМР-спектрометрах высокой разрешающей силы, обеспечивают стабильность порядка 10^{-7}. Достижение такой стабильности требует усиления стабилизатора порядка 120 *дб*. Для стабильности 10^{-8} необходимо усиление 160 *дб* и соответственно заниженный дрейф нуля [27], что практически неосуществимо. Если нуль усилителя не стабилизирован вибраторным усилителем, то нужно использовать два параллельных усилителя: вибраторный — для постоянного тока и усилитель для более высоких частот [28]. Япан Электрон Оптикс Ко использует в стабилизаторе усилитель переменного тока с усилением 100 *дб* и параллельно с ним усилитель постоянного тока (вибраторный) с усилением 80 *дб* [15]. В стабилизаторах напряжения тоже часто используют вибраторные усилители для уменьшения дрейфа нуля [29, 30].

Хотя стабильность магнитного поля 10^{-8} или даже 10^{-9} является необходимой, нет никакого смысла стабилизировать ток магнита так точно. Магнитный шум, наведенный от моторов, трамвайных линий и т. д., а также термический дрейф электромагнита не позволяют достигать большей стабильности, чем 10^{-6} до 10^{-7}, в зависимости от конкретных условий.

Стабилизатор тока должен обеспечить стабильность 10^{-7}. Стабильности 10^{-8} или 10^{-9} достигаются стин-стабилизаторами или суперстабилизатором. Но даже получение долговременной стабильности в 10^{-7} затруднительно, так как дрейф нуля усилителя должен быть ниже 1 *мкв*; манганиновые сопротивления, нормальные элементы и кремниевые стабилитроны имеют температурный коэффициент порядка $10^{-5}/^{\circ}$ С и требуют термостатирования или термической изоляции. Контакты переключателей должны быть очень высокого качества.

Нами сконструирован стабилизатор тока, использующий усилитель постоянного напряжения с вибраторным компенсатором дрейфа нуля. Схема работала очень устойчиво в течение 1 года. Специальный вибратор Таллинского завода КИП оказался после старения стабильным и обеспечил требуемый малый дрейф нуля. Схема стабилизатора приведена на фиг. 4.



Фиг. 4. Стабилизатор тока

Усилитель состоит из усилителя постоянного тока и стабилизирующего усилителя постоянного тока. Усиление всего усилителя для постоянного тока и очень низких частот — 132 *дб*, для частот звукового диапазона и выше — 94 *дб*. Входные каскады обеих усилителей работают в режиме с малым сеточным током; накал осуществляется стабилизованным постоянным током. Усилитель заэкранирован и расположен близко к сопротивлению сравнения и нормальным элементам.

Основной усилитель построен на лампах 6Н2П, работающих в балансной схеме. Дрейф нуля усилителя устраняется вибраторным усилителем, работающим на частоте 71 *гц*. Рабочая частота вибраторного усилителя должна отличаться от частоты сети. Случайные сигналы с частотой 50 *гц*, попадающие на вход усилителя, в таком случае вызывают только биения, которые устраняются фильтром, но не могут быть

причиной дрейфа нуля усилителя. Перед входным каскадом вибраторного усилителя расположен фильтр для частоты 50 *гц*, шума и импульсов переключения. Фильтр построен на полистироловых конденсаторах и качественных сопротивлениях. Усиленный сигнал демодулируется демодулятором на кремниевых диодах и фильтруется. Фильтр должен не только подавить сигнал с частотой 71 *гц* и шум, но и не допустить возникновения фазового сдвига и, соответственно, нестабильности стабилизатора. Резонансная частота языка вибратора — 73 *гц*, поэтому для работы на близких к ней частотах требуется минимальная энергия. Для стабильности требуется расстройка в 2 *гц*.

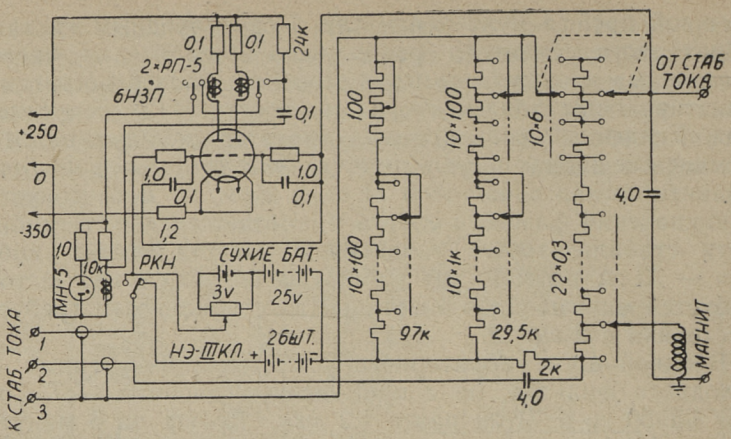
Входной шум вибраторного усилителя, измеренный без выходного фильтра, но с применением двойных — *Т* фильтров на 50 *гц* и 71 *гц* равен 1,2 *мкв*. Дрейф за 5 минут — меньше 1 *мкв*.

Выходная лампа усилителя постоянного тока *ГУ*50 управляет вентильными лампами *10* × *ГУ50*. Усилитель постоянного тока питается от видоизмененного стабилизированного источника *ЭСВ-1М*. Входные каскады и вибратор питаются от специального источника питания.

Сопротивление сравнения

Сопротивление сравнения позволяет установить ток электромагнита в пределах 0,32÷1,55 *а* со скачком 10^{-5}. Для изменения тока в пределах 10^{-6} до 10^{-7} имеется плавная регулировка с потенциометром. Все сопротивления манганиновые искусственно состарены и помещены в масляную баню. Оказалось, что термостатирование масляной бани является излишним. Все переключатели — специальные и высокостабильные. Перепад напряжения на сопротивлении сравнения разделяется в шунте тонкой регулировки на две неравных части. Большая часть перепада напряжения сравнивается с напряжением батареи нормальных элементов. Разность этих напряжений поступает в усилитель постоянного тока как сигнал ошибки. Стабилизатор тока поддерживает сигнал ошибки примерно на уровне собственных шумов усилителя (1—2 *мкв*), чем и достигается кратковременная стабильность тока магнита 10^{-7}. Схема сопротивления сравнения представлена на фиг. 5.

Стабильность тока 10^{-7} достигается только в случае постоянства напряжения нормальных элементов. Все элементы проверены по напряжению и по внутреннему сопротивлению и упакованы в металлический ящик с хорошей термоизоля-



Фиг. 5. Схема сопротивления сравнения и реле

цией. Изоляция обеспечивает изменение температуры элементов меньше чем на 0,01° С за 5 минут.

Нормальные элементы сохраняют стабильность только в отсутствии даже кратковременных перегрузок. Специальное реле (фиг. 5) включает нормальные элементы после достижения нормального режима стабилизатора. Ток через нормальные элементы никогда не превышает 10 *мка*.

Опыт эксплуатации стабилизаторов

Стабилизатор работал почти ежедневно в течение одного года. Все узлы работали без перебоя. Во время наладки стабилизатор напряжения генерировал на высокой частоте. Генерация прекратилась после включения дросселей в цепь анодов ГУ13. Стабилизатор тока показал тенденцию к генерированию на частоте 100 *кгц* с очень малой амплитудой. Генерация прекратилась после включения конденсатора 4 *мкф* 2 *кв* между катодами вентильных ламп ГУ50 и землей.

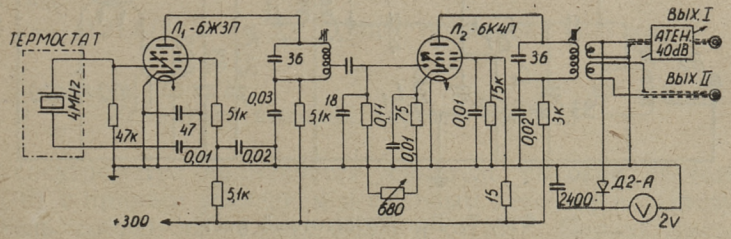
Временная стабильность тока была лучше, чем точность имеющихся потенциометров. В спектре спирта триплет метильной группы и квадруплет—метилена были разделены, соответственно стабильность тока должна быть порядка 10^{-7}. Такую же стабильность обеспечивают и стабилизаторы Вариан и ЯЭОЛ [14, 15]. Стабильность 10^{-8} методами стабилизации постоянного тока, повидимому, никогда не достигалась.

Высокочастотный блок спектрометра

Высокочастотный блок спектрометра приведен на блок-схеме фиг. 1. Спектрометр работает на частоте 20 *Мгц* и вся высокочастотная схема является более-менее стандартной. Высокая частота генерируется кварцевым генератором (фиг. 6) и подается на мост (фиг. 7). Выходной сигнал моста усиливается усилителем высокой частоты (фиг. 8) и детектируется синхронным детектором. Выходной сигнал постоянного тока подается на выходной каскад (фиг. 9). В случае применения метода «боковых полос» [32] используется еще и фазовый детектор. Спектр регистрируется на экране осциллоскопа ЭНО-1 или самописцем ЭПП-09. Развертка поля осуществляется выходными лампами горизонтальной развертки осциллоскопа ЭНО-1.

Кварцевый генератор

Кварцевый генератор работает на лампе *6Ж3П*. Кварц включен между управляющей и экранной сетками в емкостный делитель напряжения и термостатирован с точностью около $\pm 0{,}01°$ С. Частота 4 *Мгц* умножается уже в генераторной лампе на частоту 20 *Мгц* и усиливается в буферном каскаде. Выходной аттенюатор позволяет регулировать амплитуду высокой частоты с интервалами в 10 дб. Тонкая регулировка проверяется по диодному вольтметру. Общий диапазон регулировки — 50 дб.



Фиг. 6. Кварцевый генератор

Основные показатели кварцевого генератора:

1. Температурный коэффициент частоты кварца
$$< 10^{-7} \cdot \frac{1}{°C}.$$
2. Отношение изменения частоты к изменению анодного напряжения
$$2{,}5 \times 10^{-8} \frac{1}{в}.$$

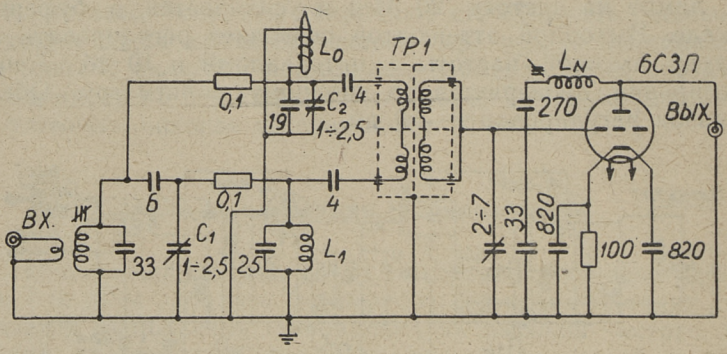
3. Температурный коэффициент частоты монтажа генератора

$$4 \times 10^{-8} \frac{1}{°C}.$$

Кварцевый генератор обеспечивает кратковременную стабильность 2×10^{-8}, что вполне достаточно.

Высокочастотный мост и датчик

Схема моста [33] приведена на фиг. 7. Амплитудное равновесие моста устанавливается триммером C_1. Сопротивления 0,1 *Мом* смонтированы через стенку для развязки и питают соответственно измерительный контур L_0C_2 и компенсационный контур L_1C_3. Фазовое равновесие моста устанавливается триммером C_2. Высокочастотный трансформатор Тр1 соединен с обоими контурами через конденсаторы 4 *пф*. Чем слабее эта связь, тем более независимой является регулировка амплитудного и фазового равновесия. Вторичные обмотки высокочастотного трансформатора образуют индуктивность сеточного контура каскода. Каскод построен на лампах *6С3П* и *6Н15П*.



Фиг. 7. Высокочастотный мост

Основные данные применяемых катушек:

L_0 — ø 7,1 *мм*; 13.5 вит. проволоки ø 0,18 *мм*;
L_1 — ø 7,1 *мм*; 19 вит. проволоки ø 0,23 *мм*;
L_2 — ø 18,7 *мм*; 11 вит. проволоки ø 0,38 *мм*; 2,00 *мкгн*;
L_3 — ø 8,3 *мм*; 21,5 вит. проволоки ø 0,38; 2,21 *мкгн*;
$Q = 110$.

Первичная и вторичная обмотки трансформатора хорошо заэкранированы. Все элементы моста, I ступень каскада и

датчик вмонтированы в одну латунную коробку. Коробка соединена с электромагнитом и взаимное расположение его и датчика может быть отрегулировано в вертикальном и горизонтальном направлении на ±25 *мм*. Микрофонный эффект проявляется слабо; стабильность моста достаточна. Применение фторопластовых триммеров обеспечивает удобство регулировки.

Датчик жестко связан с мостом на расстоянии 20 *см*. Катушка датчика L_0 из немагнитной медной проволоки ø 0.18 *мм* намотана на стеклянную немагнитную трубку Ø 7 *мм*. L_0 имеет 13,5 витков и индуктивность 1,80 *мкгн*. Индуктивность держателя датчика 0,06 *мкгн*. В приемной катушке на тефлоновых подшипниках вращается немагнитная ампула ø 5 *мм* с исследуемым веществом. Катушка датчика вмонтирована в латунную коробку из немагнитной латуни Л62 с внешними размерами 15,5×50×55 *мм*. Воздушная турбинка из плексигласа установлена на коробке. На щеках датчика симметрично по отношению к приемной катушке расположены катушки развертки, катушки низкочастотной модуляции и токовые шиммы по Бенуа [34]. Внутренние катушки этих шиммов являются шиммами Примаса [19].

Основные параметры применяемых катушек.

Катушка модуляции: Ø 41/35 *мм*, 2×350 вит., проволока Ø 0,08.

Катушка развертки: ø 33/27 *мм*, 2×350 вит., проволока ø 0.08 *мм*.

Токовые шиммы: I. — Ø 37,5/35 *мм*, 2×100 вит., проволока ø 0.06 *мм*.

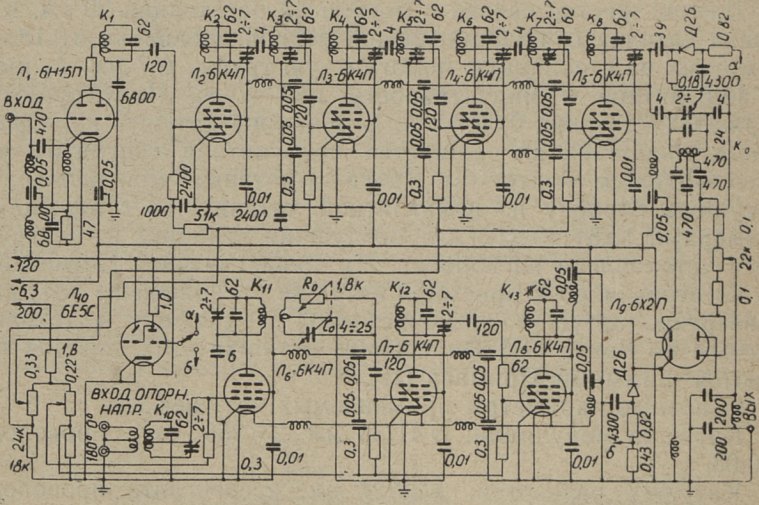
II. — Ø 21.6/21.2 *мм* 2×20 вит., проволока 0.06 *мм*.

Усилитель высокой частоты 20 *Мгц*

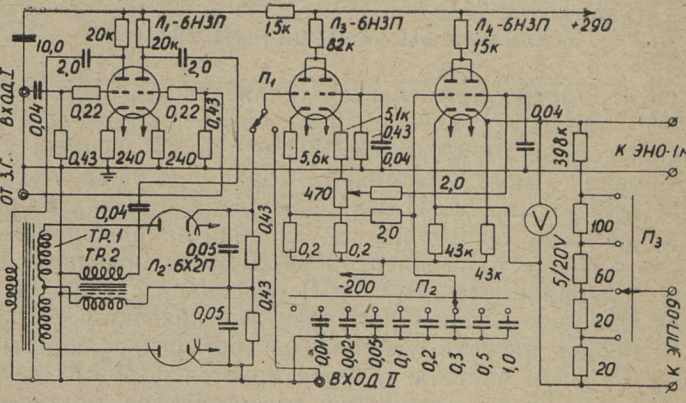
В спектрометре применяется усилитель высокой частоты (фиг. 8) с прямым усилением и фазовым детектором. Предусилитель собран на лампах 6С3П и 6Н15П. Первая лампа вмонтирована в мост с датчиком, вторая — в усилитель высокой частоты. Лампа 6С3П нейтрализована, так как в противном случае из-за значительного усиления напряжения первой лампы в каскоде применяемого типа могут возникать паразитные колебания. Лампа 6Н15П соединена с выводом контура K_1 для предотвращения паразитных колебаний всего каскада. Высокая частота усиливается четырехкаскадным усилителем высокой частоты и детектируется фазовым детектором ($Л_9$). Опорное напряжение для детектора поступает от канала опорного напряжения с фазовращателем ($Л_6$, $Л_7$, $Л_8$).

Индикатор ($Л_{10}$) указывает уровень выходного напряжения и позволяет избегать перегрузки усилителя.

Усиление усилителя высокой частоты 120 дб. Ширина полосы пропускания (до 0.7) 50 *кгц*. Максимальное выходное напряжение **2** *в*.



Фиг. 8. Усилитель прямого усиления 20 *Мгц*



Фиг. 9. Выходной каскад с фазовым детектором

Выходной каскад (фиг. 9) применяется или отдельно, или с фазовым детектором. Фазовый детектор низкой частоты требуется в случае применения метода «боковых полос», так как выходной сигнал фазового детектора усилителя высокой частоты в случае модуляции магнитного поля является переменным.

Фазовый детектор сконструирован в соответствии с требованиями высокой линейности [35]. Опорное напряжение детектора поступает от модуляционного генератора.

В случае работы без модуляции применяют только выходной катодный повторитель с регулируемой постоянной времени. Катодный повторитель имеет выход для осциллоскопа ЭНО-1 и отдельный выход для самописца ЭПП-09 с регулятором чувствительности.

Осциллоскоп

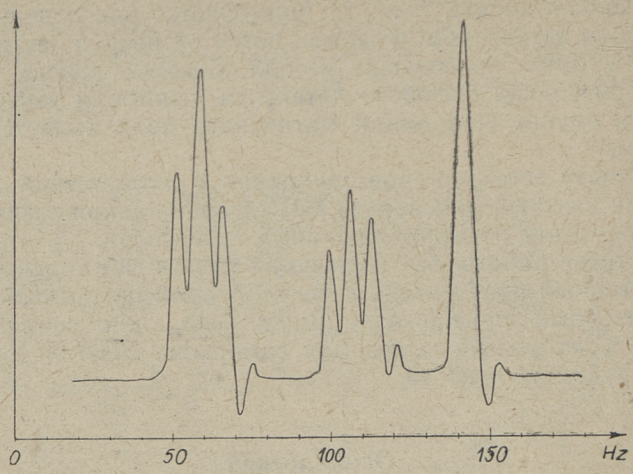
В спектрометре применяется осциллоскоп ЭНО-1, обладающий длительным послесвечением экрана. Самая длинная развертка в 12 *сек* недостаточна для снятия спектров, поэтому заменой конденсаторов добавлен еще один диапазон развертки в 44 *сек*. Ток для питания катушек развертки поступает от катодов выходных ламп генератора развертки. Максимальная сила пилообразного тока 2 *ма*.

Методика эксперимента

Спектрометр конструктивно оформлен в виде 3-х частей: магнита, консоля с высокочастотной аппаратурой и источника питания (в соседней комнате). Для получения сжатого воздуха применяли компрессор холодильника ЗИЛ. После прогрева в течение 1 часа регулировали ток шиммов для получения максимальной разрешающей силы и снимали спектры с регистрацией на экране осциллоскопа и самописцем. Применяли цилиндрические ампулы ЯЭОЛ диаметром 5 *мм*. Обычная скорость вращения образца — 3000÷4000 *об/мин*. В случае хорошей регулировки тока шиммов вращение лишь незначительно улучшало разрешение.

Спектр подкисленного этилового спирта приведен на фиг. 10.

Относительная ширина на полувысоте центральной линии метильного триплета $2.5 \cdot 10^{-7}$, ширина гидроксильной линии $2{,}9 \cdot 10^{-7}$. Разрешение ограничивается главным образом несовершенством электромагнита. Практически не всегда удается



Фиг. 10. Спектр подкисленного этилового спирта

получить разрешение $2{,}5 \cdot 10^{-7}$. Магнитные помехи, индуцированные моторами, феррорезонансными стабилизаторами, лабораторными автотрансформаторами и т. д. во время включения и выключения могут искажать спектр. Поэтому рекомендуется последовательно снимать 5—10 спектров. Достигнутое разрешение достаточно для исследования химических сдвигов и сверхтонкой структуры в спектрах многих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Arnold. Phys. Rev., 102, 106 (1956).
2. H. Primas, Hs. H. Günthard. Helv. Phys. Acta, 30, 315 (1957).
3. J. B. Leane, R. E. Richards, T. P. Schaefer. J. Sci. Instr., 36, 230 (1959).
4. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, R. E. Mc Clure. Rev. Sci. Instr., 24, 644 (1953).
5. В. Ф. Быстров, Л. Л. Декабрун, Ю. Н. Кильянов, А. У. Степанянц, Э. З. Утянская. ПТЭ, 6, 1, 122 (1961).
6. Ю. Ю. Самитов. ПТЭ, 6, 5, 100 (1961).
7. R. Keuning. Rev. Sci. Instr., 31, 839 (1960).
8. Trüb, Täuber & Co. Zürich.
9. Mullard Ltd. London.
10. Perkin-Elmer. Norwalk, Connecticut.
11. H. S. Sommers, P. R. Weiss, W. Halpern. Rev. Sci. Instr., 22, 612 (1951).

12. К. В. Владимирский, Б. А. Лабзов. ПТЭ, 6, 4, 59 (1961).
13. B. B. Baker, L. W. Burd. Rev. Sci. Instr., 28, 313 (1957).
14. Varian Associates. Palo Alto, California.
15. Japan Electron Optics Co. Tokyo.
16. H. J. M. Fitches, J. L. Williams. Arch. des Sci., 13, fasc. spec., 555 (1960).
17. Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 51.
18. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис, Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 59.
19. H. Primas. Helv. Phys. Acta, 31, 17 (1958).
20. L. Wegmann, G. Camponovo. Archives des Sciences, 11, fasc. spec., 198 (1958).
21. E. A. Nind, E. McP. Leyton. PIEE, 98, Part III, 442 (1951).
22. R. B. Mc Kenzie. PIEE, 101, Part II, 59 (1954).
23. M. Pacak. Slaboproudy Obzor, 18, 9 (1957).
24. C. Billington, E. Chakanovskis. Electr. Eng., 29, 374 (1957).
25. C. Billington, E. Chakanovskis. Electr. Eng., 30, 210 (1958).
26. F. A. Benson. Voltage-Stabilised Supplies. Mac Donald, London (1957).
27. H. Primas, R. Arndt, R. Ernst. Zeitschr. für Instr., 68, 8 (1960).
28. B. S. T. Buckerfield. PIEE, 99, Part II, 497 (1952).
29. W. P. Ernst. Electronics, 27, 168 (1954).
30. A. W. Vance, C. C. Schumard. Electronics, 24, 109 (1951).
31. П. Корн, Т. Корн. Электронные моделирующие устройства. ИЛ, 1955.
32. H. Primas. Helv. Phys. Acta, 31, 17 (1958).
33. G. E. Pake. J. Chem. Phys., 16, 327 (1948).
34. H. Benoit, M. Sauzade. Arch. des Sci., 11. fasc. spec. 131 (1958).
35. R. Chidambaram, S. Krishnan. Electr. Eng., 31, 613 (1959).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

ИЗГОТОВЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНН

При исследовании работы хроматографических колонн для разделения углеводородных газов появляется необходимость в чистых газах. Методы получения углеводородных газов исследовались во II половине прошлого века. Выбор наилучших методов синтеза требует специального исследования, так как имеющиеся предписания стары, а новые оригинальные работы часто отсутствуют. Мы синтезировали все наиболее важные углеводородные газы и определяли полный состав полученного газа. Исходные реактивы (обычно «ч») использовали без очистки. Анализ газов произведен на газовом хроматографе УХ-1.

Синтез углеводородных газов

Метан CH_4

1а) В 100 *мл* диэтилового эфира, высушенного натрием, растворили $^1/_3$ от 35,3 *г* иодистого метила, прибавили 9,6 *г* высушенных магниевых стружек и 10 *мг* иода. Реакция начиналась после легкого нагревания на микрогорелке. После бурной реакции прибавили остальные $^2/_3$ иодистого метила и провели 2-часовое кипячение на водяной бане. Реакция проводилась в колбе 500 *мл*, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Полученный раствор соединения Гриньяра разлагали водой, а выделившийся газ пропускали через конц. H_2SO_4 [1].

1б) В железной реторте нагревали на газовой горелке смесь из 150 *г* ацетата натрия и 400 *г* натронной извести. Полученный газ пропускали через конц. H_2SO_4, 20% водный раствор KOH и над CuO при 200° С [2].

Этан C_2H_6.

2а) Из иодистого этила изготовили раствор соединения Гриньяра (см. 1 а), применяя 100 *мл* эфира для $^1/_4$ моля иодистого алкила и $^1/_2$ моля магния. Раствор соединения Гриньяра разлагали водой, газ пропускали через конц. H_2SO_4.

2б) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали в 100 *мл* этилового спирта 5 *г* порошка *Zn*, прибавляя постепенно 60 *г* иодистого этила. Газ пропускали через конц. H_2SO_4 [3].

Пропан C_3H_8

3а) Из иодистого изопропила изготовили раствор соединения Гриньяра и разложили водой. Газ пропускали через конц. H_2SO_4.

3б) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали в 100 *мл* этилового спирта 5 *г* порошка *Zn*, прибавляя постоянно 60 *г* иодистого *н*-пропила. Газ пропускали через конц. H_2SO_4 [3].

н-Бутан C_4H_{10}.

4а) Из иодистого *н*-бутила изготовили раствор соединения Гриньяра и разложили водой. Газ пропускали через конц. H_2SO_4.

4б) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали в 100 *мл* этилового спирта 5 *г* порошка *Zn*, прибавляя постепенно 60 *г* иодистого *н*-бутила. Газ пропускали через конц. H_2SO_4.

Изобутан C_4H_{10}.

5) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали в 100 *г* изопропилового спирта 5 *г* порошка *Zn*, прибавляя постепенно 100 *г* иодистого изобутила. Газ пропускали через конц. H_2SO_4 [4]. В случае применения бромистого изобутила выход газа был незначителен.

Этилен C_2H_4.

6) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали 25 *г* этилового спирта и 150 *г* конц. H_2SO_4 до 160—170° С. При температуре 160° С прибавляли постепенно смесь из 1 части этилового спирта и 2 частей конц. H_2SO_4. Газ пропускали через конц. H_2SO_4 и натронную известь [5, 6, 7].

Пропилен C_3H_6.

7) В колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, нагревали конц. H_3PO_4 до 210° С, постепенно прибавляя изопропиловый спирт. Газ пропускали через 20% водный раствор *KOH* [8].

Бутилен-1 C_4H_8.

8) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали раствор 20 *г* *KOH* в 60 *г* этилового спирта, постепенно при-

бавляя 60 *г* иодистого *н*-бутила. Газ пропускали через 20% водный раствор *KOH* [9, 10].

Изобутилен C_4H_8.

9) В колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, нагревали раствор 22 *г* *KOH* в 90 *г* этилового спирта до 90—100° С. Постепенно прибавляли 35 *г* иодистого изобутила. Газ пропускали через 20% водный раствор *KOH* [11].

Бутилен-2 цис и транс C_4H_8.

10) Пары *н*-бутилового спирта пропускали при температуре 250—280° С через фарфоровую трубку, наполненную пемзой пропитанной конц. H_3PO_4. Пары спирта и воды конденсировали в водяном холодильнике, газ пропускали через 20% водный раствор *KOH* [12].

Ацетилен C_2H_2

11) В стеклянный цилиндр с 180 *мл* 10% раствора сахара положили стеклянный цилиндр меньшего диаметра, наполненный карбидом кальция. Из верхнего конца цилиндра выводили ацетилен и пропусками через солянокислый раствор $HgCl_2$, конц. HNO_3 с прибавкой $CuSO_4$ и 10% водный раствор *NaOH* [2].

Метилацетилен (аллилен) C_3H_4.

12) В колбе, снабженной обратным холодильником, осторожно нагревали смесь 48 *г* сухого ксилола и 12 *г* 1,1,2,2-тетрахлорпропана с металлическим натрием. Газ собирали без дополнительной очистки [13].

Этилацетилен C_4H_6.

13) В колбе, снабженной обратным холодильником, нагревали твердый *KOH*, постепенно прибавляя 2,2-дихлорбутан. Газ собирали через теплую воду без дополнительной очистки [5].

Аллен C_3H_4.

14) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали 25 *г* твердого *KOH* и 50 *г* этилового спирта, постепенно прибавляя 30 *г* хлористого аллила. Газ собирали без дополнительной очистки [14]. В случае применения бромистого аллила выход газа уменьшался.

Окись углерода.

15) В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревали конц. H_2SO_4 до температуры 120—150°С, постепенно прибавляя 85% муравьиной кислоты. Газ пропускали через 20% водный раствор *KOH* [2].

Состав углеводородоных газов (объёмные %) Таблица 1

	C_1		C_2			C_3				C_4						C_5
	CO_2	Метан	Этан	Этилен	Ацетилен	Пропан	Пропилен	Метилацетилен	Аллен	*н*-Бутан	Изобутан	1-Бутилен	2-Бутилен-транс	2-Бутилен-цис	Изобутилен	
Метан 1а		100														
1б		75	25													
Этан 2а	1,3		96,4	2,3												
2б			64	9,1						26,9						
Пропан 3а			0,6			99,4										
3б			1,3			98,7										
н-Бутан 4а			0,6							99,4						
4б			1,3							97,8	0,9					
Изобутан 5			0,4			5,5				1,1	93					
Этилен 6				100												
Пропилен 7				1,3			92,1				6,6					
Бутилен-1 8												91,2	6,3	2,5		
Изобутилен 9				0,5		0,8	2,2			0,9	1,3				94,3	
Бутилен-2 10	2,0		0,4	0,4		1,1	2,4				14,6		10,5	14,5	54,1	3,1
Ацетилен 11			2,6	7,4	89,8			0,2								
Метилацетилен 12				5,0				95,0								
Аллен 14			2,5	1,8	1,9				89,3		4,5					

Из таблицы 1 следует, что:

а) наилучшим методом для синтеза насыщенных газообразных углеводородов является разложение соединений Гриньяра водой;

б) восстановление иодистых алкилов цинком сопровождается реакцией Вурца, поэтому метод является целесообразным только начиная с пропана. Выход газа из иодистых алкилов больше, чем из бромистых или хлористых;

в) для синтеза олефинов из алкилхалидов целесообразно применять иодиды (за исключением аллена, где лучше исходить из хлористого аллила);

г) для синтеза транс- и цис-2-бутилена хорошие методы отсутствуют.

Специальные хлорированные углеводороды, требуемые для синтеза высших ацетиленов, были легко синтетизированы классическими методами.

Газы собирали через воду в измерительные колбы емкостью 250 *мл*. Колбы закрывали пробками от пенициллиновых бутылок и для лучшей герметичности горла колб заполнялись водой. В некоторых случаях в колбы вводили еще 10 *г* ртути, что полностью покрыло пробку и обеспечило достаточную герметичность. Из таких колб легко брать газовые пробы медицинским шприцом, вводя одновременно равный объем воды. Газы сохраняются в таких колбах без существенного уменьшения концентрации около 3 лет. Изменение температуры колб больше $\pm$ 15° С нежелательно.

Анализ углеводородных газов

Полный анализ смеси газов требует применения трех и более колонн. Мы применяли комплект из 4 колонн, который обеспечил полный и быстрый анализ всех смесей. Конечно, выбор колонн может быть и иным. Вместо угля можно применять молекулярные сита, вместо тетралина — модифицированный силикагель и т. д.

1. Активированны йуголь СКТ 0,16—0,40 *мм* (длина 4 *м* ⌀ 6 *мм*). Колонна активирована в потоке водорода при температуре 300° $\div$ 400° С.

Газ-носитель водород, 45 *мл/мин*, 20° С, входное давление 1,2 *ат*, выходное давление 0,08 *ат*.

Времена выхода:

1. *He* 270 *сек*
2. $O_2 + Ar$ 348 *сек*

3.	N_2	370 *сек*
4.	CO	600 *сек*
5.	CH_4	25 *мин*
6.	CO_2	100 *мин*
7.	C_2H_6	>4 *час*

Эффективность колонны 2000 *теор. тарелок.*

Применяется для разделения He, $O_2 + Ar$, N_2, CO и CH_4. Обеспечивает разделение O_2 и N_2.

2. Тетралин с примесью 5% ди-изоамилфталата и 1% диметилформамида на порошке диатомитового кирпича 0,16—0,40 *мм*, 30 *г* жидкости на 100 *г* порошка. Длина колонны 7,5 *м*, ∅ 6 *мм*.

Газ-носитель водород, 51 *мл/мин*, 20° С, входное давление 1,4 *ат*, выходное давление 0,14 *ат*.

Времена выхода:

1.	He, O_2, N_2, CO, CH_4	120 *сек*
2.	CO_2	150 *сек*
3.	C_2H_4	165 *сек*
4.	C_2H_6	180 *сек*
5.	C_2H_2	195 *сек*
6.	C_3H_8	400 *сек*
7.	C_3H_6	432 *сек*
8.	изо-C_4H_{10}	13,5 *мин*
9.	*н*-C_4H_{10}	22 *мин*
10.	изо-C_4H_8 + + 1-C_4H_8	22,5 *мин*
11.	2-C_4H_8-транс	30 *мин*
12.	2-C_4H_8-цис	34 *мин*

Эффективность колонны 5100 *теор. тарелок.*

Применяется для разделения CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2, C_3H_8 и C_3H_6. Перечисленные газы разделяются полностью; колонна может быть применена для разделения всех газов до C_5. Силикагель АСК разделяет легкие газы C_2/C_3 так же хорошо, но не применим для разделения газов C_4/C_5 из-за очень долгих времен выхода и меньшей разделяющей способности.

3. Декалин на порошке прокаленного (500° С) трепеля 0,16—0,40 *мм*, 7 *г* декалина на 93 *г* трепеля. Длина колонны 7,5 *м*, ∅ 6 *мм*.

Газ-носитель водород, 52 *мл/мин*, входное давление 1,6 *ат*, выходное давление 0,24 *ат*.

Времена выхода:

1.	He, O_2, N_2, CO, CH_4	132 *сек*
2.	$C_2H_4 + C_2H_6$	150 *сек*

3. C_3H_8 8 *мин*
4. C_3H_6 9,7 *мин*
5. изо-C_4H_{10} 17,5 *мин*
6. *н*-C_4H_{10} + C_4H_8-1 27 *мин*
7. изо-C_4H_8 31 *мин*
8. 2-C_4H_8-транс 37,5 *мин*
9. 2-C_4H_8-цис 42 *мин*

Эффективность колонны 1900 *теор. тарелок.*

Применяется для полного разделения 1-бутена и изобутена.

Для разделения других газов колонна не подходит.

4. Для быстрого разделения газов от C_2 до C_5 возможно успешное применение самых различных колонн. Мы получили полное разделение C_2, C_3H_6, C_3H_8, изо-C_4H_{10}, *н*-C_4H_{10}, изо-C_4H_8 + C_4H_8-1, C_4H_8-2 транс и цис на колоннах со следующими жидкими фазами на диатомитовом кирпиче 0,16—0,40 *мм*:

Таблица 2

Характеристики колонн

№	Жидкая фаза	Отношение	Продолжительность анализа, в *мин*[1]	Эффективность в *теор. тарелках*[2]
1	Ацетонилацетон	40/100	12,3	1300
2.	Диизоамилфталат	30/100	9	800
3.	Вератрол	20/100	7,5	4500
4.	Метилацетофенон	20/100	7,7	5000
5.	Дифенилсулфид	20/100	7,7	4000

[1] Время выхода *н*-бутана при 20° С и скорости водорода 50 *мл/мин*
[2] Длина колонны 7,5 *м*, ∅ 6 *мм*

Интересно, что применяемые редко вератрол, метилацетофенон и дифенилсулфид оказались даже лучше, чем «стандартные» ацетонилацетон и диизоамилфталат. Последовательность выхода углеводородных газов для колонн 3, 4 и 5 одинакова.

Выбранные колонны применяются как стандартные в комплекте хроматографа УХ-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bauer, H. Mall. Die Organische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig, 1960.
2. К. Вейганд. Методы эксперимента в органичекой химии I. ИЛ, Москва, 1949.
3. O. Maass, C. H. Wirght. J. Am. Chem. Soc., 43, 1098 (1921).
4. W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 30, 142 (1908).
5. Beilstein, Prager, Jacobson. Organische Chemie I. Berlin, 1918.
6. Erlenmeyer, Bunte. Ann., 168, 64 (1873).
7. Erlenmeyer, Bunte, Ann., 192, 244 (1878).
8. Newth, J. Chem. Soc., 79, 917.
9. C. C. Coffin, O. Maass, J. Am. Chem. Soc., 50, 1428 (1928).
10. A. Lieben. Ann., 158, 164 (1871).
11. I. V. Nef. Ann., 309, 136 (1899).
12. C. C. Coffin, O. Maass, J. Am. Chem. Soc., 50, 1429 (1928).
13. G. Borsche, R. Fittig. Ann., 133, 119 (1865).
14. Vaubel. Ber. 24, 1685.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Э. Т. Липпмаа

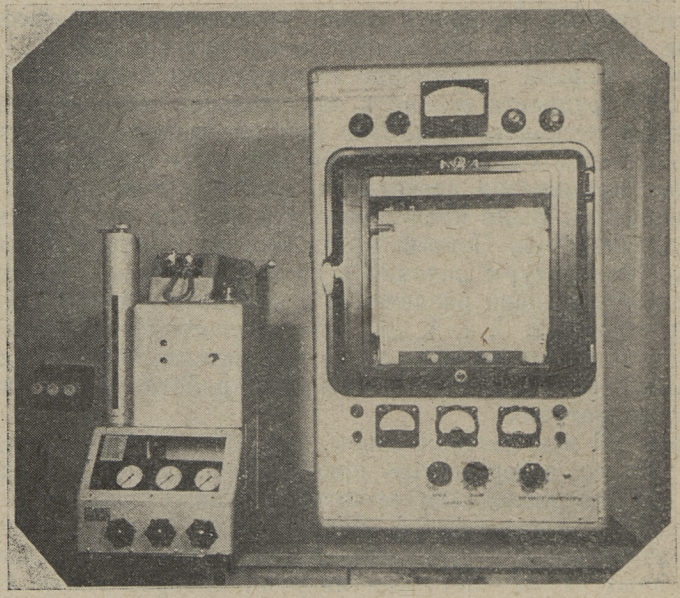
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ

Анализы методом газовой хроматографии обычно выполняются на колонне при температуре, равной примерно средней точке кипения пробы. Для проб с очень широким интервалом температур кипения или с очень сложным составом такие методы не применимы. Одна колонна не может одновременно успешно разделять очень низкокипящие и высококипящие соединения, или одновременно углеводороды и двухатомные фенолы с примерно одинаковыми пределами кипения. Эту трудность можно в значительной мере преодолеть, выполняя несколько анализов при различных температурах и различными колоннами. Такая методика требует одновременного применения нескольких приборов или многих навесок вещества. Было предложено два метода для устранения этих затруднений. Первый метод состоит в медленном повышении температуры колонки в процессе анализа, что приводит к росту степени разделения и получению пиков одинаковой формы [1, 2, 3, 4, 5, 18]. Вместо этого можно применять и газовую хроматографию в две или несколько стадий с различными колоннами, которые иногда работают при различных температурах.

Грин [6] использовал очень простой прибор последнего типа. Более совершенные приборы использовали Лихтенфелс [7] для разделения легкого бензина, Симонс [8] — для разделения углеводородов, Гаррисон [9] — для разделения галоидпроизводных углеводородов и Херн [10] для анализа выхлопных газов. Часто комбинируют адсорбционные колонны и колонны для газо-жидкостной хроматографии [12, 13, 14, 15, 16]. Газовые хроматографы с несколькими колоннами выпускаются промышленностью [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24,

25, 26]. Многие из этих конструкций состоят из двух или трех почти самостоятельных приборов с отдельными детекторами и самописцами [22, 24], но иногда имеется только один детектор и система переключения колонн с кранами [21] или мембранными клапанами [8].

Лабораторный универсальный хроматограф должен полностью разделять самые сложные смеси органических соединений, давая возможность идентификации каждого пика и иметь более широкий диапазон применения. Из огромного числа возможных решений нами выбрана конструкция с двумя переключаемыми термостатированными колоннами и одним детектором. Применение двух колонн значительно увеличивает разделительную способность прибора и дает возможность ориентировочной идентификации соединений при использовании одной полярной и одной неполярной колонны [8, 27]. Смеси с очень широкими пределами кипения могут быть разделены без трудностей. Для большей компактности прибора используется только один детектор и один самописец. Совершенно однозначная идентификация разделенных соединений трудна и требует обязательного применения спек-



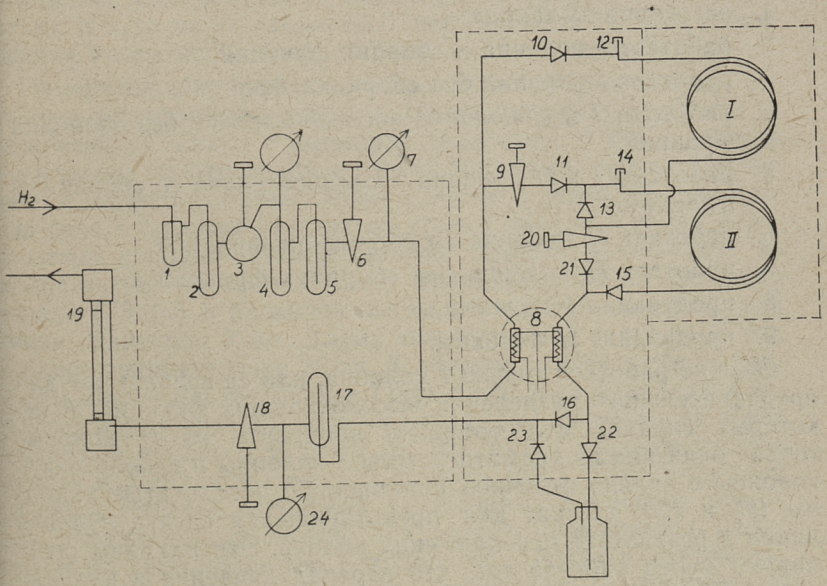
Фиг. 1. Газовый хроматограф:

тральных методов, в частности ультрафиолетовой и инфракрасной спектрометрии, ядерного резонанса и колориметрических реакций в видимой области спектра. Следовательно, нужны достаточно большие навески, от 1 до 50 *мг*, соответственно, колонны диаметром не менее 6 *мм* и детекторы, которые не разрушают вещества. Поэтому мы использовали катарометр с вольфрамовыми спиралями и предусмотрели возможность собирания отдельных фракций (пиков) для дальнейшего анализа. Ионизационные детекторы и капиллярные колонны применимы лишь тогда, когда состав смеси в какой-то мере известен заранее.

Конструкция газового хроматографа

Газовый хроматограф состоит из двух блоков — анализатора и электронного блока.

Анализатор содержит термостат для двух плоских спиралевидных колонн, систему переключения колонн, детектор, регулятор потока газа и расходомер газа. Общая схема потока газа представлена на фиг. 2.



Фиг. 2. Схема потока газа в газовом хроматографе:

1 — индикатор расхода газа; 2 и 5 — фильтры; 3 — редуктор низкого давления; 4 — сушитель; 6, 9, 18 и 20 — игольчатые клапаны; 7 и 24 — манометры; 8 — катарометр; 10, 11, 13, 15, 16, 21, 22, 23 — мембранные клапаны; 12, 14 — испарители (дозаторы); 17 — сборник конденсата; 19 — расходомер газа с мыльной водой

Газ-носитель (гелий или водород) проходит через индикатор расхода газа (*1*) и фильтр (*2*). Давление газа дополнительно регулируется редуктором низкого давления (*3*). Газ осушения на $CaCl_2$ (*4*), фильтруется (*5*), проходит игольчатый клапан (*6*), детектор (*8*) и направляется в *I* или *II* колонну в зависимости от того, какой из мембранных клапанов (*10* и *11*) открыт. В случае последовательной работы колонн газ проходит клапан (*10*), дозатор (*12*), *I* колонну, клапан (*13*), дозатор (*14*), *II* колонну, клапан (*15*), детектор (*18*), клапан (*16*), сборник конденсата (*17*), игольчатый клапан (*18*) и расходомер с мыльной водой (*19*). В случае работы только *I* колонны клапан (*13*) закрыт и газ направляется в детектор через игольчатый клапан (*20*) и клапан (*21*). Если используется только *II* колонна, то клапан (*10*) закрыт и газ проходит игольчатый клапан (*9*) и клапан (*11*). При всех описанных режимах в системе сборника фракций клапан (*16*) обычно открыт, а клапаны (*22* и *23*) закрыты. В момент выхода пика, требующего идентификации, клапан (*16*) закрывают и клапаны (*22* и *23*) открывают. Все переключения могут быть сделаны во время работы одновременно, при помощи одного рычага. Всего имеется 9 положений:

1. все клапаны закрыты,
2. работает *I* колонна и сборник фракций,
3. работает *I* колонна без сборника фракций,
4. работают *I* и *II* колонна последовательно без сборника фракций,
5. работают *I* и *II* колонна последовательно со сборником фракций.
6. работает *II* колонна со сборником фракций,
7. работает *II* колонна без сборника фракций,
8. продувание *I* колонны,
9. продувание *II* колонны.

Обычно работает только *I* колонна, или ее используют для предварительного разделения высококипящих фракций. В некоторых случаях целесообразно направить во *II* колонну только один пик из хроматограммы *I* колонны и использовать колонны с сильно отличной полярностью. Игольчатые клапаны (*9*) и (*20*) служат для предотвращения сдвига нулевой линии в результате переключения колонн. Эти клапаны регулируют перед работой так, что перепад давления в клапане (*9*) равняется перепаду давления в *I* колонне, а перепад давления в клапане (*20*) — перепаду давления во *II* колонне. Давление у входа и выхода колонн измеряется манометрами (*7*) и (*24*).

Мембранные клапаны системы переключения и элементы катарометра вмонтированы в один латунный блок, который имеет сильную термическую связь с термостатом колонн и термостатируется вместе с термостатом. Латунным блоком соединены также впускные отверстия (дозаторы) обеих колонн и сборник фракций. Термостат состоит из толстой термостатированной алюминиевой пластинки. Колонны прижимаются к пластинке термоизоляционными крышками. Температура пластинки измеряется платиновым термометром сопротивления, который является датчиком электронного регулятора температуры, и ртутным термометром.

Своеобразная форма термостата выбрана для обеспечения взрывобезопасности. Термостат не имеет свободного воздушного пространства и возможность взрыва гремучего газа исключается.

Максимальная рабочая температура определяется теплостойкостью материалов, в частности латуни, меди, бронзы и свинца. Длительная работа при температуре выше 210° С запрещена.

Мембранные клапаны имеют обычную конструкцию [11]. Мембраны изготовлены из бериллиевой бронзы, корпусы из латуни и конусы из закаленной нержавеющей стали. Уплотняющие поверхности требуют тщательной шлифовки.

Измерительные датчики катарометра изготовлены как отдельные детекторные элементы. Цилиндрические элементы из нержавеющей стали с внешним диаметром 6 *мм* и длиной 55 *мм* имеют на одном конце резьбу М10 для монтажа. Применяемые детекторы прямоточные и имеют 4 отверстия для прохода газа в боковых стенках на уровне начала и конца измерительной спирали. Измерительная спираль изготовлена из вольфрамовой проволоки ВА-3 диаметром 30 *мк* (диаметр спирали 175 *мк*) и расположена во внутреннем шлифованном канале диаметром 3 *мм*. Длина вольфрамовой спирали 25 *мм*, холодное сопротивление 26 *ом*. К концам ее электрически приварены никелевые проволоки. Одна проволока припаяна к закрытому концу детекторного элемента, другая выведена через стеклянный изолятор типа ИСШ. Все пайки сделаны чистым свинцом или сплавом свинца и серебра (3%). Температурный ход сопротивления отдельных детекторных элементов может быть неодинаков. Элементы для одного катарометра выбираются по сопротивлению в холодном и горячем состоянии. Максимальная чувствительность избранных элементов по Портеру [11] достигает 2000, но в практической работе чаще всего применяется режим, обеспечивающий чувствительность 100 ÷ 200.

Характеристики катарометра сходны с характеристиками детекторов, выпускаемых фирмой Гоу-Мак [28], в особенности в случае применения гелия как газа-носителя.

Таблица 1

Характеристики детекторных элементов

	Ток через один детекторный элемент в *ма*, вызывающий увеличение сопротивления до 150% и 200%						
	150%			200%			
Газ-носитель	H_2	*He*	Воздух	H_2	*He*	Воздух	H_2
Температура катарометра °С	20	20	20	20	20	20	220
Ток, *ма*	241	163	91	325	211	150	272

Измерительные элементы включены в мост Уитстона. Для питания моста используется стабилизированный выпрямитель, позволяющий использовать ток до 0,4 *а* [29] или до 0,6 *а* [30]. Хроматограмма регистрируется самописцем ЭПП-17М с чувствительностью 1, 5, 25 или 125 *мв*. Ток и равновесие моста регулируются грубыми и тонкими регуляторами.

Термостат хроматографа имеет два нагревательных элемента, один — для нагревательной пластинки колонн, и другой — для блока переключения. Обе части имеют хорошую термическую связь. Температура измеряется платиновым термометром сопротивления ЭТП и регулируется электронным регулятором непрерывного действия [30]. Регуляторы прерывистого действия не могут быть использованы, так как вызывают колебания нулевой линии. Нагреватель состоит из двух частей, соединенных последовательно. Соотношение сопротивлений 2: 1 выбрано так, что температура детекторов и системы переключения на 5—10° С выше температуры колонн. Этим избегают конденсации жидкой фазы колонн в детекторах. Регулятор температуры обеспечивает постоянство температуры колонн с точностью $\pm 0{,}6$° С. После прогрева дрейф нулевой линии незначительный. На основе описанного хроматографа [31] разработана промышленная конструкция, которая выпускается Таллинским заводом измерительных приборов как универсальный лабораторный хроматограф УХ-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Griffiths, D. James, C. Phillips. Analyst, 77, 897 (1952).
2. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. ДАН СССР, 116, 986 (1957).
3. Е. В. Вагин, А. А. Жуховицкий. ДАН СССР, 94, 273 (1954).
4. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, ЖФХ, 28, 1901 (1954).
5. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. А. Соколов. ДАН СССР, 88, 859 (1953).
6. S. W. Green. Vapour Phase Chromatography (ed. D. H. Desty), p. 388, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
7. D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burrow, N. D. Coggeshall. Anal. Chem., 28, (1956).
8. M. C. Simmons, L. R. Snyder. Anal. Chem., 30, 32 (1958).
9. Г. Гаррисон, П. Найм, Р. Келли, М. Хес. Газовая хроматография, стр. 202, ИЛ, 1961.
10. Р. Херн, Дж. Чейс, К. Хьюз. Газовая хроматография, стр. 368, ИЛ, 1961.
11. R. Kaiser. Gaschromatographie, Geest und Portig, Leipzig, 1960.
12. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский. Химия и технология топлива, № 8, 18 (1956).
13. В. А. Соколов, Т. Г. Андроникашвили, Л. П. Кузьмина, В. П. Шишкова. Химия и технология топлива и масел, № 10, 62 (1957).
14. J. J. Madison. Anal. Chem., 30, 1859 (1958).
15. Н. М. Туркельтауб, Н. В. Поршнева, О. А. Канчеева. Зав. Лаб. № 6, 735 (1956).
16. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий. Зав. Лаб., № 9, 1120 (1957).
17. Е. П. Фесенко, А. А. Дацкевич, В. Р. Андерс. Газовая хроматография, стр. 26. Изд. АН СССР, 1960.
18. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. Там же, стр. 107.
19. П. А. Фроловский. Там же, стр. 204.
20. А. А. Дацкевич, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. Там же, стр. 213.
21. А. И. Тарасов, Н. И. Лулова, Н. А. Кудрявцева, Е. И. Земскова. Там же, стр. 268.
22. G. K. Ashbury, A. J. Davies, J. W. Drinkwater. Anal. Chem., 29, 918 (1957).
23. Hallikainen-Shell. Berkeley, California.
24. Perkin-Elmer Co. Norwalk, Connecticut.
25. Wheelco Instrument Co. Toronto, Montreal.
26. Shimadzu Seisakusho Ltd., Tokyo.
27. J. S. Lewis, H. W. Patton, W. J. Kaye. Anal. Chem., 28, 1370 (1956).
28. Gow-Mac Instrument Co. New Jersey, Anal. Chem., 31, 99A (1959).
29. А. Ю. Сюгис, Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 129.
30. А. Ю. Сюгис, Э. Т. Липпмаа, Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 117.
31. Э. Т. Липпмаа. Удостоверение о регистрации № 18862 от 18 мая 1960 года.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Ю. Сюгис, Э. Т. Липпмаа

ЭЛЕКТРОННАЯ СХЕМА УНИВЕРСАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ХРОМАТОГРАФА

Электронная схема разработанного хроматографа [1] состоит из двух частей: из источника питания моста со всеми регуляторами и электронного регулятора температуры непрерывного действия. Обе части и самописец смонтированы в отдельный электронный блок и соединены с анализирующим блоком кабелями.

Конструкция источника питания моста

Источник питания работает с нагрузочным трансформатором и обеспечивает хорошую стабильность. Стабильность выходного напряжения лучше стабильности свинцового аккумулятора, также иногда применяемого для питания моста катарометра [2]. Источники питания с нагрузочным трансформатором часто применяют в стабилизаторах низкого напряжения с большим выходным током, например, в стабилизаторах накального напряжения [3] и в газовых хроматографах [4]. Единственный недостаток подобных стабилизаторов малое быстродействие. Быстрые скачки сетевого напряжения влияют на выходное напряжение, хотя среднее значение последнего и поддерживается строго постоянным. Поэтому в промышленных районах, где колебания сетевого напряжения значительные, следует применять полупроводниковые стабилизаторы с мощными транзисторами [5], которые действуют мгновенно. Схема источника питания представлена на фиг. 1.

Входное напряжение стабилизатора подается от трансформатора в выпрямитель через первичную обмотку нагрузочного трансформатора. Выходное напряжение выпрямителя фильтруется П-фильтром и подается на сетку одной половины

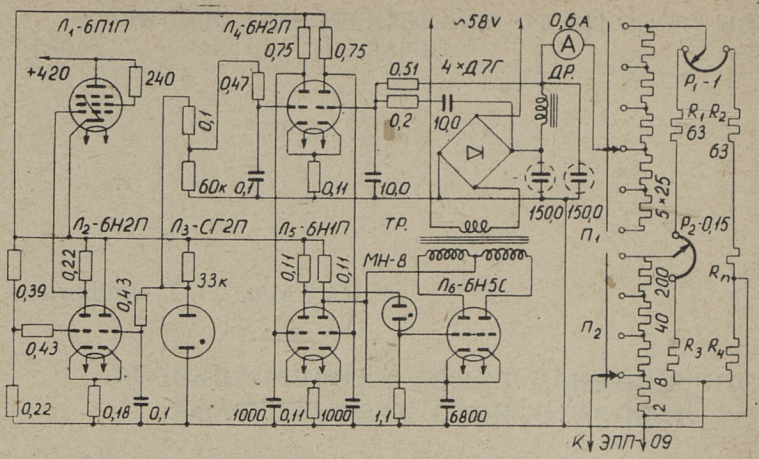


Рис. 1. Источник питания катарометра

первой лампы усилителя постоянного напряжения, где сравнивается с напряжением от стабилизатора СГ2П, которое подается от делителя напряжения на сетку другой половины первой лампы усилителя. Сигнал ошибки усиливается двухкаскадным усилителем и подается на лампу 6Н5С, анод которой питается от вторичной (высоковольтной) обмотки нагрузочного трансформатора. Перепад напряжения на первичной обмотке этого трансформатора зависит от нагрузки, которая в свою очередь зависит от величины выходного напряжения стабилизатора. Усилитель питается от отдельного простого стабилизатора анодного напряжения.

Характеристика стабилизатора:

выходное напряжение +40 *в*,
выходной ток 0,1 до 0,8 *а*,
нормальный максимальный выходной ток 0,6 *а*,
напряжение перед выпрямителем 58 *в*,
сетевое напряжение 160 ÷ 240 *в*,
изменение выходного напряжения при изменении сетевого напряжения на ±10% ±0,08%,
коэффициент стабилизации для постоянного тока 130,
граничная частота стабилизации 0,9 *гц*,
коэффициент стабилизации для частоты более 0,9 *гц* 1,
внутреннее сопротивление 0,15 *ом*,
дрейф после часового прогрева 0,08%/*час*,
пульсация выходного тока 2,8%.

Приведенные характеристики показывают, что достигается хорошая стабильность. Пульсация 2,8% еще не вызывает нечувствительности самописца.

Конструкция электронного регулятора температуры

Применяевый термостат без воздушного пространства с контактной передачей тепла на колонны быстро реагирует на изменение мощности нагрева. Такой термостат может быть термостатирован только регулятором непрерывного действия. Регулятор прерывистого действия вызвал бы малые периодические изменения температуры колонн и детекторов. Малые колебания температуры колонн не имеют значения, но изменение температуры детекторов вызывает сдвиг нулевой линии хроматограммы. Регуляторы прерывистого действия дают хорошие результаты только в случае применения воздушного термостата, где имеется значительная инерция в передаче тепла.

Регулятор температуры изменяет силу тока через нагреватели термостата и блока переключения. Последовательно с нагревателями с общим сопротивлением 27 *ом* соединено сопротивление 10,5 *ом*, которое примерно 10 раз в секунду закорачивается через селеновый (германиевый) выпрямитель на время, определяемое температурой платинового термометра. Эффективная величина дополнительного сопротивления оказывается такой, что обеспечивается нужная температура термостата. Напряжение, подаваемое на нагреватели и дополнительное сопротивление, переключается двенадцатью ступенями и может быть выбрано в диапазоне от 32,5 *в* до 115 *в*. Так как закорачивание происходит 10 раз в секунду, то получается непрерывное регулирование. Для уменьшения времени прогрева имеется дополнительный нагреватель, который выключается при достижении нужной температуры.

Платиновый термометр сопротивления имеет тесный термический контакт с нагревателем. В случае плохого контакта работа регулятора сильно ухудшается и появляются периодические колебания температуры термостата. Термометр включен в мост из манганиновых сопротивлений. Мост может быть уравновешен при температуре термометра от 50 до 210° С и имеет грубую и тонкую плавную регулировку.

Питание моста осуществляется переменным напряжением 8 *в*. Выходное напряжение моста усиливается двойным триодом и ограничивается ограничителем на германиевых диодах. Напряжение от ограничителя усиливается и подается в фазовый детектор вместе с опорным напряжением. Выходное на-

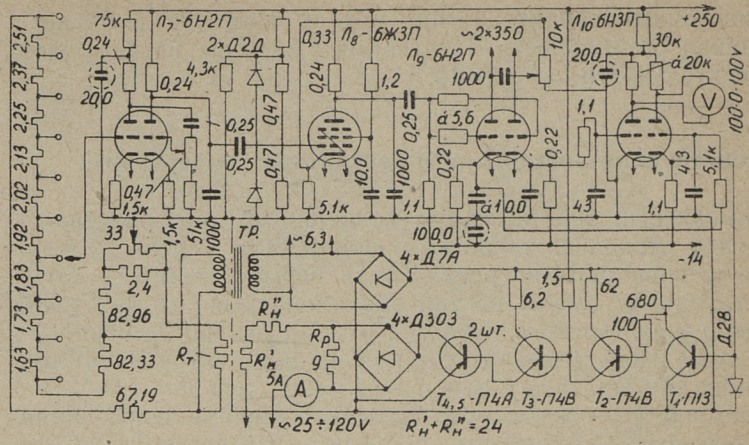


Рис. 2. Электронный регулятор температуры непрерывного действия

пряжение фазового детектора является мерой неравновесия моста и управляет относительной длительностью периодов мультивибратора на лампе *6Н3П*. Импульсы от мультивибратора усиливаются усилителем на транзисторах. Выходные транзисторы *П4А* работают в ключевом режиме и определяют эффективную величину добавочного сопротивления, включенного последовательно с нагревателями.

Регулятор температуры позволяет поддерживать температуру термостата с точностью $\pm 0{,}5^\circ$ С в течение длительного времени. Интенсивность регулирования около 420 $\frac{вт}{^\circ C}$. Точность регулирования является достаточной и чрезмерного дрейфа нулевой линии хроматограммы после прогрева не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Т. Липпмаа. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 109.
2. Griffin & George. Alperton, Middlesex.
3. W. P. Ernst. Electronics, 27, 1, 168 (1954).
4. W. Donner. Electronics, 30, 164 (1957).
5. А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 129.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

П. О. Луйга, Э. Т. Липпмаа

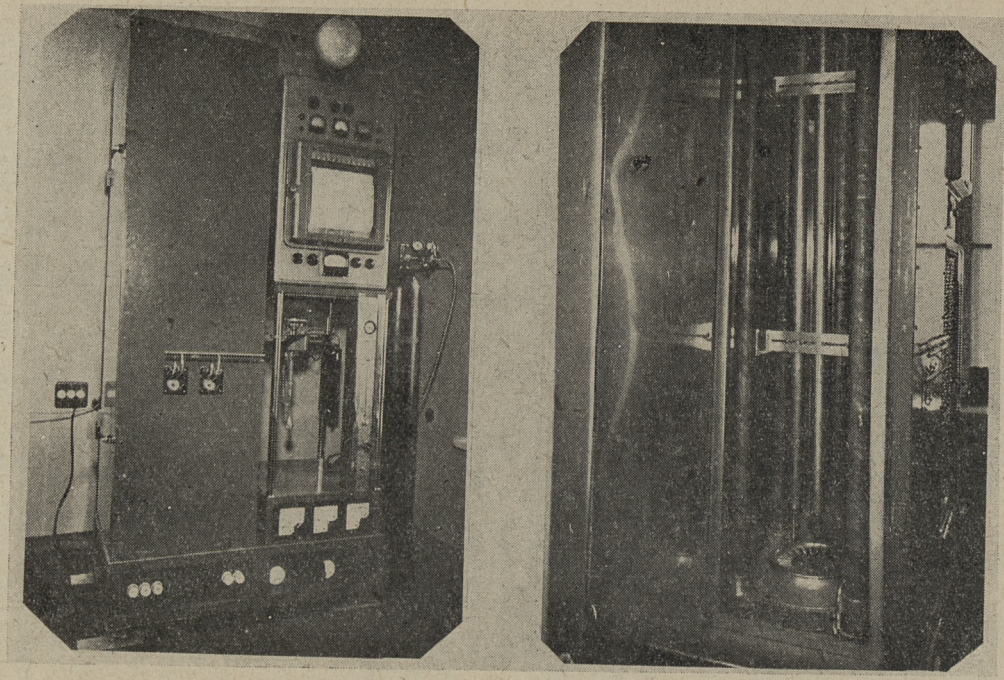
ПРЕПАРАТИВНЫЙ ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ

Сложные спектры ядерного магнитного резонанса протонов, а также инфракрасные и ультрафиолетовые спектры могут быть однозначно интерпретированы только тогда, когда снят спектр совершенно чистого вещества.

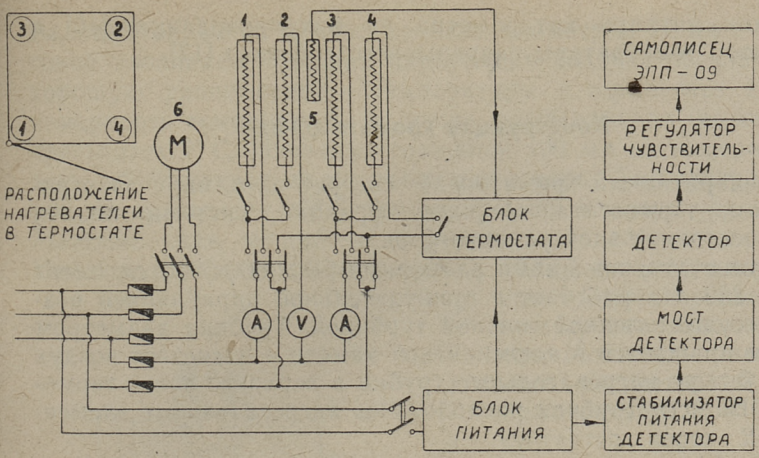
Маленькие примеси других соединений могут искажать спектр исследуемого вещества простым наложением другого, неизвестного спектра, образованием молекулярных комплексов или каталитическими влияниями. Первые два затруднения особенно ярко наблюдаются в ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра, а каталитические эффекты проявляются больше в спектрах ЯМР [1]. Иногда важные теоретические вопросы не могут быть решены из-за сомнений относительно чистоты препарата (вопрос бирадикального характера углеводорода Чичибабина [2]). Удивительно, с каким хладнокровием иногда заявляют, что некоторые пики в ЯМР — спектре протонов «наверняка зависят от присутствия примеси»!

Получение совершенно чистых органических соединений — сложная задача. Из-за недостаточной эффективности ректификационные и кристаллизационные методы дают только практически чистые препараты, которые могут иметь и маркировку *чда* и *хч;* если требуется исключительная чистота, применяют такие специальные методы синтеза, где опасные примеси вообще не могут образоваться. Так синтезируют ароматические углеводороды для выращивания монокристаллов.

Методы газовой хроматографии имеют разделительную способность, намного превышающую эффективность любого другого метода. Относительно легко достигается чистота 99,99%, достаточная даже для ультрафиолетовой области. Единственный недостаток газовой хроматографии — неболь-



Фиг. 1. Слева общий вид хроматографа, справа внутренний вид термостата



Фиг. 2. Электрическая схема

1, 2, 3 и 4 — нагреватели; 5 — термометр сопротивления; 6 — эл. двигатель для турбины

шая пропускная способность. Для разделения нескольких десятков грамм вещества требуется относительно большая установка. Препаративную газовую хроматографию впервые применяли Джеймс и Филлипс [3, 4, 5, 6].

Метод получил дальнейшее развитие в работах Уайтхема [7], Коватса, Симона и Хеилброннера [8] и Кирклапда [9]. В настоящее время препаративная газовая хроматография применяется широко, а хроматографы выпускаются промышленностью [10]. Разработаны автоматические приборы [11]. Многие узлы препаративных хроматографов хорошо проработаны; общая теория хроматографических процессов применима и для препаративной хроматографии. Вопросы оптимальной конструкции колонн требуют дальнейшего изучения, так как выводы отдельных исследователей явно противоречивы [12, 13, 14]. Для конденсации паров разделенных соединений обычно применяется глубокое охлаждение, хотя иногда используют и сухой лед, и охлаждающие смеси [15].

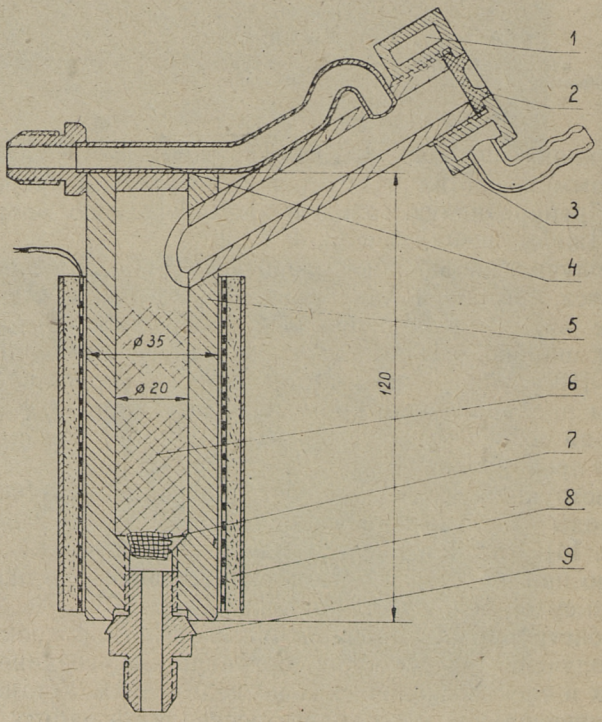
Нами сконструирован препаративный газовый хроматограф для получения сверхчистых органических соединений, необходимых в спектроскопических исследованиях. Установка является универсальной и позволяет исследовать работу различных типов колонн и детекторов. Все основные детали изготовлены из нержавеющей стали и алюминия и могут работать при температуре до 300° С. Электронная схема хроматографа аналогична схеме хроматографа УХ-1. Применяется

источник питания катарометра на полупроводниках [16] и регулятор температуры непрерывного действия [17].

Конструкция хроматографа

Препаративный хроматограф состоит из рамы с электромотором, термостата, сборника фракций, системы подачи газа-носителя и электронного блока.

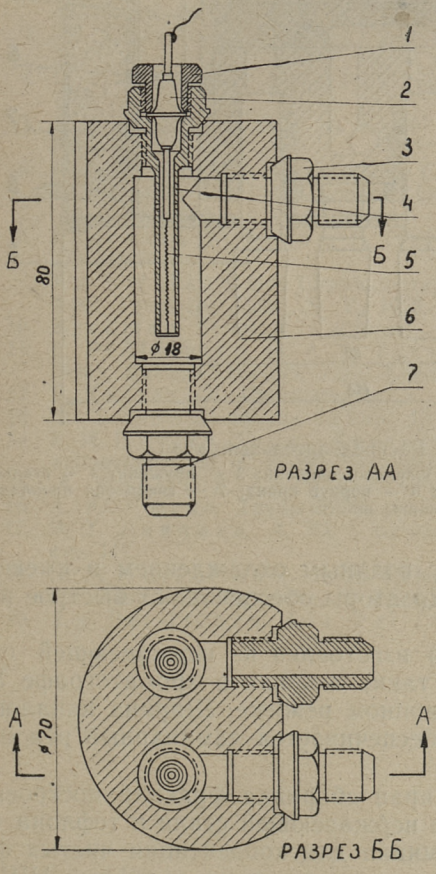
Термостат с внешними размерами $60 \times 60 \times 210$ *см* имеет объем 280 *л* и работает с принудительной циркуляцией воздуха, осуществленной мощной турбиной. Турбина диаметром 350 *мм* вращается в алюминиевой камере и нагнетает воздух через четыре нагревательные трубки в верхнюю часть термостата. Во всех трубках расположены нагревательные элемен-



Фиг. 3. Испаритель

1 — канавка для водяного охлаждения; 2 резиновая пробка; 3 — колпак; 4 — трубка для газа-носителя; 5 — корпус испарителя; 6 — шарики из нержавеющей стали; 7 — сетка из нержавеющей стали; 8 — нагреватель; 9 — соединительный штуцер

ты, намотанные на медных трубках диаметром 18 *мм* с асбестовой изоляцией. Мощная циркуляция воздуха обеспечивает хорошую равномерность температуры в термостате. Неравномерность температуры в месте расположения колонн не превышает 2° С. Изоляция толщиной 100 *мм* из минеральной ваты обеспечивает малые тепловые потери. Температура стенок не превышает 35° С при внутренней температуре 300° С. Максимальная мощность нагревательных элементов 4 *квт*. Имеется возможность регулировки общей мощности со скачком 0,5 *квт* переключением нагревательных элементов. Мощность электронного регулятора 0,5 *квт*. Температура 300° С достигается через 2 часа после включения. Температура термостата измеряется ртутным термометром и регулируется при помощи платинового термометра сопротивления. Электрическая схема хроматографа представлена на фиг. 2.

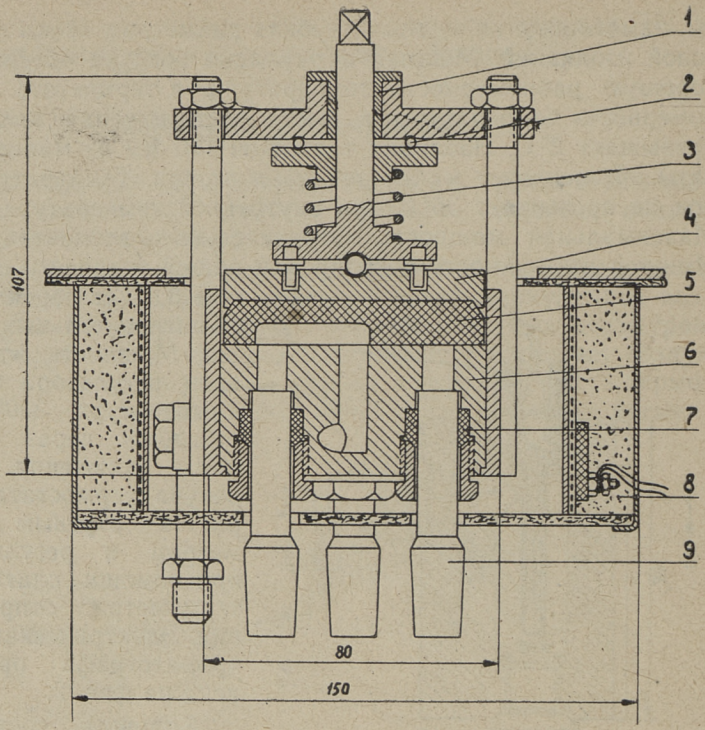


Фиг. 4. Катарометр

1 — гайка; 2 — стеклянный изолятор; 3 — соединительный штуцер; 4 — корпус ячейки; 5 — вольфрамовая спираль; 6 — корпус катарометра; 7 — соединительный штуцер

Колонны составлены из секций, длиной 1,6 *м* каждая. Диаметр колонн может быть выбран в зависимости от требуемой производительности. Имеются колонны с диаметром 42, 33 и 18 *мм*. Максимальная длина колонны диаметром 42 *мм* — 24 *м*. Колонны изготовлены из нержавеющей стали 1Х18Н9Т или из латуни Л62 и соединены U-образными трубками.

Дозаторы (фиг. 3) предусмотрены для подачи разделяемой смеси медицинским шприцем через резиновую пробку от



Фиг. 5. Распределительный кран

1 — бронзовая втулка; 2 — шарикоподшипник; 3 — пружина; 4 — стальной диск; 5 — тефлоновый диск; 6 — корпус крана; 7 — свинцовая прокладка; 8 — нагреватель; 9 — стеклянные шлифы

бутылки пенициллина с водяным охлаждением и имеют дополнительный нагрев. Дозаторы обеспечивают быстрое и точное испарение смеси.

Катарометр (фиг. 4) изготовлен из нержавеющей стали. Детекторные элементы такие же, как в хроматографе УХ-1, но работают в диффузионном режиме. Ширина каналов катарометра такая, что обеспечивается ламинарный режим течения газа.

Распределительный кран сборника фракций построен по Аткинсону и Тюи [11] из нержавеющей стали и тефлона (фиг. 5). Охлаждаемые приемники для конденсации чистых фракций соединяются с краном нормальными шлифами НШ 14,5. Кран имеет отдельный нагреватель и термостатируется простым терморегулятором с контактным термометром.

Разработанный хроматограф используется для разделения углеводородов. Газожидкостные колонны для разделения

легких углеводородов имеют наполнение из порошка диатомитового кирпича 0,25—0,5 *мм*, пропитанного дибутилфталатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lösche. Kerninduktion. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957.
2. Д. Ингрaм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. ИЛ Москва, 1961.
3. D. H. James, C. S. G. Phillips. J. Chem. Soc. (London), 1953, 1600.
4. D. H. James, C. S. G. Phillips. J. Chem. Soc. (London), 1954, 1066.
5. J. H. Griffiths, S. C. G. Phillips. J. Chem. Soc. (London), 1954, 3446.
6. A. J. P. Martin. Vapor Phase Chromatography. Ed. D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
7. B. T. Whitham, ibid., p. 194.
8. E. Kovats, W. Simon, E. Heilbronner. Helv. Chim. Acta 41, 275 (1958).
9. J. J. Kirkland. Gas Chromatography. Ed. Coates, Noebels, Fagerson, Acad. Press Inc. Publ., N. Y., 1958.
10. Beckman. Fullerton, California.
11. E. P. Atkinson, G. A. P. Tuey. Gas Chromatography. Ed. D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ., London, 1958.
12. R. Kaiser. Gas-Chromatographie. Geest & Portig, Leipzig, 1960.
13. E. Bayer. Chemische Technik, 13, 500, (1961).
14. F. H. Huyten, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders. Gas Chromatography. Ed. R. P. W. Scott, Butterworths Sci. Publ., London, 1960.
15. A. Wehrli, E. Kovats. J. of Chrom., 3, 313 (1960).
16. А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 129.
17. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 117.
18. N. M. Turkeltaub, A. A. Schuchowitzki. Fortschrittberichte zur Gas-Chromatographie. S. 7, Akademie-Verlag, Berlin, 1951.
19. Lu Pei-tschan, Lju Pei-fan, U-Chuei-fan. Ibid, S. 95.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Ю. Сюгис

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ

Точные генераторы, усилители и многие другие электронные приборы очень чувствительны к изменениям анодного и накального напряжения. Обычные источники питания, имеющие нестабильность выходного напряжения порядка 0,1% со значительной пульсацией и нестабилизированное накальное напряжение непригодны для питания таких приборов. В случае приборов с сильно нелинейными характеристиками требуется постоянное накальное напряжение, так как переменное напряжение промодулировало бы усиливаемый или генерируемый сигнал. Применение аккумуляторов неудобно, а иногда и недопустимо из-за кислотных паров. Стабильность аккумулятора часто недостаточна.

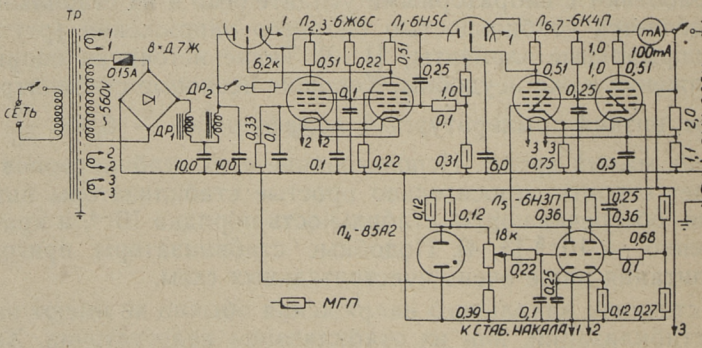
Самые стабильные электронные стабилизаторы напряжения работают с вибраторными усилителями и их стабильность определяется стабильностью опорного напряжения (ртутные или нормальные элементы) [1, 2]. Такие источники опорного напряжения тоже неудобны. Хорошие неоновые стабилитроны имеют низкий температурный коэффициент — 0,006 $\frac{\%}{°C}$ [3] и очень малый дрейф. Использование этих стабилитронов позволяет строить относительно простые стабилизаторы напряжения, обеспечивающие стабильность порядка 10^{-4}, а кратковременно — 10^{-5} [3, 4]. Подобные стабилизаторы пригодны для питания даже очень чувствительных схем.

Источники накального напряжения обычно не имеют никакой стабилизации, или их стабилизация недостаточна. Хорошие стабилизаторы встречаются редко [1]. Появление мощных транзисторов дало возможность построения достаточно простых источников накального напряжения, стабильность которых превышает стабильность аккумуляторов [5]. Такие стабилизаторы могут быть применены и для других целей, например, для питания катарометра газового хроматографа.

Нами сконструирован специальный источник стабильного анодного и накального напряжения для питания лабораторных электронных приборов и источник питания катарометра лабораторного газового хроматографа. Стабилизаторы низковольтных источников построены на транзисторах.

Стабилизатор анодного напряжения

Схема (фиг. 1) построена, исходя из требований малого дрейфа и особенно малой пульсации выходного напряжения. Для защиты выходного напряжения от резких и глубоких толчков напряжения сети применена двухступенчатая схема стабилизатора. Предварительный стабилизатор имеет один балансный каскад усиления на лампах $Л_2$ и $Л_3$ и в качестве вентильной лампы — один триод лампы $Л_1$. Вторая ступень стабилизатора имеет два балансных каскада усиления (лампы $Л_5$, $Л_6$ и $Л_7$) и в качестве вентильной лампы другой триод лампы $Л_1$. Накал первого каскада усиления (лампа $Л_5$) питается постоянным током от стабилизатора накального напряжения, а потенциал накалов второго каскада усиления фиксирован относительно их катодов около — 50 *в*. Это уменьшает пульсацию и изменение выходного напряжения. Опорное напряжение для обоих стабилизаторов снимается со стабилитрона $Л_4$ и регулируется потенциометром 0,12 *мгом*, который позволяет в небольших пределах изменить выходное напряжение.



Фиг. 1. Стабилизатор анодного напряжения

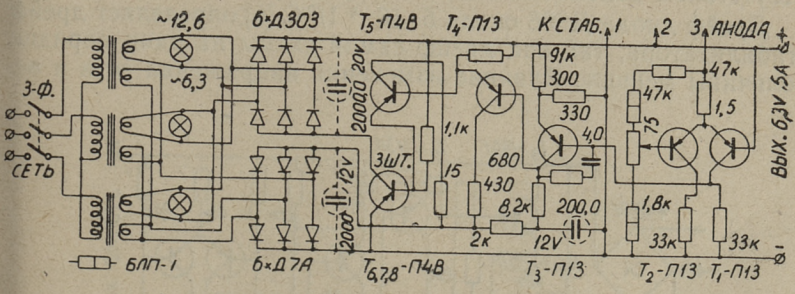
Дрейф схемы второй ступени стабилизатора после часового прогрева $+5 \cdot 10^{-5}$ 1/°С или $1 \cdot 10^{-4}$ за час, а дрейф стабилитрона имеет тот же порядок, но с обратным знаком; дрейф

выходного напряжения меньше $1 \cdot 10^{-4}$ за час. При изменении напряжения сети на 10% изменение выходного напряжения $1 \cdot 10^{-4}$, а рабочая область — от 160 до 240 *в*.

Изменение сетевого напряжения влияет на выходное напряжение главным образом через нестабилизированные накалы ламп $Л_6$ и $Л_7$. При быстрых колебаниях сетевого напряжения изменения в выходном напряжении значительно меньше, чем $1 \cdot 10^{-4}$. При изменении нагрузки 0—100% изменение напряжения выхода $3 \cdot 10^{-3}$, а пульсация $2 \cdot 10^{-6}$ (или около 200 *мкв. эфф.*) с частотой 50 *гц*. При нагрузках $70 \div 100$ *ма* следует включить сопротивление 6,8 *ком* параллельно первой вентильной лампе, что очень незначительно ($< 1 \cdot 10^{-5}$) влияет на выходное напряжение.

Стабилизатор накального напряжения

Стабилизатор накального напряжения (фиг. 2) состоит из основного и вспомогательного выпрямителей по схеме трехфазного моста и собственно стабилизатора. Первая ступень усилителя для уменьшения дрейфа — балансная и построена на транзисторах T_1 и T_2. На базу T_2 подается опорное напряжение от анодного стабилизатора через потенциометр 75 *ом*, которое служит для регулировки выходного напряжения. Далее следуют 3 каскада усиления (транзисторы T_3, T_4 и T_5) и выходная вентильная ступень на транзисторах $T_6 \div T_8$. Цепочка 1 *мкф* — 680 *ом* от коллектора на базу транзистора T_3 уменьшает усиление на частотах, где возможно самовозбуждение за счет частотного предела транзисторов П4.



Фиг. 2. Стабилизатор накального напряжения

Дрейф схемы после 10-минутного прогрева $-3 \cdot 10^{-5}$ 1/°C или $1 \cdot 10^{-4}$ за час. При изменении напряжения сети на 10% изменение выходного напряжения $-2{,}5 \cdot 10^{-4}$, а рабочая

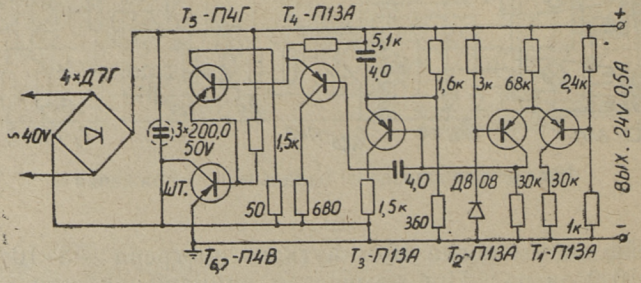
область — от 140 до 240 *в*. При изменении нагрузки от 0 до 100% изменение напряжения выхода $2 \cdot 10^{-2}$, а пульсация при трехфазном питании $1 \cdot 10^{-4}$; при однофазном питании пульсация — $1 \cdot 10^{-3}$ (или около 2,5 *мв эфф.*) с частотой 100 *гц*. При трехфазном питании стабилизатор дает ток на выходе 5 *а* и не требует конденсаторов после выпрямителей (отмеченных на фиг. 2 пунктиром). Стабилизатор может быть использован и с однофазным питанием. В этом случае включение конденсаторов после выпрямителей обязательно и максимальный ток на выходе ограничивается 2 *а*.

Выходные вентильные транзисторы должны выбираться для параллельной работы по одинаковому базовому напряжению при максимальном для схемы токе коллектора. Равенства коэффициентов усиления по току не требуется. Конструктивно выходные транзисторы для охлаждения укреплены на зачерненном листе алюминия толщиной 5 *мм* и площадью 15 *дм*^{2}. Все транзисторы расположены в центре листа близко друг к другу, во избежание возникновения разности температур между ними. Расположение параллельно работающих транзисторов на отдельных или термически слабо вязанных охладителях недопустимо, ибо ведет к тому, что один транзистор берет на себя всю нагрузку.

Источник питания детекторов хроматографа

Схема (фиг. 3) стабилизатора аналогична стабилизатору накала и отличается только использованием диода Д808 для получения опорного напряжения (на базу транзистора T_2) и отсутствием вспомогательного выпрямителя.

Дрейф диода Д808 около $5 \cdot 10^{-4}$ 1/° С [6] определяет дрейф стабилизатора, так как дрейф самой схемы на один порядок величины меньше. Влияние изменения напряжения сети и ве-



Фиг. 3. Источник питания детекторов хроматографа

личины нагрузки такие же, как и у стабилизатора накала. Отсутствие вспомогательного выпрямителя мало влияет на коэффициент стабилизации, но повышает минимальное остаточное напряжение на вентильной ступени (транзисторы T_6 и T_7). Так, при одинаковом относительном запасе выпрямленного напряжения, рабочая область по напряжению сети — от 175 до 240 *в* (у стабилизатора накала — от 140 до 240 *в*). Пульсация выходного напряжения при накопительном конденсаторе в 600 *мкф* и полной нагрузке $-2 \cdot 10^{-3}$. Требования к выбору и монтажу выходных вентильных транзисторов изложены выше; площадь охлаждения около 4 $дм^2$.

ЛИТЕРАТУРА

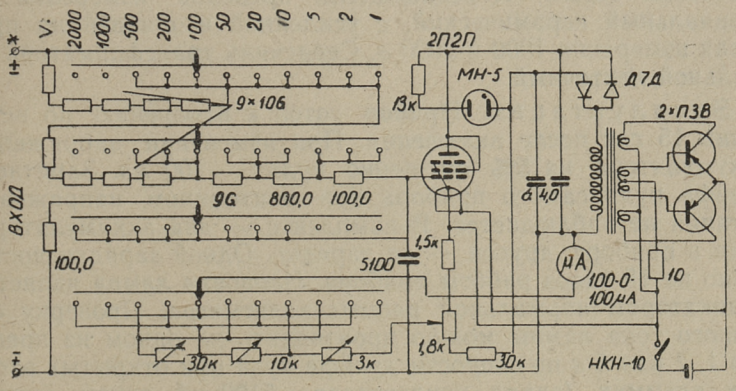
1. W. P. Ernst. Electronics, 27, 168 (1954).
2. A. W. Vance, C. C. Shumard. Electronics, 24, 109 (1951).
3. F. A. Benson. Voltage Stabilized Supplies. Mc Donald, London, 1957.
4. R. B. Mac Kenzie. PIEE, 101, Part II, 59 (1954).
5. W. Richter.. Radio und Fernsehen, 10, 545 (1961).
6. И. Ф. Николаевский. Полупроводниковые триоды и диоды. Связьиздат, Москва, 1961.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

А. Ю. Сюгис

ВЫСОКООМНЫЙ ЛАМПОВЫЙ ВОЛЬТМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

При разработке электронной аппаратуры часто необходимо измерять небольшие разности потенциалов между точками, находящимися под сравнительно высоким напряжением относительно земли. Это встречается при наладке различных электронных стабилизаторов напряжения и тока, усилителей постоянного тока, интеграторов и т. д. Обычные ламповые вольтметры в таких случаях использовать нельзя, так как они имеют только одну изолированную клемму, другая же клемма или имеет недостаточную изоляцию относительно земли или совсем ее не имеет. Кроме того в некоторых случаях входное сопротивление этих вольтметров оказывается недостаточно высоким. Для устранения этих двух недостатков и был



Фиг. 1. Схема вольтметра

сконструирован данный ламповый вольтметр постоянного напряжения с независимым питанием и высоким входным сопротивлением. Пределы переменного напряжения не требуются, ибо для измерения переменного напряжения всегда можно использовать обычные приборы.

Схема вольтметра представлена на фиг. 1.

Вольтметр состоит из катодного повторителя на лампе 2П2П, переключателя пределов измерения, микроамперметра типа М24, преобразователя анодного напряжения на транзисторах П3В и аккумулятора НКН-10. Неоновая лампа МН-5 является стабилизатором анодного напряжения и индикатором включения. Выпрямитель дает напряжение ± 55 *в*.

Для переключения пределов измерения на 1, 2 и 5 *в* служат переменные сопротивления 3, 10 и 30 *ком* в катоде лампы. Получение более высоких пределов измерения обеспечивается включением в цепь сетки лампы делителей напряжения 1 : 10, 1 : 100 и 1 : 1000. Регулировка нуля производится потенциометром 1,8 *ком* в катоде лампы. Конденсатор 5100 *пф* в сетке лампы служит для подавления переменной составляющей.

Величина сеточного тока лампы после тренировки в среднем равна 10^{-10} *а*. Входное сопротивление прибора на пределах 1, 2 и 5 *в* определяется сеточным током лампы (в среднем 10^{10} *ом*), а на пределах 10, 20 и 50 *в* равно 10^{9} *ом;* на пределах 100, 200 и 500 *в* — 10^{10} *ом* и на пределах 1000 и 2000 в — 10^{11} *ом*. Точность измерения $\pm 4\%$.

Конструктивно вольтметр оформлен в виде небольшого прибора размерами $14 \times 14 \times 25$ *см* в корпусе из плексигласса и имеет внешний отсек для аккумулятора, во избежание загрязнения схемы. Переключатель пределов измерения — специальный керамический, с усиленной изоляцией на пределах измерения 1000 и 2000 *в*. Сердечник трансформатора — стальной ленточный.

Эксплуатация. Прибор готов к измерению по истечении 15 *сек* после включения. При изменении напряжения аккумулятора на 5% смещение нуля — 100 *мв*. Заметного дрейфа нуля самого прибора при неизменном напряжении питания не наблюдается. В комплекте — два аккумулятора; один в приборе, другой — на зарядке. Одной зарядки достаточно на 15 часов работы прибора. Неоновая лампа является индикатором нормальной работы вольтметра. Проверку сеточного тока лампы можно производить на одном из пределов 1, 2 или 5 *в* по скорости дрейфа нуля при открытых входных клеммах (заряд конденсатора 5100 *пф* током сетки). Допустимый дрейф — не более 1 *в/мин*. Прибор выдерживает

напряжение 3000 *в*, подаваемое на входные клеммы при пределе измерения 1 *в*.

Вольтметр был успешно использован при разработке электронных стабилизаторов питания электромагнита (спектрометр для исследования ядерного магнитного резонанса), которые находились под напряжением до 1000 *в*, при наладке электромузыкального инструмента «Вариола» и при других исследованиях.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

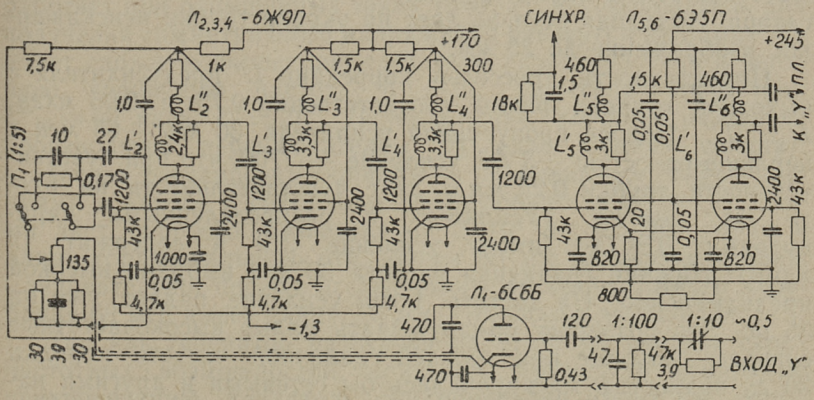
А. Ю. Сюгис

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОСЦИЛЛОСКОП С ЧАСТОТОЙ СРЕЗА 60 *Мгц*

Применение осциллоскопа существенно облегчает конструирование электроннных приборов. Однако граничная частота выпускаемых синхроноскопов не превышает 10—20 *Мгц*. Некоторые импульсные осциллоскопы имеют усилители с частотой среза 20÷60 *Мгц*, но для синхронной работы их граничная частота не превышает 10 *Мгц*. Импульсный осциллоскоп ДЭСО-1 синхронизируется только до 5 *Мгц*.

Граничная частота синхроноскопов в 20 *Мгц* не является технически предельной. Широкополосные усилители и релаксационные генераторы на выпускаемых лампах с большой крутизной позволили бы расширить частотный диапазон до 100 *Мгц* или даже несколько выше.

Синхроноскопы для частотного диапазона 0—40 *Мгц* [1], 0—50 *Мгц* [2] и 0—100 *Мгц* [3] выпускаются различными фирмами, однако они дороги и громоздки.



Фиг. 1. Усилитель вертикального отклонения

Осциллоскопы для более высоких частот строят как стробирующие осциллоскопы, которые могут работать как синхроноскопы до частоты 1000 *Мгц* и выше [4, 5, 6, 7].

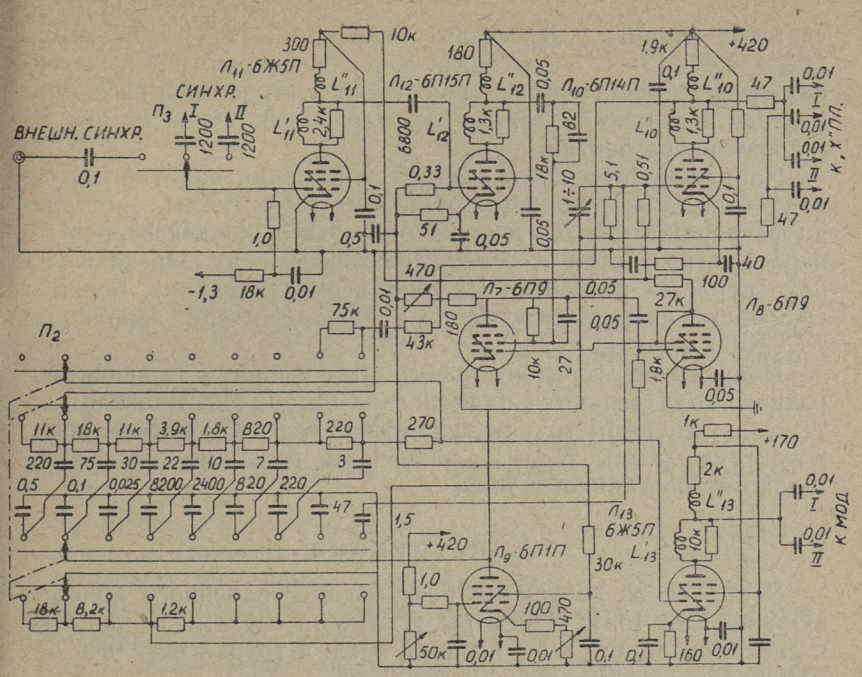
Для разработки высокочастотной системы ЯМР-спектрометра высокой разрешающей силы [8] требовался осциллоскоп, позволяющий исследовать высокочастотные сигналы с частотой до 60 *Мгц*. В этом диапазоне накопительная техника еще не требуется, и такой осциллоскоп можно построить сравнительно просто из стандартных деталей.

Усилитель вертикального отклонения

Схема усилителя вертикального отклонения представлена на фиг. 1. Поскольку осциллоскоп предназначен только для наблюдения высокочастотных сигналов (импульсной работы и ждущей развертки нет) и должен быть простым и легким, то выбран усилитель с сосредоточенными параметрами и со сложной коррекцией [9]. Схема очень экономична и имеет удовлетворительные для данной цели частотные и фазовые характеристики.

Усилитель вертикального отклонения состоит из входных делителей напряжения 1 : 10 и 1 : 100, входного катодного повторителя ($Л_1$), регуляторов усиления (потенциометр 135 *ом* и переключатель $П_1$), предусилителя ($Л_{2, 3, 4}$) и выходной ступени ($Л_{5, 6}$). Входной катодный повторитель расположен в выносной головке и связан с регуляторами усиления посредством 150-омного кабеля длиной 2,5 *м*. Лампы предусилителя работают с фиксированным смещением, так как соединение катода с шасси через конденсатор сильно искажает частотную характеристику из-за индуктивности конденсатора. Выходная ступень дает на экране трубки неискаженное изображение до 25 *мм*.

Индуктивности дросселей коррекции L'' предусилителя и выходной ступени равны соответственно 0,75 и 0,95 *мкгн*; $L' = 2L''$. Полоса пропускания усилителя 30 *кгц* $\div$ 65 *мгц* с неравномерностью ± 3 *дб*, усиление — 1700, что при чувствительности трубки 0,25 *мм/в* дает чувствительность на входе 0,42 *мм/мв*. (Усилитель с распределенными параметрами ДЭСО-1 имеет усиление 210 и содержит 19 ламп). Нижняя граничная частота 30 *кгц* выбрана высокой преднамеренно. На частоте 1 *кгц* усиление падает уже на 35 *дб*. Это позволяет обнаруживать малые высокочастотные сигналы, которые при нижней граничной частоте порядка 30 *гц* полностью маскировались бы сетевыми и другими наводками.



Фиг. 2. Развёртка и синхронизация

Развертка и синхронизация

Генератор развертки построен по обычной трехпентодной схеме ($Л_{7,8,9}$), но с использованием выходных пентодов и работает при повышенных токах (фиг. 2). Фазовращатель для получения симметричного напряжения развертки на лампе $Л_{10}$ имеет сложную коррекцию частотной характеристики и верхнюю граничную частоту 6 *Мгц*. Дроссели коррекции: $L''_{10} \approx 60$ *мкгн*; $L' = 2L''$. Переключение скоростей развертки производится переключателем $П_2$ (две нижних секции), а плавная регулировка скорости — переменными сопротивлениями в катоде и сетке линеаризирующего пентода $Л_9$. Схема дает скорости развертки от $3 \cdot 10^4$ до $4{,}5 \cdot 10^7$ *см/сек* и длину горизонтального отклонения 60 *мм* на экране трубки. Следовательно, период исследуемого высокочастотного колебания 60 мгц имеет длину 7,5 *мм*, что вполне достаточно.

Так как генератор развертки работает на пределе своих частотных возможностей, пришлось применить усиленную синхронизацию. Усилитель синхронизации имеет две ступени ($Л_{11}$ и $Л_{12}$) со сложной коррекцией и верхнюю граничную

частоту 65 *Мгц*. Дроссели коррекции: $L''_{11} \approx 0{,}7$ *мкгн*, $L''_{12} \approx 0{,}4$ *мкгн*, $L' = 2L''$. Для лучшей синхронизации выходная ступень усилителя синхронизации построена на выходном пентоде и сильно связана с экранирующей сеткой лампы $Л_7$ генератора развертки.

Напряжение на сетку усилителя гашения обратного хода луча (лампа $Л_{13}$) подается от разных точек схемы — от анода фазовращателя $Л_{10}$ и от накопительных конденсаторов генератора развертки и переключаются тем же переключателем скоростей развертки $П_2$ (две верхних секции). Верхняя граничная частота усилителя 6 *Мгц*; дроссели коррекции: $L''_{13} \approx 60$ *мкгн*; $L' = 2L''$.

Напряжение горизонтального отклонения и гашения обратного хода подаются параллельно на обе электродные системы двухлучевой трубки типа B10S22. Для экономии анодного тока лампы $Л_7 \div Л_{12}$ включены группами последовательно по постоянному току.

Конструкция

Осциллоскоп создан на базе распространенного прибора «Орион» тип 1551. Изменены усилители и схема отклонения и синхронизации; схема питания ламп и трубки остались без изменений.

Входной катодный повторитель находится в измерительной головке, которая соединена с прибором посредством кабеля длиной 2,5 *м*. Высокочастотный кабель и провода питания находятся в оболочке с наружным диаметром 7,5 *мм*. Поперечные размеры измерительной головки 19×20 *мм*, вставных делителей напряжения — 11×16 *мм*, что обеспечивает удобный доступ к монтажу проверяемых приборов. Входная ёмкость измерительной головки работающего прибора — 3,5 *пф*, а при использовании делителей — 0,8 *пф*. (Измерительная головка ДЭСО-1 имеет поперечные размеры 75×100 *мм* и входную ёмкость 15—18 *пф*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nagard, Belmont (Surrey).
2. Ribet Desjardins, Montrouge (Seine).
3. Tektronix Inc, Beaverton (Ohio).
4. J. M. L. Janssen. Philips Teh. Rev., 12, 73 (1950).
5. J. G. Mc Queen. Electr. Eng., 24, 436 (1952).
6. R. Sugarman. Rev. Sci. Instr., 28, 933 (1957).
7. A. S. Farber. Rev. Sci. Instr., 31, 15 (1960).
8. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 83.
9. Приемники радиолокационных станций II. «Советское Радио», Москва, 1949.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк,
А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс

О НОВЫХ ТИПАХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ ИЗ СЕРНИСТОГО КАДМИЯ

Фотопроводимость в *CdS* монокристаллах была открыта Гудденом и Полем в 1920 г. [1]. То же явление в поликристаллаческом *CdS* обнаружили примерно на 20 лет позже. К настоящему времени наиболее подробно исследовано фотопроводимость в *CdS* монокристаллах. Достигнуты крупные успехи в искусственном выращивании высокочувствительных *CdS* монокристаллов [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Фотосопротивления из *CdS* монокристаллов обладают очень высокими фотоэлектрическими качествами. Но по мнению Р. Бьюба [9] исчерпаны далеко не все возможности еще более повысить фоточувствительность.

Поликристаллический *CdS* как материал для изготовления фотосопротивлений привлек к себе внимание сравнительно недавно.

Объясняется это тем обстоятельством, что поликристаллический *CdS* порошок в первоначальном виде фотопроводимостью не обладает и требуется достаточно сложная термическая обработка для его «очувствления».

Полученный таким образом фоточувствительный порошок еще далеко отставал от монокристаллов по фотоэлектрическим свойствам. Причина заключается в недостаточной изученности механизма фотопроводимости в *CdS* поликристалле. Технологические возможности находятся только в начальной стадии развития.

Поликристаллический *CdS* состоит из двух кристалломодификаций — низкотемпературной α (кубическая) и высокотемпературной β (гексагональная). По нашим измерениям концентрации α (50—55%) и β (50—45%) примерно равны.

Фотопроводящей является только βCdS [3]. Из-за столь высокого содержания α — модификации CdS порошок и не проявляет фоточувствительности. Монокристалл — это βCdS, следовательно фотопроводящий и не требует дополнительной обработки. Технологические же операции по очувствлению поликристаллического CdS порошка должны быть направлены на перекристаллизацию αCdS в βCdS. Но собственная проводимость βCdS порошка очень мала. Для повышения фоточувствительности необходимо в поликристаллическом βCdS создать примесную проводимость — ввести активаторы.

Рекристаллизация $\alpha\, CdS \rightarrow \beta\, CdS$ и активация $\beta\, CdS$ являются теоретическими предпосылками получения фоточувствительного поликристаллического CdS. Но при практическом изготовлении фоточувствительного поликристаллического CdS встречается одна трудность — хотя отдельные $\beta\, CdS$ кристаллиты фоточувствительны, порошок в целом на излучение не реагирует. Требуется еще дополнительно т. н. термическая активация. Исследование этого процесса вероятно может пролить свет в механизм фотопроводимости поликристаллического сульфида кадмия.

Только знание протекающих при этом явлений позволяет найти технологию для получения у поликристаллического CdS равной монокристаллу фоточувствительности. При этом воспроизводимость и возможность изготовления поликристаллических CdS фотосопротивлений с заданными параметрами выгодно отличает их от монокристаллов.

Первые в СССР работы в этом направлении были начаты ленинградскими физиками под руководством проф. Коломиеца [10]. Ими была разработана т. н. керамическая технология, на основе которой выпускаются промышленные CdS поликристаллические фотосопротивления *ФС-К1* и *ФС-К2*.

Занимаясь изучением фотопроводимости, нам удалось разработать несколько новых типов фотосопротивлений из поликристаллического CdS.

По фотоэлектрическим параметрам они превосходят промышленные типы поликристаллических CdS фотосопротивлений и приближаются к монокристаллическим.

Обозначим условно новые типы буквами «*А*», «*В*», «*С*». Все они изготовлены из одного и того же материала. Различаются они только диаметром таблетки, формой электродов и конструктивным оформлением корпуса.

Тип «*А*» — таблетка диаметром 6 *мм;*
тип «*В*» — таблетка диаметром 8 *мм*;
тип «*С*» — таблетка диаметром 6 *мм*, герметичная конструкция корпуса.

Герметичные фотосопротивления типа «*С*» предназначены для работы в условиях переменной влажности.

Ниже приводятся основные фотоэлектрические параметры новых фотосопротивлений. Там, где параметры сходятся, указан только тип «*А*».

Для сравнения даны соответствующие величины и промышленных фотосопротивлений *ФС-К1*, *ФС-К2*.

1) Интегральная фоточувствительность S.

$$S=\left(\frac{I}{\Phi}\right)_U \qquad [S]=\frac{мка}{лм}$$

где U — приложенное к образцу напряжение ($в$)

I — фототок, причем

$$I=I_с-I_т,$$

$I_с$ — ток на свету,

$I_т$ — темновой ток,

Φ — падающий на образец световой поток в люменах ($лм$)

$$\Phi=sL,$$

s — фоточувствительная площадь образца в $м^2$,

L — поверхностная освещенность в люксах ($лк$).

2) Удельная фоточувствительность S'.

$$S'=\frac{S}{U}=\frac{I}{\Phi U} \qquad [S']=\frac{мка}{лм\cdot в}.$$

S и S' характеризуют и материал и конструкцию фотосопротивлений, так как при прочих равных условиях они зависят от геометрии фоточувствительного слоя.

3) Фоточувствительность материала S'' может быть определена соотношением

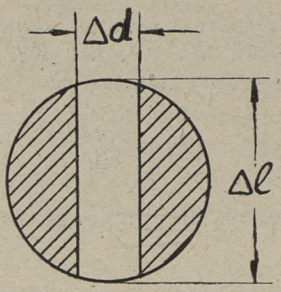
$$S''=\frac{\Delta d}{\Delta l}\,S'=\frac{\Delta d\cdot I}{\Delta l\cdot\Phi U} \qquad [S'']=\frac{мка}{лм\cdot в},$$ где

Δd — межэлектродное расстояние, или ширина фотопроводящего слоя,

Δl — длина фотопроводящего слоя, см. фиг. 1.

В S'' исключено влияние размеров фотопроводящего слоя, ибо $I\backsim\Delta l$ и $I\backsim\frac{1}{\Delta d}$. Для большей строгости следовало бы принимать во внимание и глубину проникновения излучения — толщину фотопроводящего слоя, но ее измерение свя-

зано с известными трудностями. При сравнении однотипных материалов (разных материалов на основе CdS) эта величина может быть не учтена.



Фиг. 1.

4) Кратность K — отношение фототока при освещенности 200 *люкс* к остаточному току I_0 (ток через 30 *сек* после выключения света). Напряжение оптимальное для данного типа фотосопротивлений.

$$K = \left(\frac{I}{I_0}\right)_{U,L}$$

Величины S, S', S'', K должны быть возможно большими. Данные измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

	S	S'	S''	K	Рабочее напряжение $U_в$	Фототок I L-200 *лк* *мка*	R_2 *ом*	Δd *мм*	Δl *мм*	Диаметр таблетки *мм*
«*A*»	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	10^7	10	5000	$3 \cdot 10^{11}$	0,2	31	6
«*B*»	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	10^7	10	5000	$3 \cdot 10^{11}$	0,3	46	8
ФС-К1	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$1{,}5 \cdot 10^2$	50	1500	10^7	4	7,2	8
ФС-К2	$2{,}5 \cdot 10^5$	$2{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10$	100	600	10^6	4	7,2	8

Данные в первых 4-х столбиках получены при $L = 200$ *люкс*.

Высокая кратность у «*A*», «*B*», «*C*» достигается резким уменьшением темновой проводимости. Это особенно важно при работе в условиях слабой освещенности ($L < 10^{-1}$ *лк*). Темновая проводимость обусловлена в основном тепловым — фононным возбуждением электронов из локальных центров запрещенной зоны в зону проводимости. Введением акцепторных активаторов и специальной термической обработкой вероятность термического возбуждения может быть сильно уменьшена. Темновая проводимость становится исчезающе малой и в темноте. «*A*», «*B*», «*C*» — изоляторы с сопротивлением $R_т = 10^{10} \div 10^{11}$ *ом*. Высокое темновое сопротивление позволяет прилагать на фотосопротивления этих типов большие напряжения при работе в релейных схемах.

Повышение параметров S, S', S'' увеличением фотопроводимости (фототока I) достигается введением донорных активаторов.

Для увеличения S и S' достаточно повысить I за счет увеличения Δl и уменьшения Δd нанесением растровых электродов. Размеры таблетки при этом остаются неизменны. Это сделано у «*A*», «*B*» и «*C*».

5) Инерционность характеризует быстроту реакции фотосопротивления на изменение внешних условий — свет, напряжение, температура и т. д. Физической основой инерционности является установление равновесия между возбуждением и рекомбинацией электронов с учетом прилипания и отлипания из мелких ловушек [11].

Для характеристики инерционности по освещенности служат величины: t_{50}, t_{90} — время падения фототока на 50% и 90% при выключении света; t'_{50}, t'_{90} — время нарастания фототока на 50% и 90% от номинальной величины при включении света; τ — время убывания фототока в e раз; τ' —

Таблица 2

Тип фотосопротивления	Спад, *мсек*			Подъем, *мсек*			L *люкс*	Время пребывания в темноте, *мин*
	t_{50}	τ	t_{90}	t'_{50}	τ'	t'_{90}		
«*A*»	2,2	3,2	6	16	26	60	200	1,5
ФС-К1	60	90	700	200	300	1400	200	1,5
ФС-К2	60	90	600	400	600	2400	200	1,5

время нарастания фототока на $(1 - e^{-1})$ от номинальной величины. Результаты измерений приведены в табл. 2.

6) Частотная характеристика.

Из формы кривой нарастания и спадения фототока с учетом фотоактивации вытекает частотная зависимость амплитуды модулированного сигнала.

Таблица 3

тип Ф-С \ Частота гц	0	50	100	250	500	1000	1500
«А»	100	90	73	48	18	8,8	7,6
ФС-К1	100	13	6,9	3,7	3	1	—
ФС-К2	100	13	7,5	4	3	1	—

В табл. 3 даны процентные отношения амплитуды модулированного сигнала $I_м$ к фототоку I при снятии модуляции в зависимости от частоты модуляции f, падающего на фотосопротивление света

$$\eta = \frac{I_м}{I} \cdot 100\%.$$

Частотная характеристика снималась на специальной установке с дисковым модулятором светового луча и записью импульса на экране осциллографа ЭНО-1. Освещенность $L = 200$ *люкс*.

7) Температурный коэффициент

$$\Theta' = \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_{L,U} \qquad [\Theta'] = \frac{мка}{^\circ K}$$

T — абсолютная температура.

В сущности Θ' — температурная чувствительность проводимости. Ввиду сложности функции $I = I(T)$ [12], Θ' зависит от температуры $\Theta' = \Theta'(T)$. Но на небольших температурных интервалах кривую $I = I(T)$ можно апроксимировать прямыми с определенным наклоном к температурной оси. Этот наклон, выраженный процентным отношением разности токов к

соответствующей разности температур и току принимается за практический температурный коэффициент проводимости:

$$\Theta = \frac{I_2 - I_1}{(T_2 - T_1) I_1} \cdot 100, \qquad [\Theta] = \frac{\%}{^\circ C}, \qquad \text{где}$$

T_1, T_2 — границы температурного интервала; $T_2 > T_1$;
I_1, I_2 — соответствующие токи сквозь образец.

При увеличении проводимости с ростом температуры $\Theta > 0$, при уменьшении $\Theta < 0$.

Для фотосопротивлений, работающих в схемах с переменной нагрузкой, желательно иметь небольшой отрицательный температурный коэффициент. В этом случае случайное увеличение нагрузки на образце сверх нормы не приводит к его чрезмерному нагреванию и выходу из строя. Все же следует принимать во внимание максимально допустимую мощность рассеивания P_{max}, при которой не происходит необратимых изменений фотоэлектрических свойств фотосопротивления. Данные для Θ и P_{max} приведены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры \ Тип Ф-С	«А»	«В»	ФС-К1	ФС-К2
Θ $\frac{\%}{^\circ C}$	—0,6	—0,6	0,2	0,12
P_{max} вт	0,05	0,10	0,10	0,15

8) Вольтамперная характеристика.

У *ФС-К1* и *ФС-К2* наблюдается суперлинейная зависимость фототока от напряжения, обусловленная неомическими контактами графитовых электродов: $I \backsim U^\alpha$, где $\alpha > 1$.

Фотосопротивления типов «*А*», «*В*», «*С*» с индиевыми электродами подчиняются закону *Ома* в интервале напряжений $0 \div 10$ *в* при освещенностях в 200—300 *люкс*.

$$I \backsim U$$

При уменьшении освещенности интервал омической зависимости расширяется в сторону больших напряжений, доходя до 100 *в* при $L = 1$ *люкс*.

Предельное напряжение линейной зависимости определяется той максимальной освещенностью, при которой рассеиваемая на фотосопротивлении мощность не превышает допустимой.

Вольтамперная характеристика вне омической области сублинейная

$$I \sim U^{\alpha},$$

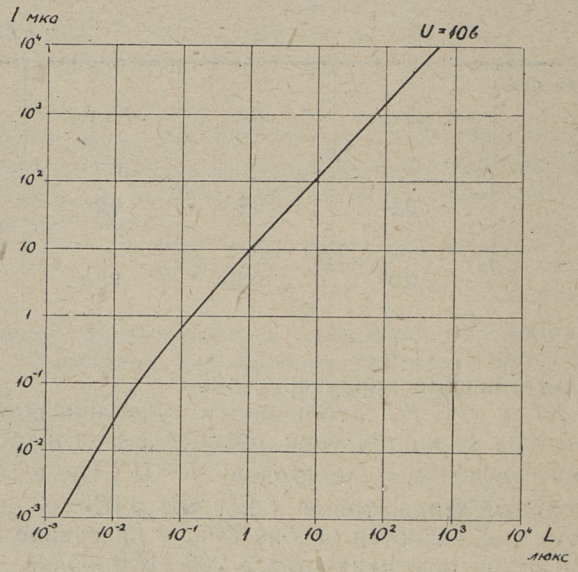
где $\alpha < 1$

и обуславливается отрицательным температурным коэффициентом.

Применением индиевых электродов у «*А*», «*В*» и «*С*» собственные шумы сильно снижены по сравнению с *ФС-К1* и *ФС-К2*. Поэтому они могут применяться в схемах, где слабые световые сигналы должны быть преобразованы в электрические и без искажения усилены.

9) Люксамперная характеристика.

У *ФС-К1* и *ФС-К2* люксамперная зависимость несколько сублинейная в интервале освещенностей в $1—10^4$ *лк*. Люксамперная зависимость у «*А*», «*В*», «*С*» приведена на фиг. 2.



Фиг. 2

В первом приближении она выражается формулой

$$I \backsim L^{\gamma},$$

где $\gamma = 1{,}5 — 1{,}8$ при $L = 10^{-2} — 1$ *люкс*,

$\gamma = 1{,}0 — 1{,}05$ при $L = 1 — 10^4$ *люкс*.

Величина γ регулируется концентрацией акцепторного активатора и может быть сделана или больше единицы, или меньше единицы. Получен, например, материал, у которого $\gamma = 0{,}8$ в интервале освещенности 0,005 — 100 *лк*.

10) Спектральная чувствительность.

Зависимость фотопроводимости от длины волны λ падающего излучения или энергии фотонов ε определяется в основном 3-мя факторами — коэффициентом поглощения, глубиной проникновения излучения и квантовым выходом (отношение количества возбужденных электронов к количеству поглощенных фотонов) [13, 14].

В результате у *CdS* монокристаллов наибольшая чувствительность, довольно острый пик фотопроводимости, наблюдается на границе фундаментального поглощения — $\lambda \approx 5100$ *Å*, $\varepsilon \approx 2{,}4$ *эв*.

У поликристаллического *CdS* спектральный максимум фотопроводимости гораздо шире и обычно сдвинут в красную часть спектра. Этот сдвиг является результатом примесной проводимости и регулируется концентрацией активаторов. Возможно появление и второго максимума в более длинноволновой области.

Спектральный максимум фоточувствительности расположен в следующих пределах:

«А» — 5500 — 7000 *Å*
ФС-К1 — 5900 — 6100 *Å*
ФС-К2 — 5200 — 5300 *Å* и 6000 — 6100 *Å*.

Здесь уместно рассмотреть и чувствительность *CdS* поликристаллических фотосопротивлений к рентгеновскому излучению. Это в сущности продолжение спектральной характеристики в более коротковолновую часть, в область 0,1—10 *Å*.

11) Чувствительность к рентгеновскому излучению.

Источником рентгеновских лучей служила установка УРС-50и с медным анодом. Использовалось характеристическое излучение меди с длиной волны 1,537 *Å* вместе с сопровождающим тормозным излучением. Плотность интенсивности падающего на образец пучка измерялась счетчиком Гейгера-Мюллера и была примерно 10^{10} *квант/мм²сек*. Измерения фототока проводились при напряжении в 5 *в*. Значения тока засекались по истечению 15 *сек* и 60 *сек* после включения излучения. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Ток \ Тип Ф—С	«А»	«В»	ФС-К1	ФС-К2
I, *мка* после 15 *сек*	210	220	1,9	0,22
I, *мка* после 60 *сек*	220	230	2,6	0,32

12) Инерционность спада проводимости при рентгеновском возбуждении.

Измерения проводились на вышеуказанной установке с той же интенсивностью рентгеновского излучения. Релаксационные кривые с временными знаками получались на экране осциллографа *ЭНО-1*.

Результаты приведены в табл. 6, обозначения те же, что в пункте 5), время в секундах.

Таблица 6

Параметры \ Тип Ф-С	«А»	ФС-К1	ФС-К2
t_{50}	0,07	1,0	1,2
τ	0,10	1,9	2,2
t_{90}	0,26	12	14

Из сравнения данных табл. 2 и 6 следует, что более низкая инерционность «А» по сравнению с *ФС-К1* и *ФС-К2* в оптической области возбуждения переносится и в рентгеновскую область возбуждения.

13) Стабильность.

Непосредственно после изготовления фотоэлектрические параметры значительно меняются — происходит «старение». При этом уменьшается темновая проводимость и инерционность. Фотопроводимость меняется относительно мало. В результате повышается кратность. Процесс «старения» может быть сильно усилен, если продержать образец под нагрузкой (напряжение, свет, температура). После 2—3 дней «старение»

прекращается и фотоэлектрические параметры стабилизуются.

Все приведенные выше данные получены на прошедших «старение» образцах.

Фотосопротивления типов «*A*», «*B*», «*C*» могут быть рекомендованы для использования в релейной автоматике и в транзисторных схемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Gudden, R. Pohl. Zeits. f. Phys. **2**, 181, 361, 1920.
2. H. Yamashita, S. Ibuki. J. Phys. Soc. Japan 2, 226, 1958.
3. R. Frerichs. Phys. Rev. **72**, 594, 1947.
4. R. Bube, H. Thomson. J. Chem. Phys. **23**, 15, 1955.
5. C. Klick. Phys. Rev. **89**, 274, 1953.
6. D. Boyd, Y. Sihvonen. J. Appl. Phys. **30**, 176, 1959.
7. W. Medcalf, R. Fahring. Electrochem. Soc. **105**, 12, 27, 1958.
8. S. Ibuki, K. Awazu. Phys. Soc. Japan **11**, 1297, 1956.
9. R. Bube, L. Barton. RCA Rev. XX, **4**, 564, 1959.
10. Б. Коломиец. ДАН СССР 83, 4, 561, 1952.
11. С. Рывкин. Полупроводники в науке и технике. II. Изд. АН СССР, 1958, стр. 463—516.
12. Л. Стильбанс. Полупроводники в науке и технике I. Изд. АН СССР, 1957, стр. 95—112.
13. J. Lambe. Phys. Rev. **98**, 985, 1955.
14. Е. Лашкарев. Фотоэлектрические и оптические явления в полупроводниках. Киев, 1959, стр. 7—19.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

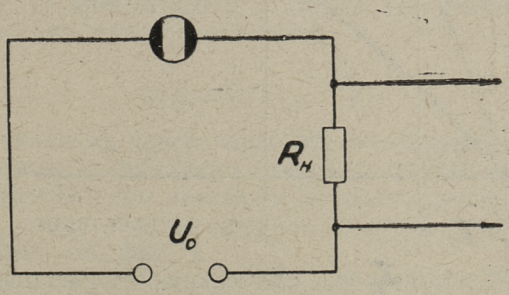
Ю. А. Варвас, В. Р. Хейнрихсен,

П. Л. Кукк

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ

Использование фотосопротивлений в реальных схемах встречает некоторые особенности, обусловленные физическими явлениями в фотосопротивлениях. Включение и выключение освещения приводит не к мгновенному изменению фотопроводимости. Кривые нарастания или убывания фотопроводимости при любых изменениях интенсивности освещения называются кривыми релаксации фотопроводимости. Физической основой релаксационных явлений является установление равновесия между возбуждением и рекомбинацией электронов с учетом их прилипания и отлипания из мелких ловушек. При линейной рекомбинации кривые релаксации описываются экспоненциальными функциями [1].

У фотосопротивлений типов «*A*», «*B*», «*C*» (см. предыдущую статью в наст. сборнике) это хорошо выполняется для начального участка кривой, конечный участок в результате



Фиг 1. Фотосопротивление к осциллографу

влияния центров прилипания несколько отклоняется от экспоненциальности. В первом приближении кривые релаксации можно считать экспоненциальными. Такое приближение у промышленных фотосопротивлений *ФС-К1* и *ФС-К2* не обосновано: отклонения релаксационных кривых от экспоненциальных слишком велики.

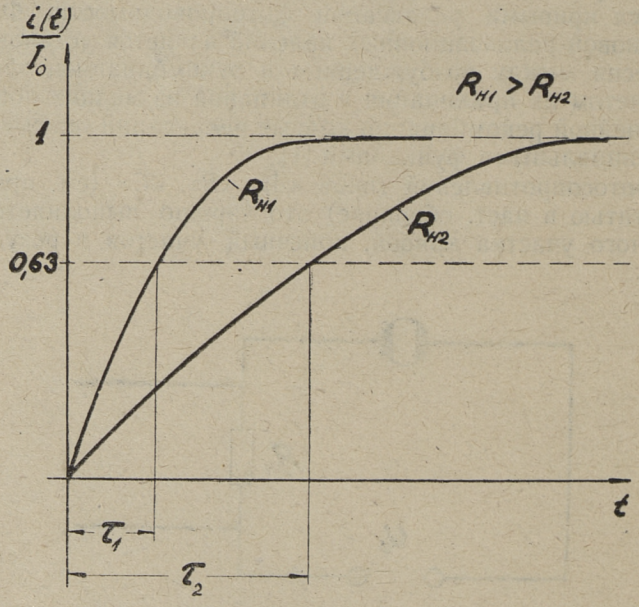
В технических измерениях обнаруживается зависимость релаксационных параметров τ и τ' (постоянные времени кривых спада и подъема фотопроводимости) от величины нагрузочного сопротивления $R_н$, см. фиг. 1.

Исходя из этого целесообразно применить при расчетах эквивалентные схемы, которые соответствуют характеру кривых релаксации фотопроводимости.

Спад фотопроводимости

Из опыта известно: 1) кривая падения фототока после выключения света описывается приближенно функцией

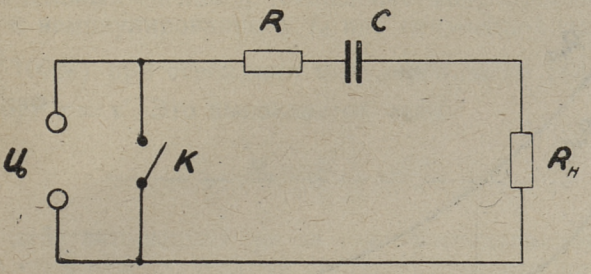
$$i(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau}},$$



Фиг. 2.

2) с увеличением $R_н$ время спада фототока увеличивается, см. фиг. 2.

Этим условиям удовлетворяет эквивалентная схема, где фотосопротивление заменено последовательно соединенными R и C (сопротивление образца на свету и эквивалентная емкость), см. фиг. 3.



Фиг. 3

Выключение освещения эквивалентно замыканию ключа K. Спад тока происходит по показательному закону:

$$i(t) = \frac{U_0}{R + R_н} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где $\tau = (R + R_н)C$.

Для получения более крутого спада фотопроводимости следует $R_н$ брать возможно меньше: $R_н \ll R$. Постоянная времени спада фотопроводимости собственно фотосопротивления τ_0 получается при $R_н = 0$, т. е. $\tau_0 = RC$.

Нарастание фотопроводимости

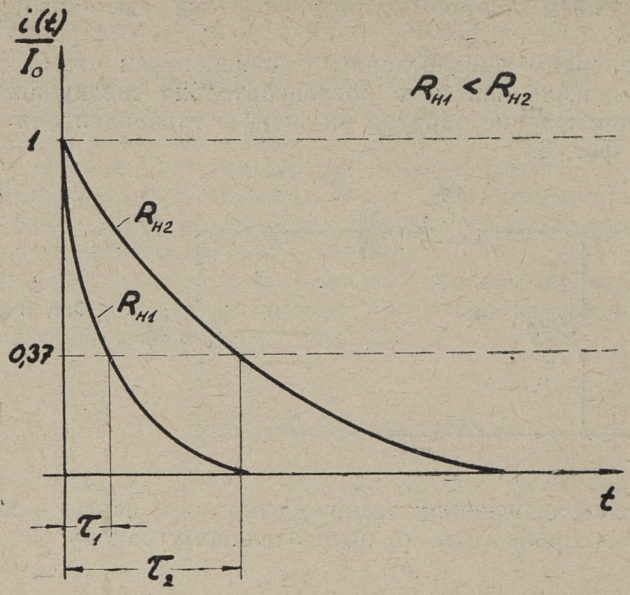
Известно: 1) кривая роста фототока при включении света приближенно описывается функцией

$$i(t) \sim \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau'}}\right),$$

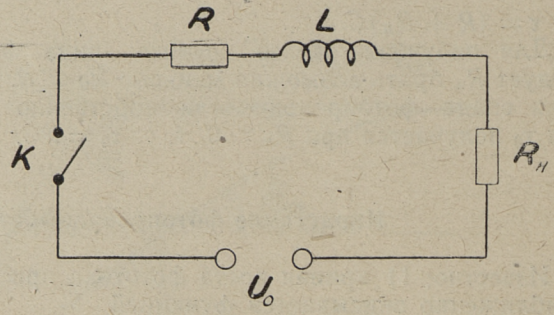
2) с увеличением $R_н$ фронт подъема сокращается, см. фиг. 4.

Приведенным требованиям отвечает эквивалентная схема, где фотосопротивление заменено последовательно соединенными R и L (сопротивление образца на свету и эквивалентная индуктивность), см. фиг. 5.

Включению света эквивалентно замыкание ключа K. Установление тока этой схемы происходит по показательному закону:



Фиг. 4



Фиг. 5

$$i(t) = \frac{U_0}{R + R_н}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau'}}\right),$$

где $\tau' = \frac{L}{R + R_н}$.

Для получения более крутого подъема фотопроводимости необходимо $R_н$ выбирать возможно больше: $R_н \gg R$. Постоянная времени нарастания фотопроводимости собственно фотосопротивления τ_0' получается при $R_н = 0$, т. е. $\tau_0' = \frac{L}{R}$.

Объединяя оба результата, получаем:

при спаде $\tau = (R + R_н)C$,

при подъеме $\tau' = \frac{L}{R + R_н}$.

Исходя из релаксационных характеристик, наибольший относительный сигнал η (отношение модулированного сигнала I_f к немодулированному I_0 при неизменной освещенности, $\eta = \frac{I_f}{I_0} 100\%$) при освещении модулированным светом получается при $\tau = \tau'$. Это выполняется, если

$$R_н = \sqrt{\frac{L}{C}} - R.$$

В действительности же за счет фотоактивации — увеличения скорости нарастания фотопроводимости при уменьшении времени пребывания образца в темноте — модулированный сигнал максимальный при $\tau < \tau'$, т. е. $R_н < \sqrt{\frac{L}{C}} - R$. Это возможно, если $\sqrt{\frac{L}{C}} > R$, что обычно выполняется.

Практический наибольший относительный сигнал получается при $R_н \ll R$. С увеличением интенсивности освещения τ_0 и τ_0' уменьшаются.

Результаты измерений

При известных R и $R_н$ измеряются τ и τ'. Для проверки соотношений:

$$\tau = (R + R_н)C, \quad \tau' = \frac{L}{R + R_н}$$

вычисляем C и L для разных $R_н$ и соответствующих τ и τ', см. табл. 1.

Размерности: τ, τ' (*мсек*), C (*мкф*), L (*генри*), η (%). Частота модуляции $f = 50$ *гц*.

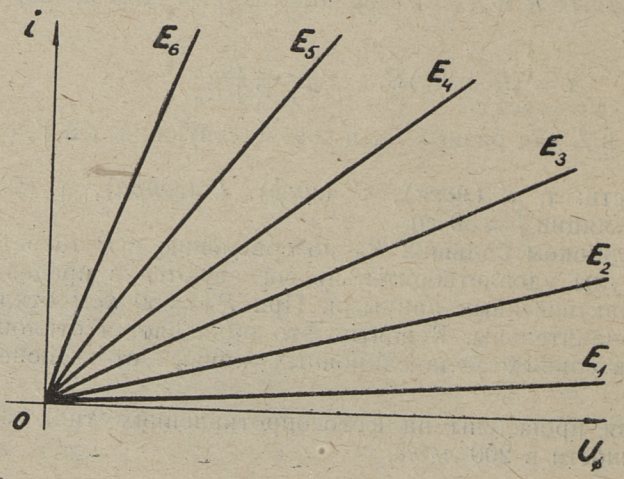
Для не слишком больших $R_н$ по сравнению с R теоретические формулы удовлетворительно согласуются в пределах ошибок с практическими данными. При $R_н = 50$ *ком* отклонения уже значительны. Вероятно это объясняется отклонением действительных релаксационных кривых от экспоненциальных.

Измерения проведены на фотосопротивлениях типа «*А*» при освещенности в 200 *люкс*.

Таблица 1

№ образц	$R_к$ ом	50	500	5000	50000	R ом при $E=200$ лк
1	τ	10	12	60	200	1000
	C	9,5	8,1	10	3,9	
	τ′	60	44	10	3	
	L	63	66	60	150	
	η	51	46	19	6	
2	τ	12	18	60	160	800
	C	14,0	13,9	10,3	3,2	
	τ′	20	16	6	2	
	L	17	21	35	100	
	η	53	47	19	6	
3	τ	14	22	100	600	740
	C	17,7	17,7	17,4	12	
	τ′	60	20	8	2	
	L	47	25	46	100	
	η	46	43	18	5	

Примечание: Изменения проводились на образцах, не прошедших процесса старения, поэтому значения η относительно низки.



Фиг. 6

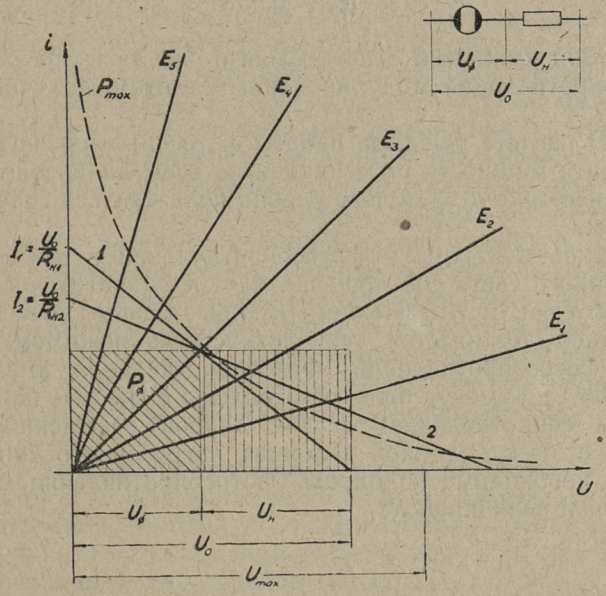
Выбор режима работы фотосопротивления

Вольтамперные характеристики фотосопротивления параметрически зависят от освещенности, см. фиг. 6.

Ограничения на выбор режимов работы фотосопротивления накладывают максимально допустимая мощность рассеивания P_{max} и пробивное напряжение в темноте U_{max}. Эти значения приведены в таблице 2.

Таблица 2

	«А»	«В»	ФС-К1	ФС-К2
P_{max} вт	0,05	0,10	0,10	0,15
U_{max} в	300	400	400	300



Фиг. 7. Нагрузочные характеристики фотосопротивления: U_0 — напряжение с источника питания, $U_ф$ — напряжение на фотосопротивлении, $U_н$ — напряжение на нагрузке.

Используя вольтамперные характеристики фотосопротивления, можно по известным предельным значениям P_{max} и U_{max} определить наиболее выгодные значения нагрузочного сопротивления $R_н$, см. фиг. 7, которое обычно включается последовательно с фотосопротивлением. Необходимо учитывать перемещение вследствие изменения освещенности E рабочей точки на нагрузочной прямой. При этом прямоугольник рассеиваемой на фотосопротивлении мощности $P_ф$ не должен выйти за пределы кривой максимально допустимой мощности рассеивания P_{max}. Это может иметь место в случае нагрузочной характеристики 2 на фиг. 7.

Выводы

1) Применение эквивалентных схем дает хорошее совпадение, если $R < 10R$.

2) Измерение релаксационных параметров фотосопротивления следует проводить при $R_н \ll R$, обычно достаточно выбирать

$$R_н = 0{,}05R.$$

3) Максимальный относительный сигнал η при освещении фотосопротивления модулированным светом получается при $R \ll R$.

4) В расчете режимов работы фотосопротивления следует учитывать мощность рассеивания во всем диапазоне изменения освещенности, для чего удобно пользоваться графическим методом.

Важное для работы фотосопротивления в режиме модулированного света соотношение $R_н \ll R$ получается или уменьшением $R_н$, или увеличением R при данной освещенности. Последнее достигается технологическим режимом изготовления фотосопротивлений. Фотосопротивления аналогичные «A», «B», «C» могут быть изготовлены с любым наперед заданным сопротивлением R для данной освещенности. Это важно, если к заданной величине нагрузочного сопротивления $R_н$ необходимо подбирать фотосопротивление с наивыгоднейшей величиной R.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Рывкин. Полупроводники в науке и технике II. Изд. АН СССР, 1958, стр. 463—516.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 195 1962

Л. Л. Шмидт, Э. А. Талтс,
Э. Э. Иоханнес

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФЕНОЛА ХЛОРОКИСЬЮ ФОСФОРА

В настоящее время органические соединения фосфора вызывают большой интерес, как с точки зрения теоретических проблем механизмов реакций, так и ввиду большого практического значения многих фосфорно-органических соединений. Из органических соединений фосфора интенсивно развивается изучение сложных эфиров различных фосфорных кислот и различных спиртов или фенолов. Существует довольно обширная литература по изучению синтеза, а также физических и химических свойств весьма большого числа фосфорно-органических сложных эфиров. Однако имеется весьма мало данных о кинетике реакций синтеза этих соединений, также мало разработаны термодинамические данные, относящиеся к указанным реакциям. Вопросы применения катализаторов в синтезе фосфорно-органических сложных эфиров затрагиваются мало и разработка их имеет эмпирический характер.

В 1958 г. появились работы Раудсеппа и Пийроя [1, 2] о кинетике, катализе и механизме реакции хлорокиси фосфора с фенолом, в которых были получены данные о влиянии хлоридов некоторых металлов на выход сложного эфира при реакции фенола с хлорокисью фосфора при различных температурах и различной продолжительности взаимодействия взятых веществ.

Реакция этерификации фенолов была предметом исследования Крафта и Катышкиной [3, 4, 5, 6], которые изучали влияние строения фенолов и хлорангидридов кислот на скорость реакции, а также рассмотрели влияние на протекание реакции различных галогенидов металлов.

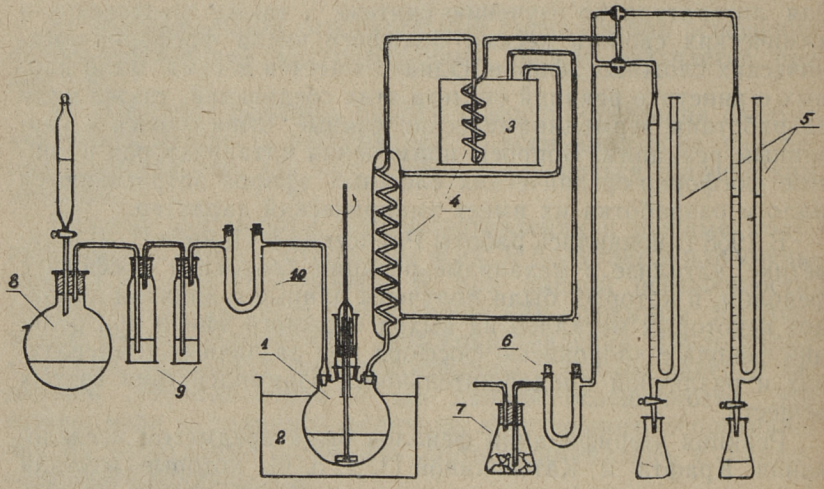
Хилл [7] изучала реакции между галогено-замещенными фенолами и некоторыми хлорангидридами кислот в присут-

ствии «кислот Льюиса», каталитическая активность которых соответствовала ряду $FeCl_3 > SbCl_5 > AlCl_3 > TiCl_4 > SnCl_4 > ZnCl_2$.

В рамках общего плана нашей работы по изучению катализа при реакциях этерификации, переэтерификации и поликонденсации сложных эфиров была подвергнута изучению кинетика реакций этерификации катализируемых более широким подбором соединений, а также действие влажности на активность катализаторов.

В настоящей работе изучена кинетика реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора, как в отсутствии катализаторов, так и в присутствии хлоридов различных металлов в качестве катализаторов.

Методика произведенных опытов основывалась на измерении объема хлористого водорода, выделившегося в определенные промежутки времени в процессе реакции. Реакция производилась в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колба помещалась в термостат, снабженный мешалкой, термометром и электронным реле; в термостате поддерживалась желаемая температура (110° и 100°) с точностью до $\pm$ 0,1° (см. фиг. 1).



Фиг. 1. Схема аппаратуры:

1. реакционная колба, 2. масляный термостат, 3. водяной термостат, 4. спиральные холодильники, 5. бюретка для измерения объема газа, 6. хлоркальциевая трубка, 7. колонка с едким натром, 8. колба для приготовления хлористого водорода, 9. скланки с серной кислотой, 10. хлоркальциевая трубка.

Обратный холодильник был присоединен к стеклянному змеевику, помещенному в охлаждающий термостат с постоянной температурой в 20°. Змеевик через боковые трубки был присоединен трехходовыми кранами к двум бюреткам, заполненным деканом.

Все части аппаратуры были соединены на шлифах или запаяны. В реакционную колбу для каждого опыта было налито 25 миллилитров хлорокиси фосфора, т. е. 41,8 *г* или 0,273 *г-моля*. При проведении каталитических реакций, за сутки до начала реакции к хлорокиси фосфора был прибавлен катализатор в виде хлоридов различных металлов в количестве 0,01 *г-эквивалента*. Хлорокись фосфора с прибавленным катализатором перемешивалась мешалкой с ртутным затвором в течение четырех часов. Перед началом реакции $POCl_3$ была насыщена сухим хлористым водородом. Из всех частей аппаратуры, которые приходили в соприкосновение с парами реагирующей системы, воздух был вытеснен и заменен *HCl*. После этого приступали к нагреванию системы. Нагревание продолжалось до достижения температуры опыта и затем некоторое время до достижения полного равновесия между жидкой и газообразной фазами. Затем был прибавлен фенол и производился отсчет времени и измерение объема выделяющегося *HCl*. Газообразная фаза всей системы имела в колбе и в прилегающих частях системы температуру опыта, в более отдаленных частях аппаратуры газообразная фаза охлаждалась до комнатной температуры. При этой температуре производились измерения тех изменений объема всей газообразной фазы, которые произошли в результате реакции этерификации. Изменение объема газа измерялось в двух параллельно соединенных бюретках, наполненных углеводородом — деканом, который постепенно вытеснялся из бюреток в процессе опыта. Изменение уровня декана в бюретках показывало увеличение объема газа, соответствующее объему выделившегося хлористого водорода в процессе опыта. Такой способ измерения возможен, так как в течение всего опыта давление в приборе оставалось точно постоянным. Выработанная методика оказалась очень чувствительной к небольшим изменениям температуры и давления в реакционном пространстве и к другим условиям реакции.

Для реакции была использована хлорокись фосфора *хч* «Reanal». Хлорокись фосфора была подвергнута двухкратной перегонке в небольшой колонке. Полученный продукт имел температуру кипения 106,5° при 760 *мм рт. ст.*

Примененный в реакции фенол *ч* был перегнан при давлении в 20 *мм* при температуре 86°.

Использованные *NaCl* и *KCl* были взяты *хч*, *RbCl ч* и *CsCl чда*. Все они подвергались обезвоживанию в вакууме над P_2O_5 [8].

LiCl, продукт *ч*, был перекристаллизован из воды и высушен при температуре 150°.

$CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ были взяты *хч* продукты. $CaCl_2$ *и* $SrCl_2$ обезвоживались при 200—205°, а $BaCl_2$ при 100—105°.

$AlCl_3$ был взят *хч*.

В большинстве опытов фенол был взят для реакции в количестве примерно одной десятой молекулярной доли от хлорокиси фосфора. Такое соотношение реагирующих веществ позволило считать, что скорости реакции будут удовлетворять кинетическому уравнению первого порядка. Рассчитанные согласно этому уравнению для различных моментов реакции константы скорости реакции сохраняют удовлетворительное постоянство, чем подтверждается высказанное выше предположение.

Расчет констант скорости реакции производился по известному уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

где k — константа скорости;
t — время от начала до данного момента реакции в минутах;
a — начальная концентрация фенола;
x — изменение концентрации фенола в течение времени t;
$a-x$ — концентрация фенола по истечении времени t.

Изменение концентрации фенола в наших расчетах выражалось через миллилитры *HCl*, выделившиеся от начала реакции до данного момента, что соответствует x. Начальной концентрации a соответствует объем *HCl*, выделившийся при полном прореагировании фенола.

Расчет общего объема V хлористого водорода, который мог выделиться при полном прореагировании фенола, производился по формуле

$$V = \frac{g \cdot T \cdot R}{M \cdot p} \text{ мл, где}$$

g — навеска фенола в граммах;

T — абсолютная температура газа в бюретке;

R — газовая константа $6{,}236 \cdot 10^4$ $\frac{мм\ рт.\ ст.\ см^3}{град \cdot г\text{-}мол}$;

M — молекулярный вес фенола;

p — давление воздуха в *мм рт. ст.*

По литературным данным [9, 10, 11] в условиях проведения наших кинетических опытов, подавляющая часть фенола образует монофенилдихлорфосфат, только небольшая часть фенола образует также в последующих реакциях дифенилмонохлорфосфат и трифенилфосфат.

В наших кинетических опытах учитывается только первичная реакция

$$C_6H_5OH + POCl_3 \rightleftarrows C_6H_5OPOCl_2 + HCl.$$

Ввиду большого избытка взятой хлорокиси фосфора указанные последующие реакции несущественно отражаются на расчете констант скорости нашей реакции, применяя кинетическое уравнение первого порядка.

Приводим константы скорости, рассчитанные по данным, полученным из отдельных опытов.

Таблица 1

Константы скорости реакции без катализатора
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 11,1
Температура опыта 110°

	t	x	$a - x$	$100\ k$
0	0	0	598,0	—
1	40	23,3	574,7	0,101
2	80	51,1	546,9	0,109
3	120	66,4	531,6	0,098
4	160	85,4	512,6	0,095
5	200	103,2	494,8	0,094
6	240	121,3	476,7	0,094
7	280	144,4	453,6	0,099
8	320	163,8	434,2	0,100

Среднее $100\ k = 0{,}099$

Таблица 2

Константы скорости реакции без катализатора
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 9,85
Температура опыта 115°

	t	x	$a-x$	100 k
0	0	0	669,0	—
1	40	43,0	626,0	0,167
2	80	68,2	600,8	0,135
3	120	87,2	581,8	0,115
4	160	111,9	557,1	0,115
5	200	139,5	529,5	0,116
6	240	168,6	500,4	0,121
7	280	200,5	468,5	0,126
8	320	233,8	435,2	0,134
9	360	266,8	402,2	0,141
10	400	295,6	373,4	0,146

Среднее 100 $k = 0{,}132$

В таблицах 3—10 даны константы скорости реакций хлорокиси фосфора с фенолом, проведенных в присутствии хлоридов металлов при температуре 110°.

Таблица 3

Константы скорости реакции с катализатором *LiCl*
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 11,8

	t	x	$a-x$	100 k
0	0	0	558,0	—
1	20	223,5	334,5	2,55
2	40	363,9	194,1	2,64
3	60	441,6	116,4	2,61
4	80	477,7	80,3	2,42
5	100	492,0	66,0	2,14
6	120	496,3	61,7	1,83

Среднее 100 $k = 2{,}37$

Таблица 4

Константы скорости реакции с катализатором *NaCl*
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 11,7

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	563,0	—
1	40	50,0	513,0	0,230
2	80	91,7	471,3	0,224
3	120	129,2	433,8	0,217
4	160	163,7	399,3	0,215
5	200	188,3	374,7	0,203
6	240	215,3	347,7	0,200
7	280	236,9	326,1	0,195

Среднее 100 $k = 0{,}212$

Таблица 5

Константы скорости реакции с катализатором *KCl*
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 9,6

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	691,0	—
1	20	88,2	602,2	0,690
2	40	167,1	523,9	0,690
3	60	234,0	457,0	0,690
4	80	287,0	404,0	0,667
5	100	331,7	359,3	0,654
6	120	369,2	321,8	0,636
7	140	399,3	291,7	0,614
8	160	419,5	271,5	0,583
9	180	443,2	247,8	0,568
10	200	461,4	229,6	0,548
11	220	473,6	217,4	0,526
12	240	487,8	203,2	0,510

Среднее 100 $k = 0{,}615$

Таблица 6

Константы скорости реакции с катализатором *RbCl*
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 12,2

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	537,0	—
1	20	230,8	306,2	2,81
2	40	365,7	171,3	2,85
3	60	433,2	103,8	2,73
4	80	463,3	73,7	2,48
5	100	474,1	62,9	2,14
6	120	476,3	60,7	1,81

Среднее 100 $k = 2{,}47$

Таблица 7

Константы скорости реакции с катализатором *CsCl*
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 12,2

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	549,0	—
1	20	80,0	469,0	0,781
2	40	150,6	398,4	0,799
3	60	208,8	340,2	0,798
4	80	255,2	293,8	0,779
5	100	292,7	256,3	0,761
6	120	325,7	223,3	0,749
7	140	350,5	198,5	0,726
8	160	372,3	176,7	0,707
9	180	390,0	159,0	0,687
10	200	405,0	144,0	0,668
11	220	416,1	132,9	0,643
12	240	421,1	127,9	0,606

Среднее 100 $k = 0{,}725$

Таблица 8

Консанты скорости реакции с катализатором $CaCl_2$
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 15,1

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	429,0	—
1	20	83,8	345,2	1,09
2	40	156,9	272,1	1,14
3	60	214,1	214,9	1,15
4	80	251,3	177,7	1,10
5	100	281,8	147,2	1,07
6	120	306,3	122,7	1,04
7	140	319,8	109,2	0,98
8	160	330,3	98,7	0,92

Среднее 100 $k = 1,06$

Таблица 9

Константы скорости реакции с катализатором $SrCl_2$
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 10,2

	t	x	$a - x$	100 k
0	0	0	665,0	—
1	20	226,5	438,5	2,08
2	40	383,2	281,8	2,14
3	60	474,1	190,9	2,08
4	80	527,8	137,2	1,97
5	100	558,9	106,1	1,84
6	120	576,9	88,1	1,68

Среднее 100 $k = 1,97$

Таблица 10

Константы скорости реакции с катализатором $BaCl_2$
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 11,6

	t	x	$a-x$	100 k
0	0	0	570,0	—
1	20	35,0	535,0	0,322
2	40	67,6	502,4	0,316
3	60	99,0	471,0	0,318
4	80	126,9	443,1	0,316
5	100	148,3	421,7	0,302
6	120	174,9	395,1	0,305
7	140	194,5	375,5	0,298

Среднее 100 $k = 0{,}311$

Таблица 11

Константы скорости реакции с катализатором $SrCl_2$
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 18
Температура опыта 100°

	t	x	$a-x$	100 k
0	0	0	372,0	—
1	20	98,7	273,3	1,54
2	40	160,2	211,8	1,40
3	60	209,7	162,3	1,38
4	80	243,2	128,8	1,32
5	100	265,4	106,6	1,25
6	120	275,6	96,4	1,12

Среднее 100 $k = 1{,}35$

Близкие к приведенным в таблицах константы скорости наблюдались также при проведении в одинаковых условиях ряда параллельных опытов.

Таблица 12

Сводка констант скорости, полученных для реакций без катализатора и в присутствии хлоридов металлов при температуре 110°

Катализатор	Средняя константа скорости, в $мин^{-1}$
без катализатора	$0{,}105 \cdot 10^{-2}$
$LiCl$	$2{,}38 \cdot 10^{-2}$
$NaCl$	$0{,}21 \cdot 10^{-2}$
KCl	$0{,}61 \cdot 10^{-2}$
$RbCl$	$2{,}23 \cdot 10^{-2}$
$CsCl$	$0{,}76 \cdot 10^{-2}$
$CaCl_2$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$
$SrCl_2$	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$
$BaCl_2$	$0{,}31 \cdot 10^{-2}$

Был проведён также опыт в присутствии $AlCl_3$. При температуре 110° реакция протекала бурно и в две минуты реагирующая система пришла к равновесию.

В некоторых опытах фенол и хлорокись фосфора были взяты в соотношении близком к 1 : 2. Константы скорости для одного из таких опытов, проведенного при 110° в присутствии $RbCl$, рассчитанные по кинетическому уравнению второго порядка, приведены в следующей таблице:

Таблица 13

Константы скорости реакции с катализатором $RbCl$
Молярное отношение фенола и хлорокиси фосфора 1 : 1,8

	t	x моль/л	$b - x$ моль/л	$a - x$ моль/л	1000 k_{II}
0	0	0	7,12	3,97	—
1	20	0,452	6,668	3,518	0,877
2	40	0,833	6,287	3,137	0,876
3	60	1,148	5,972	2,822	0,876
4	80	1,408	5,712	2,562	0,867
5	100	1,623	5,497	2,347	0,839
6	120	1,800	5,320	2,170	0,827
7	140	1,955	5,165	2,015	0,808
8	160	2,085	5,035	1,885	0,789
9	180	2,190	4,930	1,780	0,767
10	200	2,290	4,830	1,680	0,748

Среднее 1000 $k_{II} = 0{,}827$

Таблица 14

	t	x	$a-x$	100 k	$R-x$	$100(k_1+k_2)$
0	0	0	538,0	—	469,2	—
1	20	277,5	260,5	3,63	191,7	4,47
2	40	391,7	146,3	3,25	77,5	4,50
3	60	446,4	91,6	2,95	22,8	5,03
4	80	458,5	79,5	2,39	10,7	4,72
5	100	465,5	72,5	2,01	3,7	4,83
6	120	469,2	68,8	1,71	0	—

Среднее $100(k_1+k_2)=4{,}71$

Расчет константы скорости для данной реакции производился по уравнению

$$k_{II}=\frac{1}{t(b-a)}\ ln\ \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

где a — исходная концентрация фенола;
b — исходная концентрация хлорокиси фосфора.

Как видно из таблицы, константы скорости, рассчитанные по приведенному уравнению, удовлетворительно сохраняют постоянство и поэтому можно считать, что изученная нами реакция следует кинетическому уравнению второго порядка.

Анализ значений констант скорости, полученных по мере продвижения реакции, во всех случаях показывает их уменьшение по сравнению с величинами, полученными в начале реакции. Это связано с существованием обратной реакции сольволиза сложного эфира. Нами рассчитаны константы скорости для прямой и обратной реакции, в случае протекания обеих реакций по уравнению I порядка. Расчет производился по уравнению

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_2(b+x),\ \text{откуда}$$

$$\frac{dx}{dt}=-(k_1+k_2)\left[x-\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2}\right],$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции;
k_2 — константа скорости обратной реакции;
a — исходная концентрация фенола;
b — исходная концентрация сложного эфира.

Обозначим $\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2}$ через R.

R — это значение x, когда $t = \infty$, тогда $\frac{dx}{dt} = 0$, т. е. имеется состояние равновесия.

$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)(x - R)$, что дает после интегрирования

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{R}{R - x}.$$

В момент начала реакции $b = 0$ и $R = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}$. При равновесии $x = R$ и из уравнения $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$ получается константа равновесия $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + R}{a - R}$, откуда $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty}$, где x_∞ — изменение концентрации реагирующих веществ при достижении равновесия.

В качестве примера приведем расчет для констант скорости прямой и обратной реакции и константы равновесия одного из проведенных опытов.

Исходные данные:

$a = 538$ *мл* — соответствующие исходной концентрации фенола;

$b = 0$ — исходная концентрация сложного эфира;

$x_\infty = 469{,}2$ *мл* — соответствующие равновесной концентрации сложного эфира.

Все концентрации заменены миллилитрами выделившегося *HCl*.

Если $b = 0$, тогда

$$K = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{469{,}2}{538{,}0 - 469{,}2} = \frac{469{,}2}{68{,}8} = 6{,}82.$$

Дальше рассчитываем по уравнениям:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad \text{и} \quad k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{R}{R - x}.$$

Для этого необходимо иметь значение R.

Так как $b = 0$, то

$$R = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2}.$$

Развивая дальше получаем

$$R = \frac{a \frac{k_1}{k_2}}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{aK}{K + 1}.$$

Отсюда

$$R = \frac{538 \cdot 6{,}82}{1 + 6{,}82} = 469{,}2.$$

В таблице 14 приведены кинетические данные по рассморенному опыту.

Из таблицы видно, что значения k уменьшаются, значения $k_1 + k_2$ сохраняют удовлетворительное постоянство.

Для k_1 и k_2 в отдельности получаем следующие значения:

$$\begin{cases} \frac{k_1}{k_2} = K = 6{,}82, \\ k_1 + k_2 = 4{,}71. \end{cases}$$

Отсюда $k_1 = 4{,}11$ и $k_2 = 0{,}60$.

Рассчитанное значение k_1 близко к значению, полученному в начале опыта, когда реакция практически идет только в прямом направлении.

Без катализаторов реакция между фенолом и хлорокисью фосфора была проведена при температуре 110° и 115°. Для целого ряда параллельных опытов были получены следующие значения констант скорости реакции: для 110° $k = 0{,}098 \cdot 10^{-2}$ *мин*$^{-1}$, для 115° $k = 0{,}148 \cdot 10^{-2}$ *мин*$^{-1}$.

Из полученных для двух температур значений констант скорости была вычислена энергия активации $E = 24{,}35$ *ккал* · · *моль*$^{-1}$ и температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2{,}26$ для реакции, проведенной без катализатора. Также была расчитана для реакции в присутствии $SrCl_2$ энергия активации $E = 10{,}45$ *ккал* · *моль*$^{-1}$ и $\gamma = 1{,}45$.

Кинетика реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора была изучена также в присутствии в качестве катализаторов хлоридов металлов первой и второй группы периодической системы. Из ряда параллельно проведенных опытов были получены средние константы скорости реакции.

Как видно из таблицы 12, из хлоридов металлов первой группы наибольшее каталитическое действие оказывает хлористый литий. По каталитической активности хлориды первой группы располагаются в следующей последовательности: $LiCl > RbCl > CsCl > KCl > NaCl$.

Кинетические опыты, проведенные в присутствии хлоридов металлов II группы периодической системы, также показывают различие каталитической активности хлоридов отдельных металлов этой группы.

По таблице 12 хлориды металлов II группы согласно их каталитической активности располагаются в следующей последовательности: $SrCl_2 > CaCl_2 > BaCl_2$.

Каталитическая активность хлоридов металлов связана с их взаимодействием с растворителем, в данном случае с хлорокисью фосфора. В настоящее время отсутствуют количественные данные по определению растворимости хлоридов металлов первой и второй группы в хлорокиси фосфора, но что такая растворимость, правда, в небольшом размере, существует, доказывают опыты по определению электропроводности растворов указанных хлоридов в хлорокиси фосфора [12, 13], а также результаты настоящей работы по определению каталитической активности хлоридов металлов. Этим же доказывается электролитическая диссоциация хлоридов металлов на ионы металлов и ионы хлора. Надо предположить, что реакция сольватации ионов металлов в хлорокиси фосфора происходит по аналогичному механизму, как это имеет место при их гидратации. Связь ионов металлов в обоих случаях устанавливается, вероятнее всего, с атомом кислорода молекулы растворителя, т. к. ввиду полярности двойной связи фосфора и кислорода происходит сдвиг электронов, связывающих ионы металлов с кислородом.

Хлорокись фосфора в наших опытах играла роль растворителя, т. к. в реагирующей системе она содержалась в большом избытке по сравнению с фенолом и прибавленными в качестве катализаторов хлоридами металлов.

Хлорокись фосфора в качестве растворителя только в последние годы подвергалась более подробному изучению. Некоторые данные о $POCl_3$ как растворителе были получены уже Вальденом [14, 15].

В последнее время большое число работ, посвященных этому вопросу, было опубликовано Гутманом и его сотрудниками.

Для характеристики $POCl_3$ как растворителя имеет важное значение величина удельной электропроводности, которая по данным Гутмана для особо тщательно высушенной хлорокиси фосфора $2 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$. Величина удельной электропроводимости этого растворителя указывает на то, что степень собственной ионизации его близка к степени ионизации воды. Данные, полученные при изучении электропроводности растворов солей в $POCl_3$, свидетельствуют о том, что последняя является хорошим ионизирующим растворителем для многих соединений.

Механизм каталитических реакций с участием ионов металлов, в случае, если один из участников реакции является растворителем, предусматривает сольватацию этих ионов.

Гутман [16] дает для собственной диссоциации $POCl_3$ следующее уравнение

$$POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + Cl^- \quad \text{или}$$
$$2\,POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + POCl_4^-$$

или в общем виде $nPOCl_3 \rightleftarrows (POCl_2^+)$ солв. $+ (Cl^-)$ солв.

Для хлорокиси фосфора основным процессом является переход ионов хлора и соответственно терминологии Гутмана и Линдквиста [17] можно в этом случае говорить о хлоридотропии.

По Бренстеду кислота — это донор протонов, а основание акцептор протонов. В случае перехода отрицательно заряженных ионов, как например, в случае ионов хлора, донорные и акцепторные функции принимают обратное значение. В хлорокиси фосфора кислота — это акцептор ионов хлора и основание донор ионов хлора [17]. Сама молекула растворителя имеет амфотерные свойства, т. к. она в одинаковой мере способна отдавать ионы хлора (основная функция) как и принимать ионы хлора (кислотная функция). В случае собственной диссоциации хлорокиси фосфора мы имеем:

$$POCl_3 + POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + POCl_4^-$$

основание 2 кислота 1 кислота 2 основание 1.

Хлориды, способные выделять ионы хлора в раствор хлорокиси фосфора, представляют собой вещества с функцией основания в этом растворителе, т. к. они увеличивают концентрацию анионов растворителя. Такими основаниями в хлорокиси фосфора являются слаборастворимые хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также $ZnCl_2$ и несколько более растворимые хлориды, как например хлорид тетраалкиламмония. Диссоциация хлористого натрия в хлорокиси фосфора протекает по следующему уравнению (18)

$$NaCl + POCl_3 = Na^+ + POCl_4^- .$$

Другая группа соединений, растворимых в хлорокиси фосфора, дает раствору кислый характер, т. к. при их электролитической диссоциации увеличивается концентрация катионов растворителя. К таким соединениям относятся, например, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$ и др. Диссоциация $AlCl_3$ в хлорокиси фосфора протекает по следующей схеме [18]:

$$AlCl_3 + POCl_3 = POCl_2^+ + AlCl_4^- .$$

Хлористый алюминий, растворенный в хлорокиси фосфора, также как в водных растворах, имеет амфотерный характер. Диссоциация $AlCl_3$ может протекать, правда, в меньшем размере, также по следующей схеме:

$$AlCl_3 + POCl_3 = AlCl_2^+ + POCl_4^-.$$

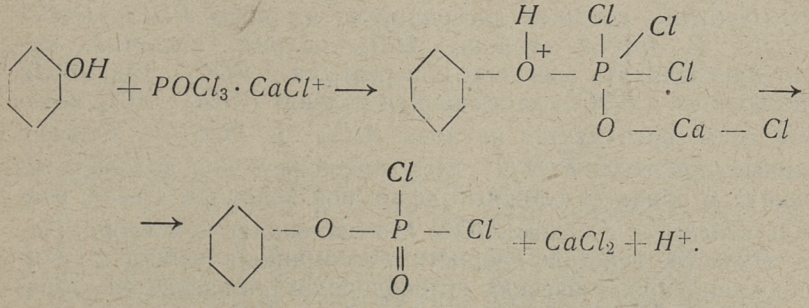
Доказательством того, что вещества с кислотными и основными функциями действительно диссоциируют с выделением приведенных выше катионов и анионов, является их способность реагировать в $POCl_3$ соответственно с веществами основного или кислотного характера в реакциях нейтрализации с образованием комплексных соединений. Такая диссоциация веществ с кислотными и основными функциями подтверждается также их поведением при электролизе [19, 20].

Для выяснения механизма реакций между хлорокисью фосфора и фенолом, протекающих в присутствии хлоридов металлов в качестве катализаторов, были приняты во внимание результаты изучения хлорокиси фосфора, как апротонного растворителя и кислотно-основные равновесия, возникающие в ней как растворителе. При решении вопроса о каталитических реакциях учитывались также электронные структуры молекул хлорокиси фосфора, фенола и ионов металлов.

Использованные в нашей работе хлориды: $LiCl$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ согласно теории сольвосистем в хлорокиси фосфора являются соединениями с основным характером. Примененный также хлористый алюминий имеет более выраженный кислотный характер.

Рассмотрим вероятный механизм реакции в присутствии хлоридов с основным характером, как например, в случае прибавления $LiCl$, $CaCl_2$ и др. Так, $CaCl_2$ диссоциирует в хлорокиси фосфора по следующей схеме: $CaCl_2 \rightarrow CaCl^+ + Cl^-$. Образовавшиеся ионы сольватируются хлорокисью фосфора и дают: $CaCl^+ + Cl^- + 2\,POCl_3 \rightarrow POCl_4^- + POCl_3 \cdot CaCl^+$.

Положительный ион реагирует с фенолом

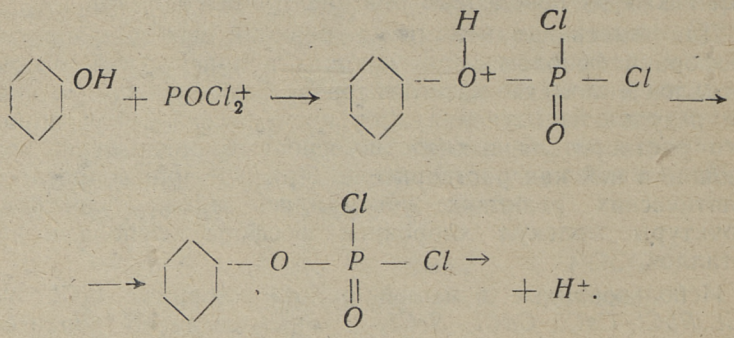


$$H^+ + POCl_4^- \rightarrow POCl_3 + HCl.$$

Что касается растворенного $AlCl_3$, то в случае кислотного характера этого хлорида, реакция вероятно протекает по схеме, при которой предполагается, что сначала образуется комплексное соединение $POCl_3 \cdot AlCl_3$, которое диссоциирует по схеме:

$$POCl_3 \cdot AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^- + POCl_2^+ .$$

Образовавшийся положительный ион реагирует с фенолом



$$H^+ + AlCl_4^- \rightarrow HCl + AlCl_3.$$

Как было упомянуто выше, $AlCl_3$ может одновременно реагировать по основной схеме, аналогично приведенной схеме реакции в присутствии $CaCl_2$.

Приведенные схемы включают представление о переходе электронов согласно теории Льюиса [21]. Так, хлориды металлов I и II группы периодической системы являются основаниями, т. к. они, теряя электроны присоединяются к $POCl_3$, в данном случае как в кислоте, образуя, например, комплекс $POCl_3 \cdot CaCl_2$, который диссоциирует на ионы $POCl_3 \cdot CaCl^+$ и Cl^-. С другой стороны $AlCl_3$, являясь кислотой, может присоединить электрон при реакции с $POCl_3$. Так, $AlCl_3$, растворяясь в $POCl_3$, дает сначала сольват $POCl_3 \cdot AlCl_3$, который легко распадается на ионы $AlCl_4^-$ и $POCl_2^+$. Образованный при этом $POCl_2^+$ легко вытесняет ион водорода из фенола и образует сложный эфир, ион водорода в свою очередь реагирует с ионом $AlCl_4^-$ и освобождает ион хлора. Каталитическое действие хлористого алюминия в реакциях алкилирования ароматических углеводородов объясняется образованием положительного иона карбония [22], что аналогично приведенному выше механизму реакции.

Выводы

1. Разработана методика кинетических опытов для реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора.

2. Измерены константы скорости реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора без участия катализаторов и в присутствии хлоридов различных металлов в качестве катализаторов.

3. Выяснено, что $LiCl$, $RbCl$ и $SrCl_2$ оказывают наиболее сильное каталитическое действие.

4. Реакция этерификации между фенолом и хлорокисью фосфора следует кинетическому уравнению II порядка.

5. Примененные в качестве катализаторов реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора хлориды металлов I группы располагаются по их каталитической активности в следующей последовательности: $LiCl > RbCl > CsCl > KCl > NaCl$. Установлена следующая последовательность каталитической активности для хлоридов металлов II группы: $SrCl_2 > CaCl_2 > BaCl_2$.

6. Рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора.

7. Рассчитана константа равновесия этой реакции для температуры 110°.

8. Рассчитаны энергии активации для некаталитической реакции и для реакции, проходящей в присутствии катализатора $SrCl_2$.

9. Выдвинуто предположение о механизме изученных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 97, 166 (1958).
2. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 97, 183 (1958).
3. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина. ДАН СССР, **86**, 725 (1952).
4. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина. ЖОХ, **29**, 59 (1959).
5. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина. ДАН СССР, **109**, 312 (1956).
6. В. В. Катышкина, М. Я. Крафт. ЖОХ, **26**, 3060 (1956).
7. M. E. Hill. J. Am. Chem. Soc., **76**. 2329 (1954).

8. G. Heymer, A. Schneider. Z. anorg. Chem. **302**, 306 (1960).
9. J. M. A. Hoflake. Rec. trav. chim. 1961, XXXVI, 3e serie, T VI.
10. G. Jacobsen. Ber. 8, 1519 (1875).
11. M. Rapp. Ann. **224**, 157 (1884).
12. V. Gutmann, M. Baaz. Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
13. V. Gutmann. Mh. Chem. **83**, 279 (1952).
14. P. Walden. Z. physik. Chem. **65**, 271 (1909).
15. P. Walden. Z. anorg. Chem. **68**, 307 (1911).
16. V. Gutmann. Quart. Revs. Vol. X, Nr. 4, 451 (1956).
17. V. Gutmann, I. Lindqvist. Z. physik. Chem, **203**, 250 (1954).
18. V. Gutmann. Österr. Chem. Ztg. **56**, 126 (1955).
19. V. Gutmann. Angew. Chem. **66**, 759 (1954).
20. V. Gutmann, Österr. Chem, Ztg. **55**, 255 (1954).
21. В. Людер, С. Цуффанти. Электронная теория кислот и оснований. Издатинлит, 1950.
22. О. А. Реутов. Теоретические проблемы органической химии, 1956, стр. 355.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. О молекулярных соединениях щавелевой кислоты с некоторыми фенолами 3
2. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. О молекулярных комплексах некоторых фенолов (Сообщение III) 15
3. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. О молекулярных комплексах некоторых фенолов (Сообщение IV) 21
4. Л. И. Мэлдер. Определние изомерных крезолов и нафтолов в их смесях. 29
5. Э. Т. Липпмаа. Количественное определение фенольных гидроксильных групп по инфракрасным спектрам 35
6. Э. Т. Липпмаа, М. О. Алев. Влияние растворителя на инфракрасный спектр гидроксильных соединений 43
7. Э. Т. Липпмаа. Конструкция электромагнита для ЯМР-спектрометра высокой разрешающей силы 51
8. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Сравнение спиновых стабилизаторов магнитного поля ЯМР-спектрометров высокой разрешающей силы 59
9. Э. Т. Липпмаа. Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокой разрешающей силы со спиновой стабилизацией . . . 65
10. Э. Т. Липпмаа. О магнитных свойствах материалов, применяемых в ЯМР-спектрометрии 79
11. Э. Т. Липпмаа, А. Ю. Сюгис. Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокой разрешающей силы с электромагнитом 83
12. Э. Т. Липпмаа. Изготовление углеводородных газов для калибровки хроматографических колонн 101
13. Э. Т. Липпмаа. Универсальный лабораторный газовый хроматограф 109
14. А. Ю. Сюгис, Э. Т. Липпмаа. Электронная схема универсального лабораторного хроматографа 117
15. П. О. Луйга, Э. Т. Липпмаа. Препаративный газовый хроматограф 121
16. А. Ю. Сюгис. Усовершенствованные лабораторные источники питания 129
17. А. Ю. Сюгис. Высокоомный ламповый вольтметр для измерений под напряжением 135
18. А. Ю. Сюгис. Лабораторный осциллоскоп с частотой среза 60 *Мгц* 139
19. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. О новых типах поликристаллических фотосопротивлений из серного кадмия 143
20. Ю. А. Варвас, В. Р. Хейнрихсен, П. Л. Кукк. Некоторые вопросы практического применения фотосопротивлений . . 155
21. Л. Л. Шмидт, Э. А. Талтс, Э. Э. Иоханнес. Изучение кинетики и катализа реакции этерификации фенола хлорокисью фосфора 163

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
VIII

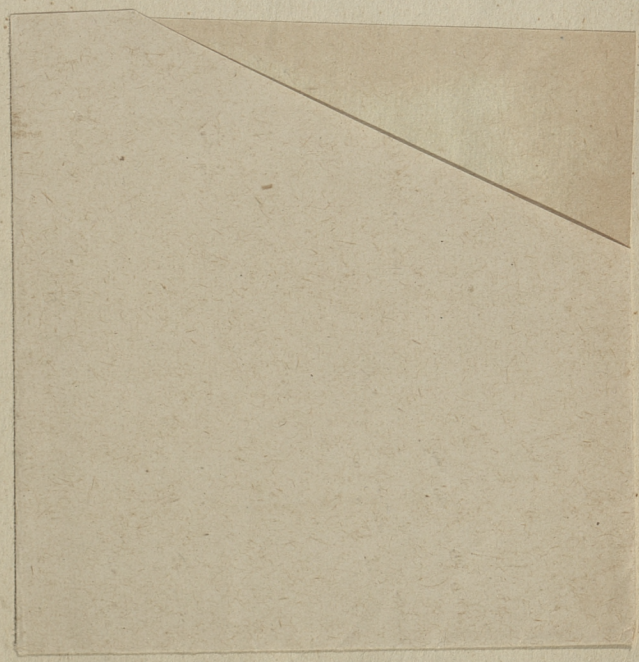
Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 3 IV 1962. Подписано к печати 23 VIII 1962. Бумага 60×90$^{1}/_{16}$. Печатных листов 11,5. Учетно-издательских листов 9,25. Тираж 600 экз. МВ-06761.
Заказ № 3394.
Типография им. Х. Хейдеманна
Тарту, ул. Юликооли 17/19.

Цена 65 коп.



Цена 65 коп.